



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

Complexos de Cobre(II) e Oxovanádio(IV) com Bases de Schiff Quirais:
Preparação, Caracterização e Alguns Ensaios Catalíticos

Sandra Romera*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Química.

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

*Bolsista CNPq

São Carlos-SP

2007

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

R763cc

Romera, Sandra.

Complexos de cobre(II) e oxovanádio(IV) com bases de Schiff Quirais: preparação, caracterização e alguns ensaios catalíticos / Sandra Romera. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 126 f.

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

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

CDD: 546.3 (20^a)

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

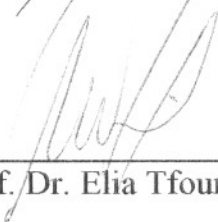
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Sandra Romera** realizado em 11 de setembro de 2007:*



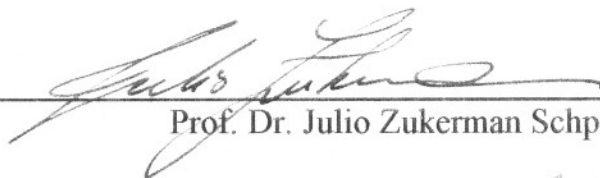
Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



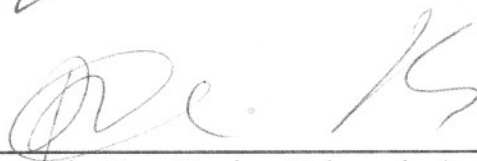
Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira



Prof. Dr. Elia Tfouni



Prof. Dr. Julio Zukerman Schpector



Profa. Dra. Regina Helena de A. Santos

Dedico este trabalho ao meu pai Osaldo Romera (in memoriam)

Por não ter desistido de lutar e seguiu até sua passagem

Acreditando na ciência na busca de sua cura.

À minha mãe Cleria e ao meu irmão Osvaldo pelo amor, compreensão e dedicação.

"É melhor tentar e falhar que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o
final. Eu prefiro na chuva caminhar que em dias tristes me esconder.

Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver."

Martin Luther King

Cris – Obrigada por me fazer feliz.

“Every man is one star”

Ior Bock

Agradeco

A Deus e a São Miguel Arcanjo;

Ao Prof. Dockal, pela formação profissional e moral. Pela amizade e companheirismo sempre;

Às leais companheiras Mirian P. dos Santos e Márcia R. Cordeiro pelos momentos de descontração;

À Grande Família, Lerosa, Sr. e Sra Souza Castro, Sr. e Sra Smello e Sr e Sra Zaia e Sr. e Sra Bonci-Dezena;

Aos amigos do LSICC – Ana Carla, Camila I, Camila II, Camila III, Dani, Edna, Fernandinha, Pedro, Priscila, Jóia e Márcia;

À Prof^a Dra. Wânia C. Moreira pelos ensinamentos que foram a base para minha formação como educadora;

À Luciana Vizzotto do laboratório de RMN;

Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro e Luis A. Ramos do lab. de eletroquímica do IQSC-USP;

À Prof^a Dra. Carla S. Cavalheiro do IQSC-USP pela disponibilidade dos equipamentos de IV e UV-vis;

Ao Grupo de Cristalografia do IQSC-USP, especialmente à Prof^a Dra. Regina H. A. Santos;

Ao Programa de Pós- Graduação em Química da UFSCar;

Às secretárias: Luciane, Ariane e Cristina;

A todos os técnicos, em especial a Dorai;

Ao CNPQ pelo suporte financeiro;

E a todos aqueles que participaram direta e indiretamente nesta pesquisa.

Lista de abreviaturas

UV	Ultravioleta
FDA	Food Drugs Administration
RMN	Ressônancia Magnética Nuclear
IV	Infravermelho
UV-vis	Ultravioleta-visível
cis-dac	<i>cis</i> -1,2-diaminocicloexano
trans-dac	<i>trans</i> -(±)-1,2-diaminocicloexano
salcn	<i>N, N'</i> -bis-(salicideno)-1,2-cicloexadiazina
3-MeO(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(3-metoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
3-EtO(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(3-etoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
5-Br(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(5-bromoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
5-Cl(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(5-cloroetoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
3,5-Br(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-bromoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
3,5-Cl(salcn)	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-cloroetoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazina
[VO(salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(salicideno)-1,2-cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(3-MeO-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3-metoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(3-EtO-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3-etoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(5-Br-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(5-bromoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(5-Cl-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(5-cloroetoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(3,5-Br-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-bromoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[VO(3,5-Cl-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-cloroetoxisalicideno)-1,2- cicloexadiazinato)oxovanádio(IV)
[Cu(salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(salicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(3-MeO-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3-metoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(3-EtO-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3-etoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(5-Br-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(5-bromoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(5-Cl-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(5-cloroetoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(3,5-Br-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-bromoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)
[Cu(3,5-Cl-salcn)]	<i>N, N'</i> -bis-(3,5-cloroetoxisalicideno)-1,2-cicloexadiazinato)cobre(II)

Lista de Figuras

FIGURA	Página
FIGURA 2.1.1: Hugo Schiff	01
FIGURA 2.1.2: Diferentes ligantes bases de Schiff (1-bidentado, 2-tetradentado, 3- tridentado)	02
FIGURA 2.2.1: 4'- <i>n</i> -deciloxibenzilideno-4-amino-2-metilbutilacinamato (DOBAMBC), utilizada para uma possível utilização como cristal líquido ferroelétrico	03
FIGURA 2.2.2: Equilíbrio ceto-enólico da N,N-bis(salicilideno)-1,2-diaminociclohexano	03
FIGURA 3.1.1: Síntese do complexo salen básico. (1- salicilaldeído, 2- etilenodiamina, 3- ligante N,N'-etilenobis(salicilidenoimina) 4- Complexo metálico	04
FIGURA 3.1.2 Diversas aproximações de um substrato no complexo salen	05
FIGURA 3.1.3: Complexo de Mn-salen utilizado para investigar a influência dos substituintes	06
FIGURA 3.2.1: Complexo de Cu(II)-salen utilizado em pesquisas com DNA	07
FIGURA 3.3.1: Estrutura química do 1- BMOV e 2- VO(acac) ₂	08
FIGURA 3.3.2: Complexo oxovanádio(IV)-salen utilizado como sensores em eletrodos	08
FIGURA 3.4.1: Gráfico da evolução do licenciamento de enantiômeros de 1989 a 2000	10
FIGURA 3.4.2: Sulfóxidação do metilfenilsulfeto	11
FIGURA 3.4.3: Ciclo catalítico de transferência de oxigênio catalisado por hemeperoxidases (P= protonporfirina IX)	13
FIGURA 3.4.1: Complexo quiral Mn-salen	14
FIGURA 3.4.2: Ligantes base de Schiff	16
FIGURA 3.4.3: Mecanismo de reação de sulfoxidação utilizando oxo-Cr(V)salen	17
FIGURA 3.4.4: Mecanismo de reação de sulfonação utilizando oxo-Cr(V)salen	18
FIGURA 3.4.5: 1-metilfenilsulfeto 2-N,N'-etilenobis(salicilidenoiminato)Cu(II)	19
FIGURA 3.5.1: Estrutura química do omeprazol	20
FIGURA 3.5.2: Estrutura química do Sulmazole cardiotônico	21
FIGURA 3.5.3: Estrutura química do sulfóxido S-allyl cisteína	21
FIGURA 4.1: Estrutura química dos ligantes utilizados na pesquisa	22
FIGURA 5.3.1: Esquema representativo da separação <i>cis-trans</i> DAC	24
FIGURA 5.4.1: Mecanismo geral da reação de obtenção da base de Schiff	26
FIGURA 5.4.2: Esquema representativo da reação de obtenção dos ligantes	27
FIGURA 6.1.1: Estruturas dos complexos de Ni. 1-[Ni(<i>cis</i> -1,2-diaminocicloexano) ₂]Cl ₂ e 2-[Ni(<i>trans</i> -1,2-diaminocicloexano) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	35
FIGURA 6.1.2: Comparação dos espectros de infravermelho dos compostos de níquel:(a) espectros de IV dos compostos obtidos na literatura ⁹¹ ; (b) espectros de IV dos compostos sintetizados: Ni- <i>cis</i> -dac e Ni- <i>trans</i> -dac	36
FIGURA 6.1.3: Espectros de IV dos complexos: [Ni(<i>trans</i> -1,2-diaminocicloexano) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ (vermelho) e [Ni(<i>cis</i> -1,2-	37

diaminocicloexano)₂]Cl₂ (azul)

FIGURA 6.2.1: Espectros de IV do sulfato <i>cis</i> -dac.	38
FIGURA 6.5.1: Espectros de IV: Subproduto da reação e amostra comercial de NaSO ₄	41
FIGURA 6.6.1.1: Espectro vibracional para o <i>trans</i> -salcn na região de 4000 a 350 cm ⁻¹ , em pastilhas de KBr	45
FIGURA 6.6.1.2: Estrutura de ressonância da formação da ligação intramolecular do hidrogênio	45
FIGURA 6.6.1.3: Espectro vibracional para o <i>cis</i> -(salcn) na região de 3000 a 350 cm ⁻¹ , em pastilhas de KBr.	46
FIGURA 6.6.1.4: Espectro vibracional para o SS-(salcn) na região de 4000 a 350 cm ⁻¹ , em pastilhas de KBr	48
FIGURA 6.6.2.1 Espectro eletrônico para o ligante <i>RR</i> -(salcn) em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 250-800nm, com expansão na região acima de 350nm	50
FIGURA 6.6.1.3: Estrutura do ligante salcn	52
FIGURA 6.6.2: (a) 3-MeO(salcn) e (b) 3-EtO(salcn)	53
FIGURA 6.6.2.1: Espectros vibracionais na região de 3800-600cm ⁻¹ para os ligantes <i>cis</i> -3-MeO(salcn) e <i>cis</i> -3-EtO(salcn), em pastilhas de KBr	55
FIGURA 6.6.2.2: Espectro eletrônico para o ligante <i>trans</i> -(±)-3-MeO(salcn), em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 250-800nm	56
FIGURA 6.6.2.2.1: Análise Gaussiana do espectro na região do UV-vis em acetonitrila para o ligante <i>trans</i> -3EtO(salcn)	58
FIGURA 6.6.2.3: Estrutura do ligante: (a) 3-MeO(salcn) e (b) 3-EtO(salcn)	59
FIGURA 6.6.2.4.1: Estrutura molecular do ligante <i>cis</i> -3-metoxisalcn. CCDC 26931: E. Tozzo, R.H. de Almeida Santos, M. T. do Prado Gambardella, V. M B. Poiani, S. Romera, M.P. dos Santos, E. R. Dockal	62
FIGURA 6.6.2.4.1.2: Estrutura molecular do ligante <i>trans</i> -3-metoxi(salcn). CCDC 267071: E. Tozzo, R.H. de Almeida Santos, M. T. do Prado Gambardella, V. M. B. Poiani, S. Romera, M. P. dos Santos, E. R. Dockal	63
FIGURA 6.6.2.4.2: Estrutura molecular do ligante <i>trans</i> -3-EtO(salcn).CCDC 266279: E. Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P. dos Santos, E. R. Dockal	65
FIGURA 6.6.2.4.2.1: Ligação intermolecular de hidrogênio	67
FIGURA 6.6.2.4.2.2: Ligação intermolecular de hidrogênio (H(16_2)...O(3)) dentro da célula unitária <i>trans</i> -3EtO(salcn)	67
FIGURA 6.6.4: (a) 5-Cl(salcn)e (b) 5-Br(salcn)	68
FIGURA 6.6.4.1: Espectros vibracionais para os ligantes: <i>trans</i> -(salcn) (preto), <i>trans</i> -5Br(salcn) (azul),e <i>trans</i> -5Cl(salcn) (vermelho) na região de 3500 a 500cm ⁻¹	69
FIGURA 6.6.4.2 Espectro eletrônico dos ligantes <i>RR</i> -5-Cl(salcn)e <i>SS</i> -5-Br(salcn), em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 250-800nm	71
FIGURA 6.6.4.3: Estrutura do ligante: (a) 5-Cl(salcn) e (b) 5-Br(salcn)	72
FIGURA 6.6.4.4.1: Estrutura molecular do ligante <i>trans</i> -5-Br(salcn). CCDC 612995: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P.dos Santos, E. R. Dockal	75
FIGURA 6.6.4.4.2: Célula unitária do ligante 5-Br(salcn)	77
FIGURA 6.5.2: (a) 3,5-Cl(salcn)e (b) 3,5-Brsalcn	78
FIGURA 6.6.5.1a: Espectros vibracionais para os ligantes: <i>trans</i> -3,5-Cl(salcn) (azul) e <i>cis</i> -3,5-Cl(salcn) (vermelho), na região de 4000 a 500 cm ⁻¹	80

FIGURA 6.6.5.1b: Espectros vibracionais para os ligantes: <i>trans</i> -3,5-Br(salcn) (azul), <i>R,R</i> -3,5Br(salcn) (vermelho), e <i>cis</i> -3,5-Br(salcn) (preto) na região de 1700 a 500cm ⁻¹	81
FIGURA 6.6.5.2: Espectro eletrônico para o ligante <i>cis</i> -3,5-Cl(salcn) , em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 270-800nm	82
FIGURA 6.6.5.2.1: Espectro eletrônico para o ligante <i>RR</i> -3,5-Cl(salcn), em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 270-800nm	83
FIGURA 6.6.5.3: Estrutura do ligante: (a) 3,5-Cl(salcn) e (b) 3,5-Br(salcn)	84
FIGURA 6.7.1.1.1: Espectros vibracionais na região de 3900 a 2000cm ⁻¹	87
Figura 6.7.1.1.2: Espectro de IV ligante <i>trans</i> -(salcn) (azul), e complexo <i>trans</i> -[VO(salcn)] (vermelho)	88
FIGURA 6.7.1.1.3: Espectros vibracionais para alguns complexos de VO(IV) na região de 2300-410cm ⁻¹	89
FIGURA 6.7.1.2.1: Espectros eletrônicos na região da banda d-d de alguns complexos <i>cis</i> -oxovanádio(IV)., em DMSO em concentração 10 ⁻⁴ M, na região de 500-700nm	91
FIGURA 6.7.1.2.2- Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (<i>trans</i> -3-MeO(salcn) - azul) e complexo (<i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)]-vermelho) em solvente DMSO 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ na região de 250-800 nm, com expansão na região acima de 350 nm	93
FIGURA 6.7.1.3a: Estrutura molecular do complexo <i>cis</i> -[VO(3-MeO-salcn)]. CCDC 612993: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P. dos Santos, E. R. Dockal	96
FIGURA 6.7.1.3b: Estruturas moleculares dos complexos: (A) <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].H ₂ O e (B)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].2H ₂ O. CCDC 612994: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P.dos Santos, E. R. Dockal	96
FIGURA 6.7.1.3c: Estruturas moleculares dos complexos: (A)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].H ₂ O e (B)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].2H ₂ O e <i>cis</i> - [VO(3-MeO-salcn)]	98
FIGURA 6.7.2.1: Espectros vibracionais para alguns complexos de Cu(II) na região de 1800-400 cm ⁻¹	100
FIGURA 6.7.2.2.1: Espectros eletrônicos do complexo <i>trans</i> -[Cu(5-Cl-salcn)] e o ligante correspondente em solvente, DMSO 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ na região de 270-700 nm, com expansão na região acima de 390 nm	102
FIGURA 6.7.2.2.2: Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(3MeO-salcn)], em solvente DMSO 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ na região de 270-700 nm	103
FIGURA 6.8.1: Curvas termogravimétrica: (a) <i>trans</i> -4OH(salcn); (b) <i>trans</i> -(salcn); (c) <i>trans</i> -4DEA(salcn); (d) <i>trans</i> -[VO(4-OH-salcn)].H ₂ O; (e) <i>trans</i> -[VO(salcn)] e (f) <i>trans</i> -[VO(4-DEA-salcn)], massa da amostra aproximadamente 7 mg, suporte da amostra de platina e razão do aquecimento 15°C/min	107
FIGURA 6.8.2: Curva DSC : (a) <i>trans</i> -4OH(salcn); (b) <i>trans</i> -(salcn); (c) <i>trans</i> -4DEA(salcn); (d) <i>trans</i> -[VO(4-OH-salcn)].H ₂ O; (e) <i>trans</i> -[VO(salcn)] e (f) <i>trans</i> -[VO(4-DEA-salcn)],. Massa da amostra aproximadamente 3 mg, razão de aquecimento 15°C/min e suporte da amostra de alumínio	108
FIGURA 6.9.1: Curva de Padrão empregada na quantificação das reações de oxidação (concentração de sulfeto vs. área do cromatograma correspondente)	111
FIGURA 6.9.2: Gráfico da conversão do substrato nas reações de sulfoxidação	112
FIGURA 6.9.3: Representação esquemática das reações de oxidação	112
FIGURA 6.9.4: Gráficos das porcentagens de conversão do sulfeto	113

Lista de Tabelas

TABELA	Página
TABELA 3.4.1: Oxidação de sulfetos R ¹ -S-R ² utilizando Br ₂	11
TABELA 3.4.2: Biotransformação de benzil alquil sulfetos por <i>Helminthosporium</i>	12
TABELA 3.4.3: Oxidação assimétrica de alquil arila sulfetos com catalisadores de complexos Mn-salen	15
TABELA 3.4.4: Oxidação do metil fenil sulfeto.	19
TABELA 5.1 Listagem dos reagentes e Solventes	23
TABELA 6.4.1: Valores de (α) e (α_D) para os compostos (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(-)-1,2-diaminocicloexano, (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-(+)-1,2-diaminocicloexano, <i>trans</i> -(\pm)-1,2-diaminocicloexano e <i>cis/trans</i> -1,2-diaminocicloexano	40
TABELA 6.5.1: Ligantes <i>cis</i> : Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.	41
TABELA 6.5.2: Ligantes <i>trans</i> : Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão	42
TABELA 6.5.3: Ligantes <i>RR</i> -(<i>salcn</i>) e <i>SS</i> -(<i>salcn</i>): Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão	43
TABELA 6.6.1.1: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais para os ligantes <i>salcn</i>	47
TABELA 6.6.1.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes <i>salcn</i>	50
TABELA 6.6.1.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C dos ligantes <i>salcn</i>	52
TABELA 6.6.1.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹ H dos ligantes <i>salcn</i>	52
TABELA 6.6.2.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3-MeO(<i>salcn</i>)	54
TABELA 6.6.2.1b: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3-EtO(<i>salcn</i>)	55
TABELA 6.6.2.2: Atribuição tentativa das principais posição das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 3-MeO(<i>salcn</i>) e 3-EtO(<i>salcn</i>)	57
TABELA 6.6.2.2.1: Gaussian/Lorentzian – Bandas do espectro na região do UV do <i>trans</i> -3-EtO(<i>salcn</i>)	57
TABELA 6.6.2.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 3-MeO(<i>salcn</i>)	59
TABELA 6.6.2.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 3-EtO(<i>salcn</i>)	60
TABELA 6.6.2.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos ¹ H para os ligantes 3-MeO(<i>salcn</i>) e 3-EtO(<i>salcn</i>)	60
TABELA 6.6.2.4.1: Dados cristalográficos dos ligantes <i>cis</i> - e <i>trans</i> -3-MeO(<i>salcn</i>)	61
TABELA 6.6.2.4.1.2: Distâncias (Å) e ângulos interatômicos(°) para os ligantes <i>cis</i> - e <i>trans</i> - 3-MeO(<i>salcn</i>)	63
TABELA 6.6.2.4.2: Dados cristalográficos do ligante <i>trans</i> -3-EtO(<i>salcn</i>)	64
TABELA 6.6.2.4.2.1: Distância (Å) e ângulos de ligação (°) para o <i>trans</i> 3-EtO(<i>salcn</i>)	66
TABELA 6.6.4.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 5-Cl(<i>salcn</i>)	69

TABELA 6.6.4.1b: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 5-Br-(salcn)	70
TABELA 6.6.4.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn)	71
TABELA 6.6.4.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 5-Cl(salcn).	72
TABELA 6.6.4.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 5-Br(salcn).	73
TABELA 6.6.4.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹ H dos ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn).	73
TABELA 6.6.4.4.1. Dados cristalográficos do ligante <i>trans</i> -5Br(salcn)	74
TABELA 6.6.4.4.2: Distância (Å) e ângulos de ligação (°) para <i>trans</i> -5Br(salcn)	76
TABELA 6.6.5.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3,5-Cl(salcn).	79
TABELA 6.6.5.1b: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3,5-Br(salcn).	80
TABELA 6.6.5.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 3,5-Cl(salcn).	82
TABELA 6.6.5.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 3,5-Cl(salcn)	84
TABELA 6.6.5.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹³ C para os ligantes 3,5-Br(salcn)	85
TABELA 6.6.5.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ¹ H dos ligantes 5-Cl e 5-Br(salcn)	85
TABELA 6.7.1: Complexos de VO(IV): Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão	86
TABELA 6.7.1.1: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os complexos VO(IV)	90
TABELA 6.7.1.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os complexos VO(IV)	94
TABELA 6.7.1.3.1. Dados cristalográficos dos complexos <i>cis</i> -[VO(3-MeOsalcn)] e <i>trans</i> -[VO(3-MeOsalcn)]	95
TABELA 6.7.1.3.2. Algumas distâncias de ligação para os complexos: (A) <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].H ₂ O e (B)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].2H ₂ O e <i>cis</i> - [VO(3-MeO-salcn)]	97
TABELA 6.7.1.3.3. Alguns ângulos de ligação para os complexos: (A)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].H ₂ O e (B)- <i>trans</i> -[VO(3-MeO-salcn)].2H ₂ O e <i>cis</i> - [VO(3-MeO-salcn)]	98
TABELA 6.7.2: Complexos de Cu(II): Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão	99
TABELA 6.7.2.1: Atribuição tentativa das principais bandas (cm ⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os complexos Cu(II)	101
TABELA 6.7.2.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os complexos Cu(II)	104
Tabela 6.8.1 Resultados experimentais e calculados, na análise elementar de ligantes e complexos VO(IV)	105
TABELA 6.8.2: Perda de massa TG, faixa de temperatura, picos de DSC e ΔH relativo do processo de decomposição térmica dos ligantes e complexos VO(IV)	109

Resumo

COMPLEXOS DE COBRE(II) E OXOVANÁDIO(IV) COM BASE DE SCHIFF QUIRAL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ALGUNS ENSAIOS CATALITICOS. Os complexos de salen são uma classe importante dos compostos de coordenação e são utilizados como catalisadores em uma grande quantidade de reações. Os complexos salen tem mostrado ser catalisadores eficientes e práticos para oxidações assimétricas de vários substratos. Nesta tese, complexos do tipo salen [salcn = *N, N'*-bis-(salicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina) foram investigados como catalisadores em oxidação de sulfetos orgânicos. A primeira parte deste trabalho, descreve a síntese e caracterização dos ligantes e complexos de cobre(II) e oxovanádio(IV). A combinação das quatro técnicas complementares (IV, UV-vis, RMN e raios-X) possibilitou a caracterização dos ligantes e complexos quirais. Seis estruturas cristalográficas inéditas foram determinadas: quatro ligantes e dois complexos de oxovanádio(IV). A segunda parte desta pesquisa foi o estudo das propriedades catalíticas dos complexos na oxidação do metilfenilsulfeto utilizando acetonitrila como solvente e peróxido de hidrogênio e *terc*-butil peróxido como agente oxidante. [Cu(salcn)] e [VO(salcn)] com substituintes doadores de elétrons e retiradores de elétrons foram testados e os efeitos das condições de reações na atividade catalítica com a variação dos agentes oxidantes mostraram rendimentos bem distintos. O complexo *trans*-(±)-[Cu(5-Clisalcn)] apresentou o melhor resultado, com 73,5% de conversão do sulfeto a sulfóxido e/ou sulfona. Este resultado foi alcançado quando utilizado como doador de oxigênio o peróxido de hidrogênio. Os rendimentos obtidos para os outros complexos variam de 11-32%.

Abstract

COPPER (II) AND OXOVANADIUM COMPLEXES WITH SCHIFF BASE CHIRAL: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND SOME CATALYTIC ASSAYS. Salen complexes are an important class of coordination compounds, which have been used to catalyze a wide variety of reactions. The salen complexes have emerged as efficient and practical catalysts for the asymmetric oxidation of various organic substrates. In this thesis, copper(II) and oxovanadium(IV) complexes of the salcn type ligand [salcn= *N, N'*-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine] have been investigated as catalysts for oxidation of organic sulfide. The first part of this work describes the synthesis and characterization of the free ligands and copper(II) and oxovanadium(IV) complexes. The combination of four complementary techniques (IR, UV-vis, ¹HNMR-¹³CNMR and X-ray) made possible the characterization of the free ligands and complexes. Six unpublished crystallographic structures were determined: four ligands and two oxovanadium(IV) complexes. In the second part of this research were studied catalytic properties of some complexes in oxidation of phenyl methyl sulfide using acetonitrile as the solvent and hydrogen peroxide and *t*-butylperoxide as the oxidant. The [Cu(salcn)] and [VO(salcn)] with electrons donors and electrons withdrawing substituents were tested for catalytic oxidation. The effect of reaction conditions on activity with various oxidants gave distinctly different yields. The complex *trans*-(±)-[Cu(5-Cl)salcn) showed the best result, with 73% of the sulfide conversion. This result was showed with hydrogen peroxide as the oxidant. The yields obtained for the other compounds vary of 11-32%.

Índice

1. Introdução	1
2. Ligante base de Schiff	1
2.1- Aspectos Gerais	1
2.2- Algumas aplicações	2
3. Complexos de base de Schiff	4
3.1- Aspectos sintéticos	4
3.2- Alguns aspectos do cobre	6
3.3- Alguns aspectos do vanádio	7
3.4- Sulfoxidação	9
3.4.1- Oxidação usando halogênios moleculares	11
3.4.2- Sulfoxidação usando microorganismos	12
3.4.3- Sulfoxidação usando enzimas	12
3.4 - Sulfoxidação usando complexos metal-bases de Schiff	14
3.5- Aplicações dos sulfóxidos	20
4. Objetivos	22
5. Parte Experimental	23
5.1- Reagentes utilizados	23
5.2- Purificação dos reagentes e solventes	24
5.3- Preparação dos isômeros e estereoisômeros	24
5.3.1- Separação da mistura cis e trans-1,2-diaminociclohexano (cis – trans dac)	24
5.3.2- Obtenção do composto cis-1,2-diaminociclohexano (cis-dac)	25
5.3.3- Obtenção do composto trans-1,2-diaminociclohexano (trans-dac)	25
5.3.4- Resolução do trans-(±)-1,2-diaminociclohexano em (1S,2S)-(+)- e (1R,2R)-(-)-1,2-diaminociclohexano (SS-dac e RR-dac)	25
5.4- Sínteses dos ligantes	26
5.4.1- Sínteses dos ligantes cis-1,2-diaminociclohexano (cis-salcn)	27
5.4.2- Sínteses dos ligantes trans-(±)-1,2-diaminociclohexano (trans-salcn)	28
5.4.3- Sínteses dos ligantes RR e SS-dac	28
5.5- Sínteses dos complexos	28
5.5.1- Purificação dos complexos	29
5.5.2- Teste de Solubilidade	29
5.6- Testes catalíticos	30
5.6.1- Reações de sulfoxidação	30

5.6.2- Identificação dos picos	30
5.6.3- Determinação da curva de calibração	30
5.7- Equipamentos	31
5.7.1- Ponto de fusão	31
5.7.2- Análise elementar	31
5.7.3- Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível, UV-vis	31
5.7.4- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, IV	32
5.7.5- Ressonância Magnética Nuclear, RMN	32
5.7.6 Análise Termogravimétrica, TG	32
5.7.7- Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC	33
5.7.8- Difração de raios-X	33
5.7.9- Polarímetro	33
5.7.10- Cromatografia em fase gasosa	34
6. Resultados e Discussão	35
6.1- Separação da mistura cis-dac e trans-dac	35
6.2- Sulfato cis-1,2-diaminocicloexano (cis-dac)	38
6.3- Composto trans-1,2-diaminocicloexano (trans-dac)	39
6.4- Separação do (1S, 2S)-(+)- e (1R, 2R)-(-)-1,2-diaminocicloexano a partir do (±)-trans-1,2-diaminocicloexano	39
6.5- Síntese dos ligantes	40
6.5.1- Ligantes cis-salcn	40
6.5.2- Ligantes trans-salcn	42
6.5.3- Ligantes RR-salcn e SS-salcn	42
6.6- Caracterização dos ligantes	43
6.6.1- Ligantes salcn	44
6.6.1.1- Análise dos espectros na região do infravermelho	44
6.6.1.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível	48
6.6.1.3- Análise dos espectros de ¹ HRMN e ¹³ CRMN	51
6.6.2- Ligantes com substituição na posição 3 e 3' 3-MeO(salcn) e 3-EtO(salcn)	53
6.6.2.1- Análise dos espectros na região do infravermelho	53
6.6.2.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível	56
6.6.2.3- Análise dos espectros de ¹ HRMN e ¹³ CRMN	58
6.6.2.4- Estudos Cristalográficos	61
6.6.2.4.1- cis- e trans-3MeO(salcn)	61
6.6.2.4.2- trans 3-EtO(salcn)	64
6.6.3- Ligantes com substituição na posição 5 e 5' 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn)	68

6.6.3.1- <i>Análise dos espectros na região do infravermelho</i>	68
6.6.3.2- <i>Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível</i>	70
6.6.3.3- <i>Análise dos espectros de ¹HRMN e ¹³CRMN</i>	72
6.6.3.4- <i>Estudos Cristalográficos</i>	74
6.6.4- Ligantes com substituição na posição 3,5 e 3',5' 3,5-Cl(salcn) e 3,5-Br(salcn)	78
6.6.4.1- <i>Análise dos espectros na região do infravermelho</i>	78
6.6.4.2 <i>Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível</i>	81
6.6.4.3- <i>Análise dos espectros de ¹HRMN e ¹³CRMN</i>	83
6.7- Sínteses dos complexos	86
6.7.1- <i>Sínteses dos complexos de VO(IV)</i>	86
6.7.1.1- <i>Análise dos espectros na região do infravermelho</i>	87
6.7.1.2- <i>Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível</i>	91
6.7.1.3- <i>Estudos Cristalográficos</i>	95
6.7.2- <i>Sínteses dos complexos de Cu(II)</i>	99
6.7.2.1- <i>Análise dos espectros na região do infravermelho</i>	99
6.7.2.2- <i>Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível</i>	102
6.8-Análise Térmica	105
6.9-Testes Catalíticos	110
7. Conclusões	115
8. Referências Bibliográficas.	116
9. Anexos	CD-ROM

1. Introdução

Complexos do tipo salen são uma classe fundamental de compostos da química de coordenação, conhecidos desde 1933¹. Até o ano de 1997 foram descritos na literatura aproximadamente 2500 complexos metálicos com ligantes salen². O interesse por estes compostos intensificou-se a partir de 1990 quando os grupos de pesquisa de Jacobsen³ e Katsuki⁴ descobriram a epoxidação enantioselectiva de olefinas, utilizando complexos de Mn(salen) como catalisadores⁵. Desde então, uma grande quantidade de reações catalíticas estão sendo estudadas. Estas reações incluem reações de ciclopropanação^{6,7}, reações de Diels Alder⁸⁻¹⁰, oxidação de carboidratos¹¹, epoxidação assimétrica de alcenos¹², reação de oxidação de Baeyer-Villiger^{13,14} e oxidação de sulfetos¹⁵.

2. Ligante base de Schiff

2.1- Aspectos Gerais

As bases de Schiff são compostos que apresentam um grupo imina ($R_2C=NR$) em sua estrutura¹⁶.

Em 1864 Hugo Schiff (figura 2.1.1) descreveu que a condensação entre um aldeído e uma amina conduzia a uma base de Schiff¹⁷.

Os ligantes bases de Schiff são capazes de coordenar com metais pelo grupo imínico e por um outro grupo, geralmente um aldeído¹⁷. Os sítios de ligação mais comumente encontrados são os átomos de nitrogênio e oxigênio,

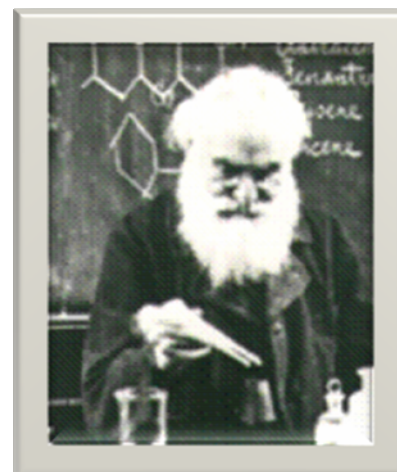


FIGURA 2.1.1: Hugo Schiff

mas podemos encontrar átomos de enxofre como fonte de elétrons livres. Os ligantes bases de Schiff apresentam grande flexibilidade sintética, onde a combinação de aminas com aldeídos facilita a criação do design estrutural desejado, podendo-se obter diversas fórmulas estruturais, como ligantes bi, tri, tetra, penta ou hexadentados (figura 2.1.2). Uma característica importante destes ligantes é a formação de complexos estáveis com diversos metais de transição em vários

estados de oxidação. Também apresentam uma grande eficiência em controlar o desempenho dos metais em várias transformações catalíticas¹⁷. Alguns estudos demonstram a capacidade destes compostos em transmitir informação quiral e gerar produtos não-racêmicos em processos catalíticos¹⁷, quando utilizadas aminas ou aldeídos quirais.

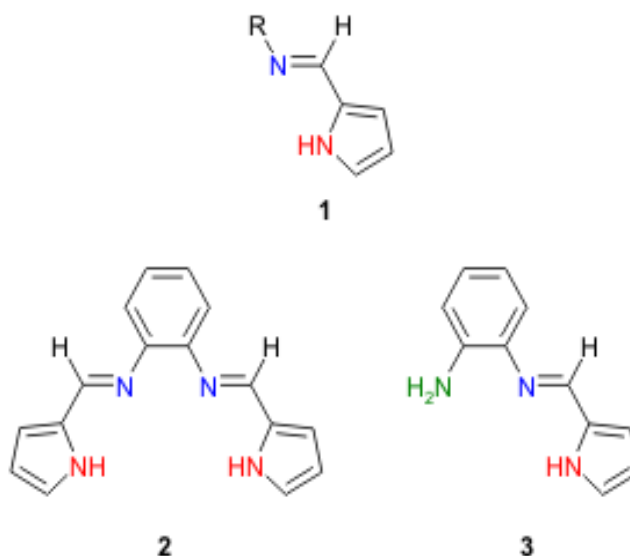


FIGURA 2.1.2: Diferentes ligantes bases de Schiff (1-bidentado, 2- tetradentado, 3- tridentado).

2.2- Algumas aplicações

É sabido que as bases de Schiff são importantes intermediários nas sínteses de compostos bioativos¹⁸. Sabe-se também que esses compostos têm apresentado significativos resultados em testes de atividade biológica, tais como antifúngica¹⁹, antimicrobiana^{20,21}, antibacteriana¹⁹ e antitumoral²². Como fungicida apresentam uma excelente atividade contra o fungo filamentosos que coloniza as camadas superficiais da epiderme, o *Epidermophyton floccosum*²³.

Além disso, as bases de Schiff (figura 2.2.1) estão sendo sintetizadas e estudadas pela possibilidade de sua utilização como cristais líquidos ferroelétricos²⁴, pois o agrupamento CH=N- estabelece uma ponte para a transmissão dos efeitos eletrônicos entre os anéis aromáticos, favorecendo a planaridade do sistema e conferindo as propriedades mesogênicas.

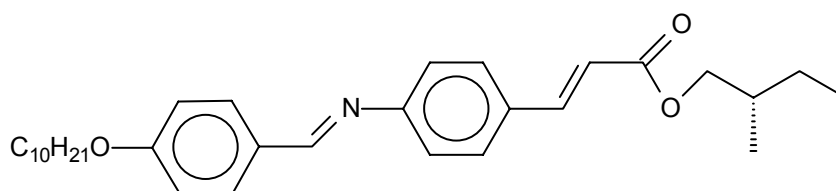


FIGURA 2.2.1: 4'-*n*-deciloxibenzilideno-4-amino-2-metilbutilacrinato (DOBAMBC), testada para uma possível utilização como cristal líquido ferroelétrico²⁴.

Outra descoberta recente foi a indução de aldeídos para formação de bases de Schiff no DNA²⁵. Estes aldeídos são conhecidos como mutagênicos e são capazes de promover aberrações cromossômicas em células de mamíferos em meios de cultura. Também foram detectados em células sanguíneas de humanos a presença de adutos de acetaldeídos de guanina com estrutura de base de Schiff, que podem estar relacionados com os efeitos carcinogênicos do álcool²⁶.

As bases de Schiff também apresentam fotocromismo e termocromismo²⁷. As primeiras bases de Schiff que apresentaram as propriedades fotofísicas foram as salicilidinas anilinas (SA) e seus derivados. O fotocromismo ocorre nestes compostos pela transferência do hidrogênio intramolecular²⁸. Na reação de transferência do próton (figura 2.2.2), a espécie chamada de *tautômero-ceto* é a forma fluorescente que ocorre apenas em solventes polares²⁹. Os resultados obtidos na investigação desta propriedade diferiram significativamente quando comparadas a utilização de solventes polares próticos e solventes não polares e apróticos³⁰. Mediante esta sensibilidade, o estudo espectral das bases de Schiff deve ser realizado considerando a natureza do solvente.

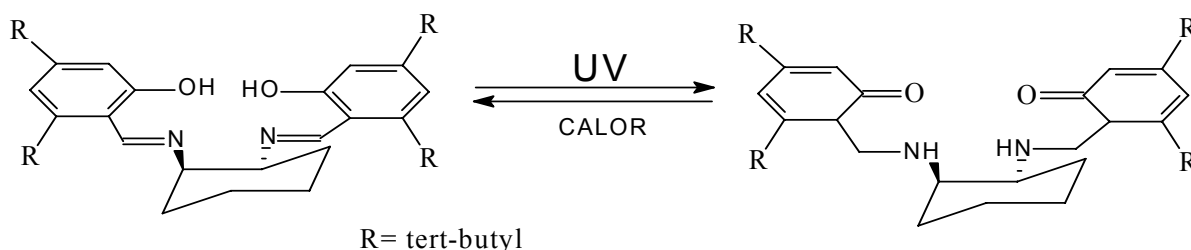


FIGURA 2.2.2: Que ilíbrio ceto-enólico do N,N'-bis(salicilideno)-1,2-diaminociclohexano²⁹.

3. Complexos de base de Schiff

3.1- Aspectos sintéticos

O primeiro complexo metálico base de Schiff tipo salen foi sintetizado em 1933 pela condensação de salicilaldeído e etilenodiamina com vários sais metálicos utilizando um mesmo método. Mais tarde, tornou-se habitual a preparação do ligante orgânico e posterior inserção do metal desejado. Os complexos apresentam coloração brilhante, com exceção dos complexos de titânio, zircônio e zinco que exibem uma cor amarelo pálido.

O método padrão para a preparação do ligante é a condensação de salicilaldeído ou seu derivado com etilenodiamina, em solvente alcoólico, normalmente etanol ou metanol (Figura 3.1.1).

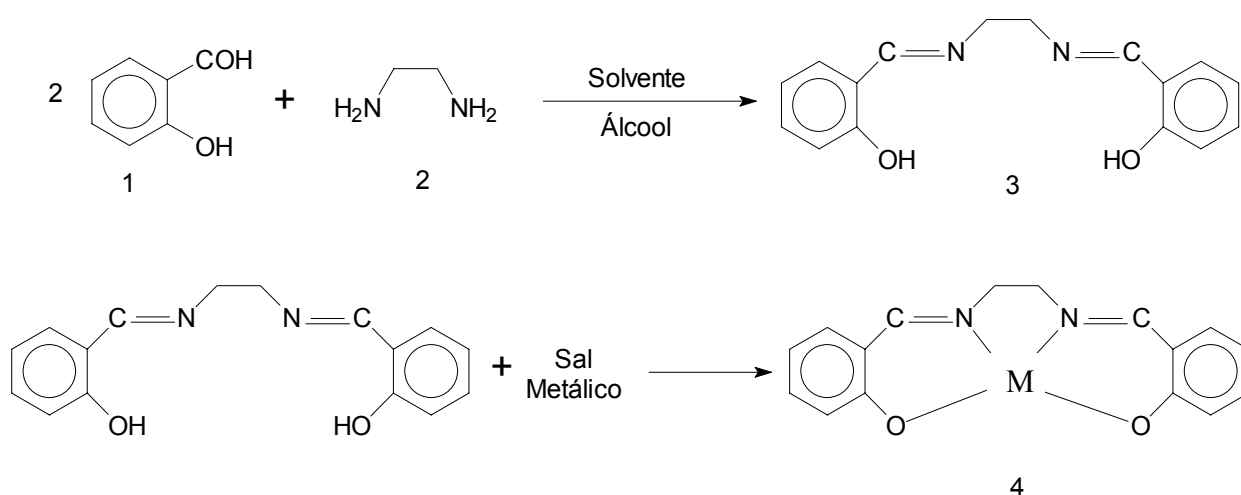


FIGURA 3.1.1: Síntese do complexo [Cu(salen)]. 1) Salicilaldeído; 2) Etilenodiamina; 3) Ligante: N,N'-etilenobis(salicilidenoimina); 4) Complexo metálico.

Os complexos de bases de Schiff são muito estáveis com diversos metais em diferentes estados de oxidação. Num processo catalítico, esta estabilidade pode ser um fator de diminuição da eficiência. Isso poder eliminado com a introdução de substituintes volumosos como o *t*-butil próximos aos sítios de coordenação. E assim eliminando a estabilidade e aumentando o desempenho catalítico do complexo^{17,31}. Nas reações de oxidação, (figura 3.1.2.) o volume dos substituintes pode influenciar na entrada do substrato no complexo³². Além da

natureza dos substituintes, a orientação dos substratos também é direcionada pelo tamanho e estado de oxidação do metal³².

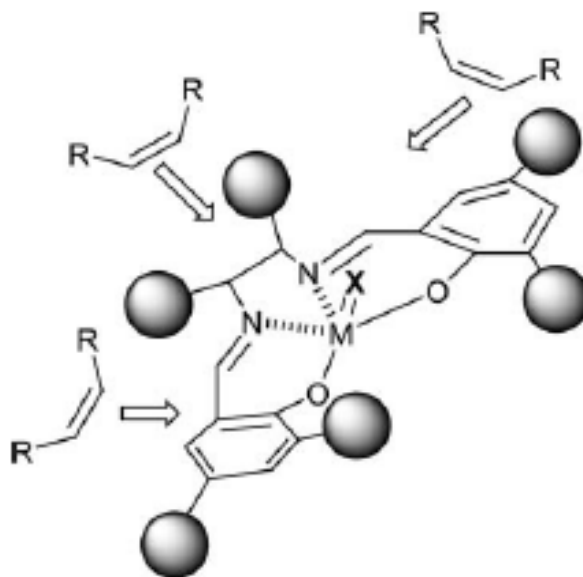


FIGURA 3.1.2: Diversas aproximações de um substrato no complexo salen¹⁷.

Os efeitos eletrônicos de substituintes no ligante salicilideno, na reatividade de complexos salen são estudados desde a década de 80.³³ Estudos sobre o efeito estérico dos ligantes mostraram que o volume maior dos grupos substituintes pode melhorar o excesso enantiomérico dos produtos^{34,35}. Para os estudos feitos nas epoxidações os resultados mostraram que a presença de grupos retiradores de elétrons como o Cl ou NO₂ na posição C5 e C5' aumentam a atividade catalítica dos complexos. Jacobsen *et al.*³⁶ demonstrou inequivocamente que a natureza eletrônica do substituinte na posição C5 e C5' influencia fortemente a enantioseletividade^{36,37}. Complexos (figura 3.1.3) com substituintes doadores de elétrons mostram maior enantioseletividade que complexos com grupos retiradores de elétrons. Substituintes com grupos retiradores de elétrons (NO₂) aumentam a reatividade do catalisador, enquanto substituintes com OMe diminuem a reatividade das oxo-espécies. Estes resultados foram explicados usando o postulado de Hammond³¹.

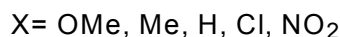
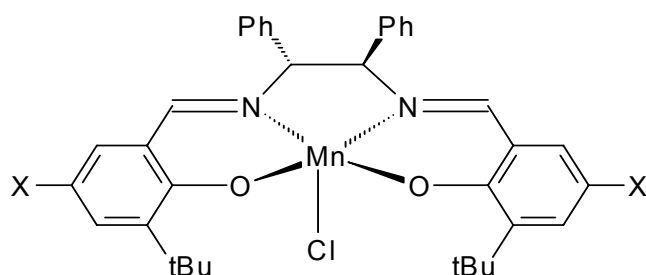


FIGURA 3.1.3: Complexo de Mn-salen utilizado para investigar a influência dos substituintes³⁸.

Outra característica dos complexos nas reações catalíticas é a transmissão quiral¹⁷. A transmissão quiral pode acontecer de duas formas: *via* coordenação do eletrófilo para o centro do ácido de Lewis, ou *via* ativação do nucleófilo¹⁷. E em certas reações, os complexos-salen pode fazer essa ativação por ambos caminhos: eletrófilo e nucleófilo¹⁷.

3.2- Alguns aspectos do cobre

O cobre é um metal essencial para os organismos vivos e teve um importante papel na origem da vida³⁹. Mais de uma dúzia de enzimas que dependem do cobre para suas atividades foram estudadas, e todas estas enzimas catalisam a conversão metabólica em um processo oxidativo⁴⁰. Por esta importância nos processos biológicos, os complexos de cobre(II) e as pesquisas sobre a atividade biológica tem sido o foco de diferentes perspectivas⁴¹. A interação do complexo Cu(II)-salen (figura 3.2.1) com o DNA foi investigada por viscometria, espectroscopia de dicroísmo linear e circular, e os resultados concluíram que este complexo pode induzir a quebra do DNA na presença de um agente redutor em ensaios realizados na clivagem de plasmídeos. Os dados espectroscópicos e bioquímicos indicam que a complexação com o Cu(II)-salen induz a uma quebra simples retorcida *via* uma interação com um dos encaixes da dupla hélice⁴²⁻⁴⁶.

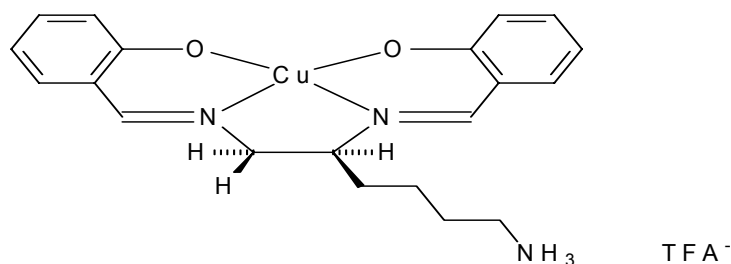


FIGURA 3.2.1: Complexo de Cu(II)-salen utilizado em pesquisas com DNA⁴⁵.

A utilização de complexos de Cu(II) como catalisadores não é tão habitual quanto a utilização dos complexos de Mn, Ti, Co e Cr-salen⁴⁶. Pesquisas sobre a eficiência do cobre em processos catalíticos se intensificaram nas últimas duas décadas, principalmente no uso como catalisadores nas reações de oxidação de hidrocarbonetos⁴⁷. Complexos de Cu(II)-salen apresentaram resultados satisfatórios em reações de oxidação de ciclohexano em acetona, álcool e peróxidos. As conversões obtidas por esses complexos foram superiores a do complexo de Ni(II), mas inferiores a de complexos de Mn(II) e Co(II)^{48,49}.

3.3- Alguns aspectos do vanádio

A crosta terrestre é constituída de 0,015% de vanádio na forma de minérios, mas uma alta concentração de vanádio é encontrada na água do mar na forma de vanadato(V) ($\text{Na}^+\text{H}_2\text{VO}_4^-$)⁵⁰. Dentre as várias aplicações dos compostos de vanádio as mais estudadas são as propriedades medicinais, onde compostos de vanádio apresentam atividade *in vitro* e *in vivo* no tratamento de deficiência de insulina⁵¹.

Pesquisas recentes revelaram que muitos compostos de vanádio mimetizam *in vitro* os efeitos da insulina. Sais de vanádio são considerados um possível tratamento para o diabetes⁵¹. A diabetes mellitus é uma desordem heterogênea que aflige cerca de 140 milhões de pessoas no mundo e pode causar doenças cardiovasculares, cegueira, doenças renais e morte. É caracterizada por hipoglicemia, alterações no metabolismo lipídico e de carboidratos⁵².

Apesar dos bons resultados em roedores, somente pequenas doses de vanádio são utilizadas devido à sua toxicidade⁵³. Foi também demonstrado que quelatos orgânicos de vanádio, como o *bis*(maltolato)oxovanadium(IV)-BMOV e

bis(acetilacetonato)oxovanádio(IV)-VO(acac)₂ (Figura 3.3.1) mostraram-se eficientes quanto à regularização dos níveis de glicose no sangue. Entretanto, estes complexos são tóxicos e pouco solúveis em água⁵³. Alguns compostos do tipo salen estão sendo testados vislumbrando uma atividade para o tratamento do diabetes *Mellitus*⁵³.

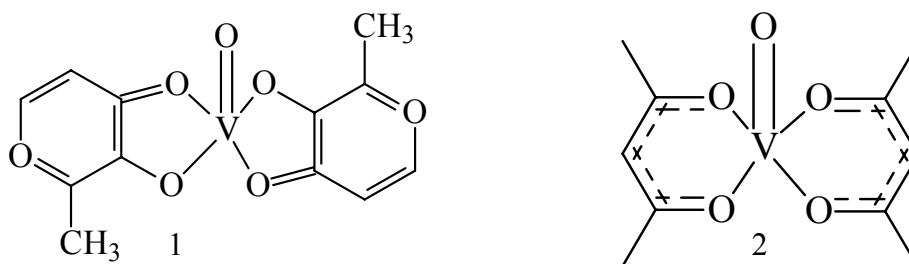


FIGURA 3.3.1: Estrutura química do 1- BMOV⁴⁶ e 2- VO(acac)₂⁵³.

Os complexos de vanádio demonstram uma resposta satisfatória na utilização como sensores e catalisadores⁵⁴⁻⁶⁰. Na utilização como sensores com eletrodo de pasta de carbono modificado com VO(IV)-salen (figura 3.3.2), são capazes de determinar com eficiência substâncias como amoxicilina⁵⁷, piridoxina (vitamina B6)⁵⁸, cisteína⁵⁹ e dipirona⁶⁰.

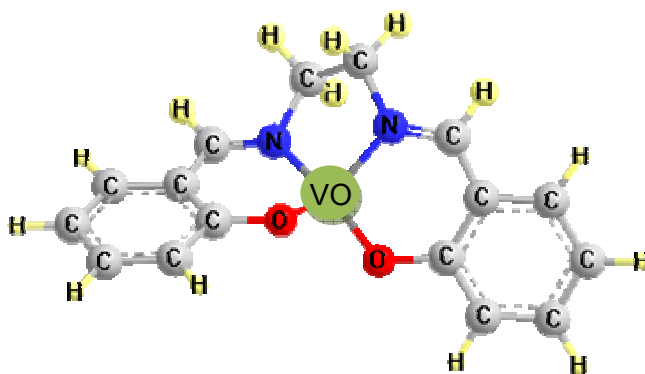


FIGURA 3.3.2: N,N'-etileno*bis*(salicilidenoiminato)oxovanádio(IV) utilizado como sensor em eletrodos⁶⁰.

3.4 - Sulfoxidação

A oxidação enantioselectiva de sulfetos proquirais é sem dúvida o método mais direto e econômico para sínteses de sulfóxidos enantiomericamente puros⁶¹. Sulfóxidos opticamente ativos são muito utilizados como auxiliares quirais em sínteses assimétricas e na indústria farmacêutica⁶¹.

Para o controle de um possível reconhecimento molecular em um eficiente processo de oxidação pela aproximação enzimática, estão sendo desenvolvidos reagentes químicos que atuam nas amostras como enzimas. Resultados promissores obtidos em sulfoxidações biológicas da década passada sugerem que esta aproximação será de grande interesse no futuro.

A agência que administra drogas e alimentos nos Estados Unidos (FDA) declarou o interesse farmacêutico em ambos enantiômeros de novas drogas estereoisoméricas e a necessidade de sintetizar e determinar a atividade biológica de sulfóxidos quirais. Este aspecto importante dos sulfóxidos é missão de quase todos os trabalhos que discutem a síntese e utilização de sulfóxidos quirais, pois o sulfóxido quiral foi a droga mais vendida do mundo em 2000 (\$6.2 bilhão EUA)⁶¹. Droga essa, utilizada principalmente no tratamento de refluxo gastro-esofágico que é uma alteração digestiva na qual o conteúdo corrosivo do estômago (ácido clorídrico e enzimas digestivas) reflui do estômago em direção ao esôfago.

A maioria das novas drogas que chegam à comercialização hoje, é formada de um único enantiômero no lugar das misturas racêmicas que dominaram o mercado trinta anos atrás. O que pode ser evidenciado observando o gráfico (figura10), onde o número de licenciamento dos enantiômeros cresceu substancialmente em relação aos racêmicos⁶².

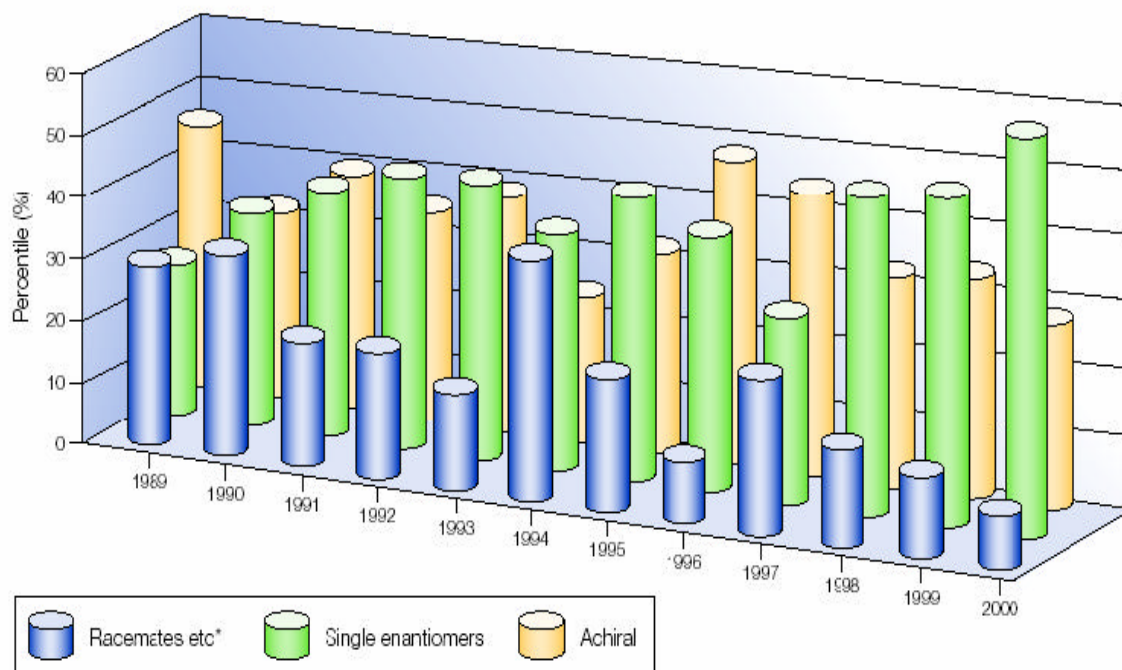


FIGURA 3.4.1: Gráfico da evolução do licenciamento de enantiômeros de 1989 a 2000 ⁶².

A síntese de sulfóxido foi reportada pela primeira vez por Märcker em 1865 e, desde então, um grande número de métodos foi desenvolvido para a conversão de sulfetos em sulfóxidos⁶³. Contudo, compreensivas reconsiderações nas oxidações de sulfetos têm sido publicadas e um grande número de procedimentos têm sido acumulados⁶⁴⁻⁶⁷. Vários são os reagentes utilizados para esta transformação, mas infelizmente muitos deles não são viáveis por serem nocivos ou caros. Muitos destes procedimentos publicados são simples, mas não são de fácil reprodução, pois pode ocorrer uma over-oxidação de sulfóxidos em sulfonas (figura 3.4.2). Apesar de um cuidadoso controle de temperatura e tempo de reação e na quantidade relativa dos oxidantes é difícil evitar completamente a dupla oxidação⁶⁸. Sendo assim, diferentes grupos de pesquisas estudam incessantemente a reação de oxidação de sulfetos com o objetivo de consolidar uma rota sintética mais simples e eficiente.

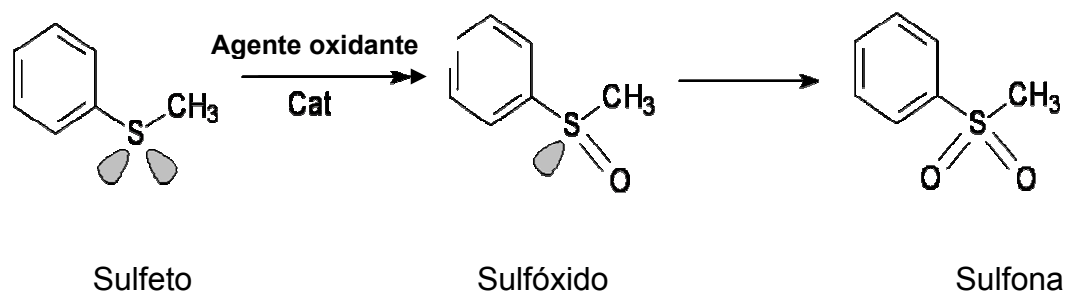


FIGURA 3.4.2: Representação da reação de sulfoxidação e sulfonação.

3.4.1- Oxidação usando halogênios moleculares

Este procedimento de reação de oxidação é simples, economicamente viável, facilmente controlável, disponível comercialmente, mas tem como desvantagem a formação de subprodutos como ácidos sulfônicos e sulfínicos⁶³. O halogênio molecular forma um sal de halosulfônio com o sulfeto orgânico que subsequente hidrolisa para sulfóxido. Os rendimentos obtidos são satisfatórios (tabela 1).

TABELA 3.4.1: Oxidação de sulfetos R^1-S-R^2 utilizando Br_2 ⁶⁴.

Condições reacionais	R^1	R^2	Rendimento (%)
Br_2 / HBDS/ CH_2Cl_2	CH ₃	CH ₂ Cl	78
	C ₆ H ₅	CH ₃	85
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₃	85
HBDS: hexabutildistanoxano	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	18
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	82
	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	92

3.4.2- Sulfoxidação usando microorganismos

Uma grande quantidade de sulfetos orgânicos são convertidos em seus respectivos sulfóxidos usando fungos como o *Helminthosporium*^{67,69} e *Mortierella isabellina*. Estes apresentam rendimentos de moderado a alto de sulfóxidos enantiomericamente puros e sem a formação de sulfonas (tabela 3.4.2). Este procedimento é simples onde 1 g de substrato em 30 mL de etanol é distribuído em frascos contendo 90 g do preparado contendo o fungo, em temperatura de 27 °C por 48 h em rotação de 180 rpm.

TABELA 3.4.2: Biotransformação de benzil alquil sulfetos por *Helminthosporium*⁶⁷.

Substrato	Rendimento (%)	configuração	e.e.(%)
Ph-CH ₂ -S-CH ₃	68	S	62
Ph-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	55	S	51
Ph-CH ₂ -S-n.C ₃ H ₇	12	S	10
Ph-CH ₂ -S- i.C ₃ H ₇	22	--	0
Ph-CH ₂ -S- n.C ₄ H ₉	38	S	25
Ph-CH ₂ -S- t.C ₄ H ₉	5	S	7

3.4.3- Sulfoxidação usando enzimas

As peroxidases podem ser classificadas em 3 grupos: heme peroxidase, vanádio peroxidase⁷⁰ e não metal peroxidase. As principais vantagens em utilizar enzimas são: eficiência como catalisadores e atuação em condições moderadas⁷¹. As peroxidases estão onipresentes na natureza e são uma importante classe de enzimas que catalisam transformações oxidativas de uma grande quantidade de substratos orgânicos. A cloroperoxidase da *Caldariomyces fumago* (CPO) foi usada pela primeira vez em reações de sulfoxidação por Kobayashi e mostrou-se a mais versátil, onde foi obtido um baixo excesso enantiomérico de 13%⁶¹. Outras heme-peroxidases que estão sendo utilizadas como catalisadoras incluem a horseradish peroxidase⁷²(HRP), citocromo c peroxidase(CcP), lactoperoxidase(LPO) entre outras. As enzimas heme peroxidase, catalase e citocromo P-450 por catalisarem uma série de reações como oxidação, redução e

isomerização, estão sendo estudadas por vários grupos de pesquisa, pois a elucidação do mecanismo das reações catalíticas é de grande interesse.

Um ciclo catalítico que é geralmente aceito é o processo de transferência de oxigênio por heme peroxidases (figura 3.4.3)⁷³. A reação inicia-se transferindo um elétron do sulfeto para a porfirina oxo-Fe(IV) formando-se uma espécie cátion radicalar (porfirina^{o+}-Fe^{IV}=O), sendo o composto I a espécie ativa da reação. O sulfóxido então é formado pela reação do cátion radicalar com a porfirina-oxo-Fe(IV). Acreditava-se que o composto I fosse irreversível, mas estudos mostraram evidências que a formação deste composto com peroxidases são reversíveis⁷⁴.

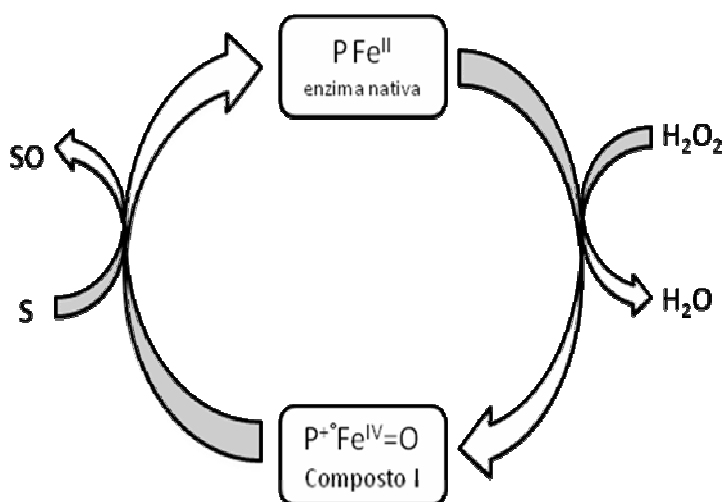


FIGURA 3.4.3: Ciclo catalítico de transferência de oxigênio catalisado por heme peroxidases (P= protonporfirina IX)⁷³.

Este mecanismo é seguro para heme peroxidases, mas não está totalmente claro para a oxidação de sulfetos orgânicos do citocromo P-450. A fim de estabilizar o intermediário ativo desta reação, vários estudos estão sendo realizados utilizando modelos sintéticos⁷⁵ com as porfirinas de ferro em diferentes estados de oxidação⁷⁶. Depois das porfirinas, o mais importante sistema de ligantes sintéticos são os salen, especialmente no contexto de catálises por oxidação assimétrica de substratos orgânicos⁷⁷. Os complexos metal-salen possuem características comuns com as metaloporfirinas em aspectos estruturais e atividade catalítica.

3.4 - Sulfoxidação usando complexos metal-bases de Schiff

Os complexos de metal-base de Schiff são muito utilizados como catalisadores na epoxidação de olefinas e outros substratos orgânicos. O mecanismo proposto para tal reação gera controvérsias. Para compreender o mecanismo de transferência do oxigênio dos íons oxometálicos das porfirinas oxo-metal e complexos oxo-metal-salen, os sulfetos orgânicos demonstram ser melhores substratos que as olefinas. Os sulfetos possuem eficiente reatividade e nas reações de oxidação não apresentam reações indesejadas⁷⁷.

Existem várias rotas sintéticas para a preparação destes sulfóxidos, a oxidação assimétrica de sulfetos é a mais atrativa. Como os sulfóxidos são importantes para a formação da ligação C-C e transformação dos grupos funcionais, a pesquisa por novos métodos para a oxidação seletiva de sulfetos para sulfóxidos é contínua⁶³.

Procedimentos baseados nos reagentes modificados de Katsuki-Sharpless são utilizados para esta importante transformação⁷⁸⁻⁸⁰. O uso de hidroperóxido, na presença de quantidades estequiométricas de vários tipos de complexos quirais de titânio, derivados do reagente de Sharpless, demonstrou um rendimento de 91% de produto e até 99,5% de excesso enantiomérico⁷⁹.

O grupo de pesquisa liderado por Katsuki¹⁵ publicou em 1995, resultados da atividade catalítica de complexos quirais de Mn-salen (figura 3.4.1) nas reações de sulfoxidação e os valores encontrados mostraram uma alta enantioseletividade.

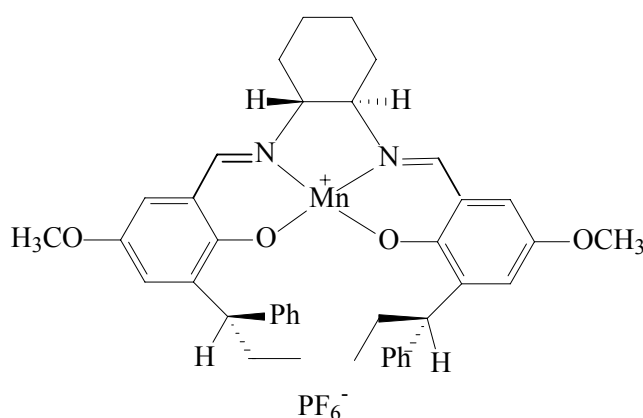


FIGURA 3.4.1: Complexo quiral Mn(III)-salen¹⁵.

Este grupo utilizou 10 mol% do complexo e quantidade equimolar do iodosilbenzeno como agente oxidante em diversos solventes e em temperatura ambiente a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tabela 3.4.3). Assim eles concluíram que os complexos quirais de Mn-salen são eficientes catalisadores e que em temperatura ambiente eles apresentam melhores rendimentos¹⁵.

TABELA 3.4.3: Oxidação assimétrica de alquil aril sulfetos com catalisadores de complexos Mn-salen¹⁵.

Sulfeto (Ar, R)	solvente	Temp.	Tempo (h)	Rend.%	%e.e.	Configuração
C₆H₅, Me	CH ₃ CN	ambiente	2	95	67	S
C₆H₅, Me	C ₆ H ₆	ambiente	2	79	75	S
C₆H₅, Me	C ₆ H ₅ Cl	ambiente	2	93	77	S
C₆H₅, Me	C ₆ H ₅ Cl	ambiente	2	91	39	R
<i>p</i>-O₂NC₆H₄, Me	C ₆ H ₅ Cl	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	2	49	86	(-)
<i>o</i>-BrC₆H₄, Me	CH ₃ CN	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	2	68	87	(-)
<i>o</i>-BrC₆H₄, Me	C ₂ H ₅ CO ₂ Et	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	4	49	74	(-)

A partir dos resultados de Katsuki⁸¹ vários grupos discutem as condições destas reações. Como observado nos resultados acima as reações procedem com melhores resultados quando feitas em temperatura ambiente. A seguir temos os resultados do grupo de Bunce *et al*⁸², em cujos estudos, as reações acontecem a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸². Para o procedimento das reações de oxidação do proquiral PhMeS a seu sulfóxido PhMeSO temos como agente oxidante, uma solução aquosa de 5 % *t*-BuOOH em CH₂Cl₂ ou acetonitrila a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, catalisado pela adição de 10 mol% do complexo. A temperatura baixa foi necessária para suprimir a reação não catalítica que somente pode levar ao produto racêmico. Na presença de [Cu(*R*-salpn)] ou [Cu(*R,R*-salcn)] (figura 3.4.2), as reações prosseguem sem dificuldade até 60% do sulfóxido em 5h, mas com um excesso enantiomérico insignificante de menos de 2%. Nenhuma sulfona foi detectada nas reações com os catalisadores [Cu(*R*-salpn)] ou [Cu(*R,R*-salcn)]⁸².

Os uso dos complexos, [Cu(*R*-busalpn)], [Cu(*R,R*-busalcn)], [VO(*R*-busalpn)] e [VO(*R,R*-busalcn)] com grupos substituintes maiores atuando como catalisadores sob as mesmas condições geraram somente 10 % dos produtos no mesmo período de tempo e com um excesso enantiomérico insignificante⁸². Reações utilizando H₂O₂ ao invés de *t*-BuOOH como oxidante prosseguiram ainda mais lentamente. Contudo, o catalisador [Cu(*R,R*-busalcn)] apresentou um excesso enantiomérico de 14 % e [VO(*R,R*-busalcn)] de 4 %⁸².

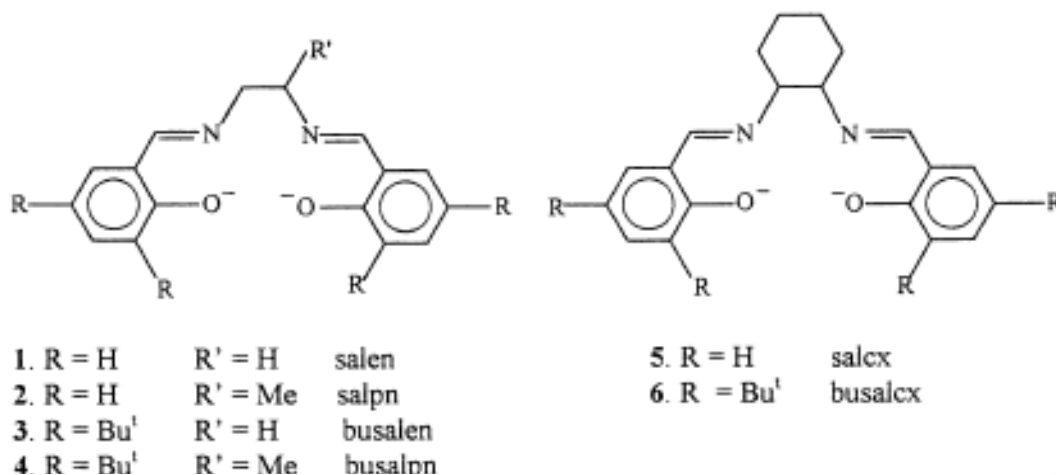


FIGURA 3.4.2: Ligantes bases de Schiff⁸².

Em 2000, pesquisadores da Índia⁸³ utilizando complexos de Oxocromo(V)salen, com diferentes substratos como ArSMe, acetonitrila como solvente em temperatura ambiente e cujo tempo de reação variou de 45 a 240 min. Obtiveram rendimentos de 30-98 %. O fato importante neste estudo foi o efeito dos substituintes dos substratos, pois o tempo de reação para a conversão máxima ao sulfóxido correspondente é diferente. Este parâmetro é de grande importância para a elucidação do mecanismo envolvido nas reações onde fica claro que a reatividade aumenta dos dialquil sulfetos para os aril metil sulfetos⁸³.

Ainda em 2001, Saito e Katsuki⁸⁴, realizaram estudos catalíticos usando espécies quirais de complexos de titânio para sulfoxidação de metil fenil sulfóxidos^{84,85}. O objetivo deste estudo foi examinar a linearidade ou a não linearidade na relação entre os excessos enantioméricos do catalisador e substrato. Os resultados sugeriram que na sulfoxidação utilizando estes complexos quirais de Ti(salen) como catalisador, existe uma relação não-linear entre os excessos enantioméricos. Portanto, o uso de complexos quirais enantiomericamente puros e

complexos quirais racêmicos como catalisadores não demonstram nenhuma relação linear com os excessos enantioméricos dos sulfóxidos.

Uma proposta de mecanismo para sulfoxidação utilizando complexos oxo-metal-salen como catalisadores foi feita em 2003, utilizando complexos de cromo(V)⁸⁶. Um grande problema destas reações, como já foi discutido, é a formação de sulfona. Este estudo também apresenta o mecanismo de formação destes subprodutos indesejáveis. O complexo de cromo(V) utilizado possui ligante com substituintes doadores e retiradores de elétrons e um substancial efeito estérico. Segundo os dados cinéticos obtidos foi proposto o mecanismo de reação (figura 3.4.3) para sulfoxidação, no qual a reação ocorre por um ataque eletrofílico do oxigênio do agente oxidante no enxofre do substrato, que é rico em elétrons.

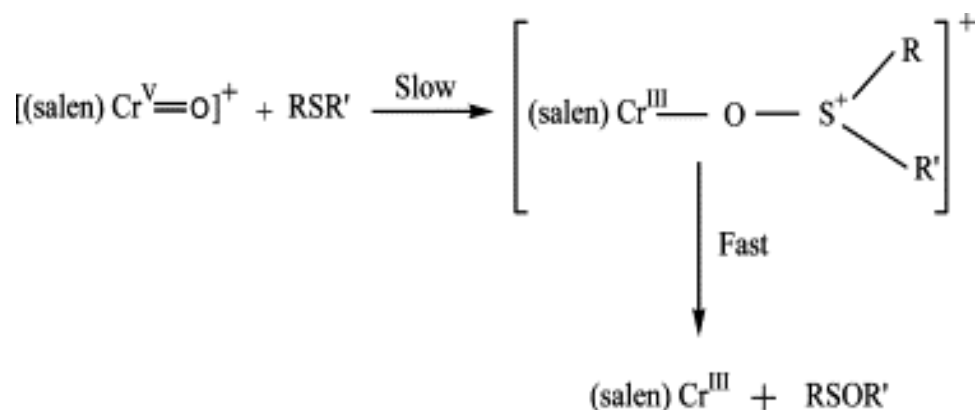


FIGURA 3.4.3: Mecanismo de reação de sulfoxidação utilizando oxo-Cr(V)salen⁸⁶.

Os sulfóxidos orgânicos são substratos bifílicos e eles podem agir como espécies nucleofílicas e eletrofílicas, dependendo da natureza do agente oxidante. Embora os sulfetos e sulfóxidos orgânicos possuam comportamento nucleofílico para o catalisador, os aspectos cinéticos obtidos mostraram ser completamente diferentes. Nos complexos de oxo-cromo(salen), a primeira etapa do mecanismo da reação (figura 3.4.4) é a ligação forte do sulfóxido ao centro de cromo via oxigênio (constante de ligação de 10-150 M⁻¹)⁸⁶. Neste estudo o sulfóxido tem duplo papel, ele atua como ligante doador e como substrato. O oxidante real nestas condições é o sulfóxido de Cr(V) que oxigena o excesso de sulfóxido presente no sistema. Assim o mecanismo mais provável é a oxidação eletrofílica bimolecular

(fora da esfera) pela espécie oxidante, neste caso do sulfóxido, para os sulfóxidos não ligados⁸⁶.

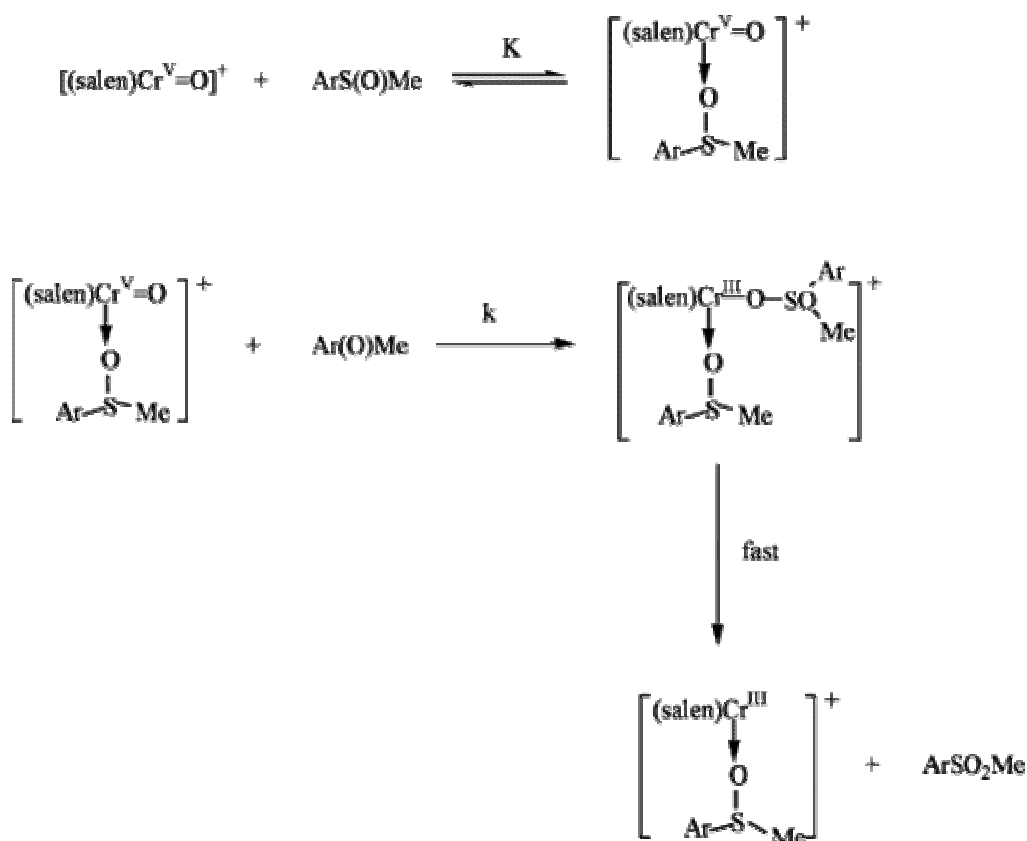


FIGURA 3.4.4: Mecanismo de reação de sulfonação utilizando oxo-Cr(V)salen⁸⁶.

Em 2005, foi publicado pela primeira vez o uso do catalisador de Cu(II) que é reciclado sem perda da atividade catalítica. Neste estudo também foi adicionada na reação uma substância (TEMPO) para aumentar a seletividade e conversão⁸⁷. Foi utilizado 1 mol% do complexo de Cu(II) (figura 3.4.5), 5 mmol de metil fenil sulfeto (substrato padrão), 10 mmol de peróxido de hidrogênio 30 %, 5 mol% de TEMPO, em 2mL de acetonitrila, em temperatura de 20 °C por 4,5 horas.

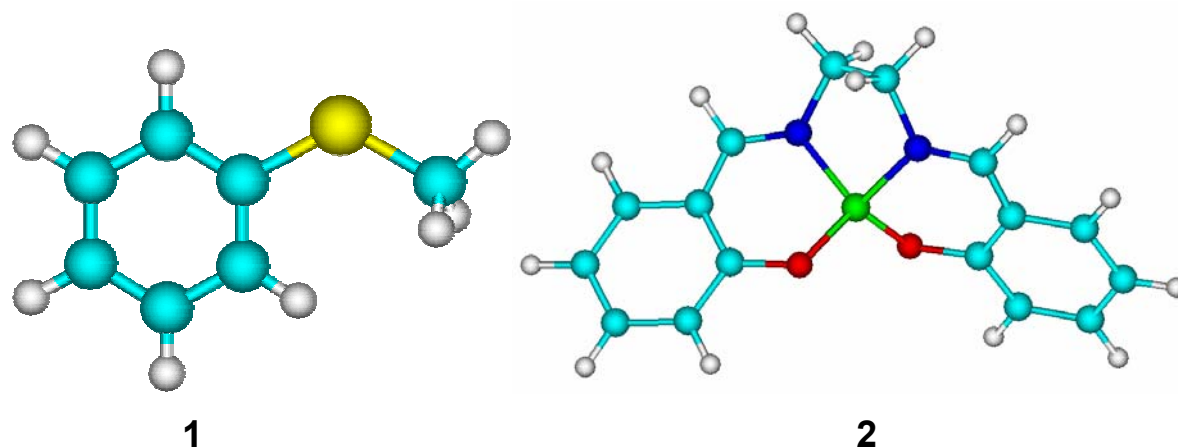


FIGURA 3.4.5: 1- fenilmetilsulfeto 2- N,N'-etilenobis(salicilidenoiminato)Cu(II)⁸⁷.

Analisando os dados obtidos (tabela 3.4.4), percebemos que a seletividade e a conversão do sulfóxido aumenta chegando a valores acima de 99 %. Na ausência do catalisador temos uma conversão de apenas 5 %, evidenciando a eficiência dos complexos de Cu(II)salen nas reações de sulfoxidação. A produção de 6 % de sulfona ocorreu na reação onde a quantidade do TEMPO era inferior à quantidade do substrato e de 11 % na reação onde não foi adicionada esta substância. Na reação onde se utilizou o catalisador recuperado o resultado foi exatamente igual à reação onde utilizava-se um catalisador não reciclado⁸⁷.

TABELA 3.4.4: Oxidação do metil fenil sulfeto⁸⁷.

Complexo	TEMPO	Conversão (%)	Sulfóxido (%)	Sulfona (%)
1mol%	-	70	89	11
-	5mol%	5	>99	-
1mol%	3mol%	90	94	6
1mol%	5mol%	>99	>99	-
recuperado	5mol%	>99	>99	-

3.5- Aplicações dos sulfóxidos

Os sulfóxidos quirais são uma classe muito importante de compostos que estão encontrando aumento significativo como auxiliares quirais em sínteses assimétricas⁸⁸.

O crescimento na química de sulfóxidos orgânicos durante a última década deve-se ao fato da importância destas substâncias como intermediários em sínteses para a produção de uma grande quantidade de moléculas ativas quimicamente e biologicamente. Dentre muitas aplicações sua principal utilização é como agentes terapêuticos como anti-úlceras⁶¹. Esse eficiente inibidor da bomba protônica é conhecido como omeprazole (figura 3.5.1) e o seu tratamento para úlceras gástricas foi aprovado em 1988. Do ponto de vista químico, o omeprazole apresenta duas porções heterocíclicas, o benzoimidazole e a piridina, unidas por uma função sulfóxido que apresenta estereoisomeria⁶¹.

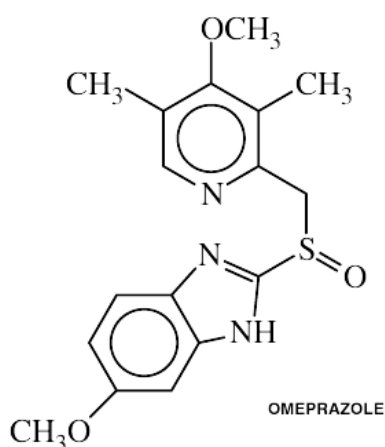


FIGURA 3.5.1: Estrutura química do omeprazole⁶¹.

Encontra-se na literatura a utilização dos sulfóxidos como antibacteriano⁸⁸, fungicida, anti-arterosclerótico, antihipertensivo e cardiotônicos⁸⁹ (figura 3.5.2).

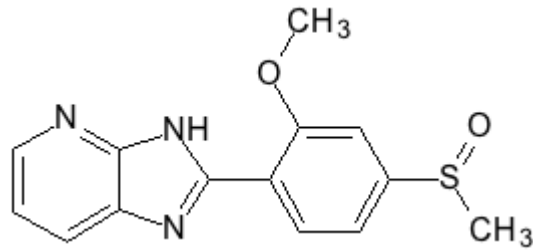


FIGURA 3.5.2: Estrutura química do sulmazole cardiotônico.

Uma outra pesquisa investiga uma substância encontrada em grande quantidade no alho, o *Allium sativum*, contém o sulfóxido S-allyl cisteína (figura 3.5.3), que tem apresentando bons resultados como hipoglicêmico e hipocolesterêmico⁹⁰.

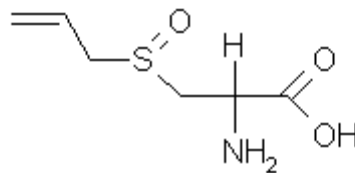


FIGURA 3.5.3: Estrutura química do sulfóxido S-allyl cisteína.

4. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar ligantes base de Schiff derivados do *cis*, *trans*-(±), *1R,2R*-(-) e *1S,2S*-(+)-1,2-diaminocicloexano. Modificar sistematicamente a substituição no anel fenólico utilizando grupos doadores e retiradores de elétrons (figura 4.1).

Substituinte (R)

H
3-metoxi
3-etoxi
5-bromo
5-cloro
3,5-bromo
3,5-cloro

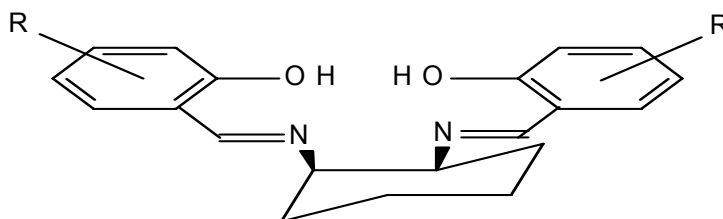


FIGURA 4.1: Estrutura química dos ligantes utilizados neste trabalho.

- Sintetizar a partir dos ligantes, os complexos de Cu(II) e VO(IV).
- Caracterizar ligantes e complexos pelas técnicas:
 - Infravermelho;
 - Ultravioleta-visível;
 - ^1H RMN - ^{13}C RMN e
 - Difração de raios-X.
- Estudar o comportamento térmico dos complexos.
- Estabelecer condições reacionais de oxidação para o metil fenil sulfeto a seu respectivo sulfóxido, utilizando como catalisadores os complexos de base de Schiff.

5. Parte Experimental

5.1 Reagentes utilizados

TABELA 5.1 Listagem dos reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Procedência
1,2-diaminocicloexano	Aldrich Chemical Co.
<i>trans</i> -(±)-1,2-diaminocicloexano	Aldrich Chemical Co.
(+)-ácido tartárico	Aldrich Chemical Co.
<i>o</i> -vanilina	Aldrich Chemical Co.
3-etoxisalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
salicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
4-dietilaminasalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
2,4-diidroxibenzaldeído	Aldrich Chemical Co.
5-bromosalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
5-clorosalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
3,5-bromosalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
3,5-clorosalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
3,5-iodosalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
3,5- <i>t</i> -butilsalicilaldeído	Aldrich Chemical Co.
Sulfato de vanadilo · x hidratado	Alfa Morton Thikol Co.
Acetato de cobre(II)	Synth
Peróxido de hidrogênio	Synth
<i>Terc</i> -butil hidroperóxido	Synth
Tioanisol	Aldrich Chemical Co.
Metil fenil sulfóxido	Aldrich Chemical Co.
Acetona	Synth
Acetonitrila	Synth
Etanol	Synth
Metanol	Synth
Dimetilsulfóxido	Synth
Dimetilformamida	Synth
Clorofórmio	Synth
Dicloroetano	Aldrich Chemical Co.
Dimetilsulfóxido-deuterado	Aldrich Chemical Co.
Clorofórmio deuterado	Aldrich Chemical Co.
Acetato de sódio anidro	Acros Organics
Hidróxido de sódio	Merck
Ácido clorídrico	Mallinckodt
Ácido sulfúrico concentrado	Mallinckodt
Cloreto de níquel(II). 6H ₂ O	ALFA
Hidróxido de potássio	Synth
Brometo de potássio	Synth

5.2- Purificação dos reagentes e solventes

Os solventes e reagentes utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio.

5.3- Preparação dos isômeros e estereoisômeros⁹¹

5.3.1- Separação da mistura *cis* e *trans*-1,2-diaminociclohexano (*cis* – *trans* dac)⁹¹⁻⁹²

Em uma solução de 25 g (0,22 mol) da mistura *cis/trans*-dac em 160 mL de metanol, foram adicionados 26 g de NiCl₂·6H₂O (0,11 mol) em 440 mL de metanol. Após 2 horas em agitação em temperatura ambiente o sólido de cor amarela depositado, [Ni(*cis*-1,2-diaminocicloexano)₂]Cl₂, foi coletado por filtração e lavado com metanol. O sobrenadante de cor violeta referente ao composto [Ni(*trans*-1,2-diaminocicloexano)₂(H₂O)₂]Cl₂ foi devidamente armazenado para posterior tratamento. A figura 5.3.1 está representando o esquema de reação.

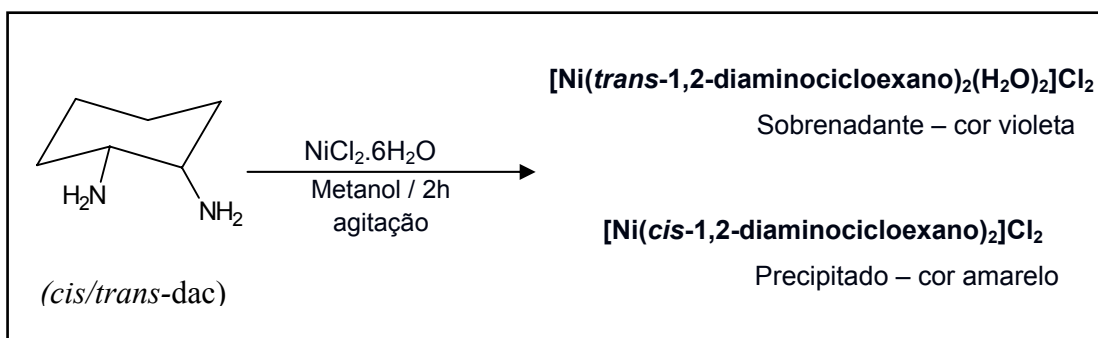


FIGURA 5.3.1: Esquema representativo da reação de separação *cis-trans*- dac.

5.3.2- Obtenção do composto *cis*-1,2-diaminocicloexano(*cis*-dac)⁹¹⁻⁹²

O sólido amarelo obtido na separação da mistura *cis*-*trans*, Ni(*cis*-1,2-diaminocicloexano)₂Cl₂, foi tratado com 15 mL de H₂SO₄ (6 M). O sólido branco obtido foi filtrado a vácuo e lavado com etanol (aproximadamente 10 mL).

Recristalizou-se o sólido formado, *cis*-1,2-diaminocicloexano.H₂SO₄, com água destilada quente, deixou-se que o mesmo atingisse a temperatura ambiente e a solução permaneceu por 12 h em temperatura de 0 °C. Isolou-se o sólido por filtração e deixou-se secar em dessecador. Caracterizou-se o produto por ponto de fusão e espectroscopia na região do infravermelho.

5.3.3- Obtenção do composto *trans*-1,2-diaminocicloexano (*trans*-dac)⁹¹⁻⁹²

A solução de coloração violeta, resultante do isolamento do composto *cis*-dac, foi acidificada com uma solução de 35 mL de HCl (6 M). Para que ocorra a formação do sólido, a solução deve ter um pH de 4,2-4,5 e para o ajuste deste valor adicionou-se lentamente uma solução de NaOH 15 %. Após a obtenção deste valor de pH 4,2, instantaneamente observou-se a formação do precipitado de cor violeta. O sólido (*trans*-dac.2HCl) foi isolado e lavado com água destilada. O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e ponto de fusão.

5.3.4- Resolução do *trans*-(±)-1,2-diaminociclohexano em (1*S*,2*S*)-(+)- e (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminociclohexano (*SS*-dac e *RR*-dac)⁹³

Em um béquer contendo 150 mL de água destilada, adicionou-se o *trans*-dac (280 mmol), e acrescentou-se lentamente (+)-ácido tartárico (560 mmol) com agitação e resfriamento constante. Após a adição do ácido tartárico a mistura reacional foi aquecida (80 °C – 10 min), deixou-se que o mesmo atingisse temperatura ambiente e a solução permaneceu por 12 h em temperatura de 0°C.

O precipitado obtido referente ao estereoisômero *RR*-dac foi isolado por filtração a vácuo em um funil de placa sinterizada e a solução contendo o isômero *SS*-dac foi armazenada. Recristalizou-se o sólido com água quente, e armazenou-se a solução em baixas temperaturas por 12 horas. Filtrou-se utilizando um funil de placa sinterizada e secou-o em dessecador. Desse modo produziu-se o bitartarato de *(1R,2R)*-(-)-diaminociclohexano.

O bitartarato de *(1S,2S)*-(+)-diaminociclohexano foi produzido adicionando-se à parte líquida do filtrado 45,14 g (301 mmol) de (+)-ácido tartárico, sob agitação e água destilada suficiente para dissolver as matérias sólidas. Após solubilizar todo o conteúdo adicionou-se lentamente etanol até obter um ponto de óleo. Imediatamente observou-se a formação do precipitado branco. A mistura reacional foi refrigerada por 12 horas. O sólido foi isolado por filtração a vácuo e armazenado em dessecador.

Cada sólido foi dissolvido em uma solução aquosa de KOH concentrado e destilou-se a solução por arraste de vapor. O destilado foi coletado em um frasco contendo HCl formando soluções de hidrocloreto.

O solvente foi evaporado em um rotaevaporador e o sólido obtido foi recristalizado com etanol. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e medidas de luz plano polarizada.

5.4- Sínteses dos ligantes ⁹⁴

As bases de Schiff ou iminas, $R_2C=NR$ são produtos da condensação de substâncias carbonílicas reagindo com uma amina primária (figura 5.4.1).

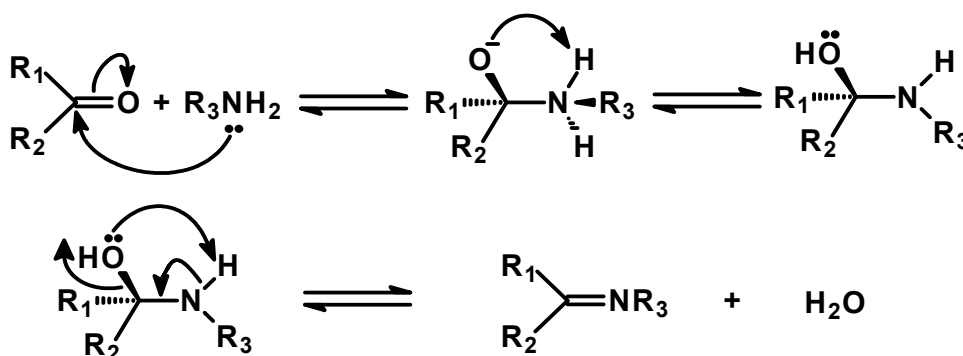


FIGURA 5.4.1: Mecanismo geral da reação de obtenção da base de Schiff

As sínteses dos ligantes bases de Schiff seguem uma seqüência reacional semelhante à mostrada na figura 5.4.2, porém com detalhes experimentais distintos em decorrência dos diferentes métodos utilizados para a obtenção dos isômeros do 1,2-diaminocicloexano, cabendo detalhar o procedimento experimental para cada um deles separadamente.

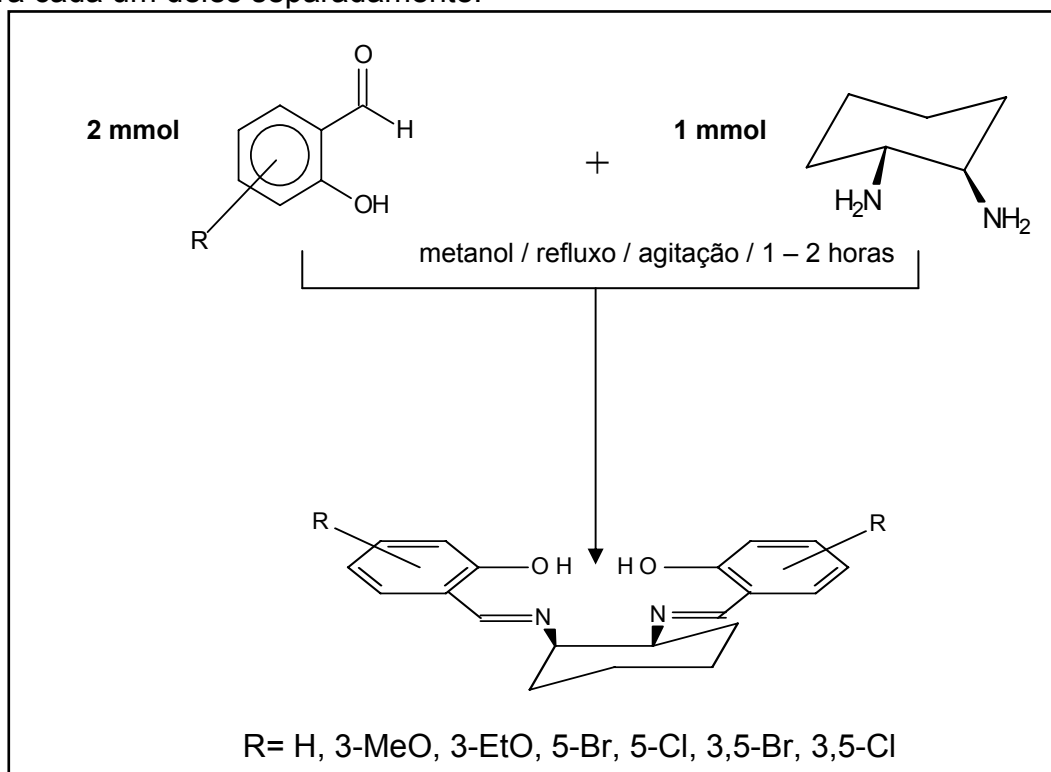


FIGURA 5.4.2: Esquema representativo da reação de obtenção dos ligantes.

5.4.1- Sínteses dos ligantes *cis*-1,2-diaminocicloexano (*cis*-salcn)⁹⁵

Adicionou-se em um béquer contendo 10 mL de água destilada, 1 mmol de sulfato do *cis*-dac em agitação e refluxo. Foram adicionados 2mmol de acetato de sódio anidro previamente dissolvidos em 5 mL água destilada. Adicionou-se 30 mL de metanol e 2 mmol do salicilaldeído correspondente. A solução foi reduzida a 50% do volume inicial e observou-se a formação de um precipitado de cor amarela. Cessou-se a reação após 3 horas em agitação e refluxo. A reação foi refrigerada a temperatura de aproximadamente 0 °C por 12 horas. O material sólido foi isolado por filtração utilizando funil de placa sinterizada e armazenado em dessecador.

5.4.2- Sínteses dos ligantes *trans*-(±)-1,2-diaminocicloexano (*trans-salcn*)⁹⁶

4 mmol do salicilaldeído correspondente foram adicionados em 50 mL de etanol sob agitação e refluxo. Lentamente acrescentou-se 2 mmol do *trans*-dac (99% Aldrich). Após 3 horas de reação foi cessado o aquecimento e a solução permaneceu em repouso por 12 horas em temperatura de 0°C.

5.4.3- Sínteses dos ligantes *RR* e *SS-dac*

Utilizados na forma de hidrocloreto as aminas *RR* e *SS-dac* (1mmol), foram solubilizadas em 10mL de água destilada e adicionou-se 2 mmol de acetato de sódio anidro previamente dissolvidos em 5mL de água destilada. Acrescentou-se 30 mL de metanol e iniciou-se agitação e refluxo. Lentamente adicionou-se o salicilaldeído correspondente. A reação permaneceu nestas condições por 3 horas e armazenada sob refrigeração por 12 horas. Isolou-se o precipitado por filtração á vácuo.

5.5- Sínteses dos complexos

A reação de complexação dos ligantes com sal de metal é executada normalmente em álcool como solvente, a menos que a reatividade dos reagentes utilizados ou o produto proíba isto ⁹⁷.

O ligante e o sal metálico podem ser utilizados em quantidades equimolares, ou sal de metal pode ser usado em excesso. Quando o complexo desejado é solúvel em solventes orgânicos, um excesso do sal de metal é usado para dirigir a completa reação, e o sal residual é retirado lavando-se com água.

3 mmol de ligante foram dissolvidos em 30 mL de etanol ⁹⁸⁻⁹⁹. Esta mistura permaneceu sob agitação constante e refluxo. 3mmol do metal correspondente foram dissolvidos em água destilada e adicionados lentamente na solução em refluxo. As soluções que inicialmente eram de cor amarelada, tornaram-se verdes com a adição do sulfato de vanadilo e arroxeadas quando utilizado o

acetato de cobre(II). Cabe ressaltar que para os complexos de oxovanádio(IV) antes da adição do sal metálico, foram acrescentados às soluções 6 mmol de acetato de sódio para a desprotonação dos ligantes. As misturas permaneceram por aproximadamente 2 horas em refluxo e agitação constante. Após este período a solução permaneceu apenas em agitação até que a mesma atingisse temperatura ambiente. As soluções foram armazenadas em temperatura de aproximadamente 0°C por 24 horas.

Os sólidos foram isolados deste meio por filtração, lavados com etanol previamente resfriado e água destilada para retirar excessos do sal metálico da reação.

5.5.1- Purificação dos complexos

Os complexos do metal podem ser purificados por cristalização, e às vezes por coluna cromatográfica a menos que eles sejam degradados facilmente. Frequentemente eles são totalmente sólidos e coloridos, a cor depende do íon do metal central. Os complexos de metal de transição de ligantes salen geralmente exibem uma coloração tipicamente brilhante, como verde para os complexos de oxovanádio e marrom a violeta para os complexos de cobre.

Os sólidos obtidos nas sínteses foram dissolvidos em 30 mL de etanol previamente aquecido, e permanecendo em agitação magnética por aproximadamente 30 minutos. Os sólidos residuais foram isolados por filtração, lavados com água destilada e armazenados em dessecadores por 7 dias. Utilizou-se água destilada para retirada de acetato de sódio utilizado na síntese para a desprotonação dos ligantes.

5.5.2- Teste de Solubilidade

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

5.6- Testes catalíticos

Para os testes catalíticos foram utilizados dois tipos de agentes oxidantes o peróxido de hidrogênio e o tert-butil hidroperóxido.

Testes catalíticos preliminares foram efetuados para a otimização das condições do equipamento. As condições utilizadas estão apresentadas no item 5.7.11.

5.6.1- Reações de sulfoxidação⁸²

Em 25mL de acetonitrila adicionou-se (0,62 mL; 5,3 mmol) tioanisol e 0,38 mmol do complexo colocou-se sob agitação magnética constante e temperatura de aproximadamente 0 °C.

Foi adicionada uma solução de 25 mL de acetonitrila e (5,3 mmol) do agente oxidante. Depois de completas 5 horas de reação, uma alíquota de 1 µL da solução foi injetada em um cromatógrafo de fase gasosa.

5.6.2- Identificação dos picos

Para a identificação do pico do substrato foi utilizada uma amostra comercial do metil fenil sulfóxido, cujo tempo de retenção nos possibilitou a identificação do produto, pois alguns cromatogramas apresentaram mais de um pico na região de 15 a 17 minutos.

Para o reconhecimento do pico do agente oxidante foi injetada uma alíquota de 1 µL de solução acetonitrila e agente oxidante (H₂O₂ / *t*-BuOOH) em quantidades iguais as utilizadas nas reações.

5.6.3- Determinação da curva de calibração

Foram preparadas soluções do substrato (tioanisol) em concentrações que variaram de 10 a 100%. 1 µL de cada solução foram injetados em cromatógrafo à gás e determinou-se pelo cromatograma a área para cada concentração. Com os

dados obtidos foi construída uma curva de calibração do substrato. No eixo x encontramos as concentrações das soluções e no eixo y a área correspondente para cada concentração. Com o auxílio do programa computacional (ORIGIN 6.0) foi possível encontrar a equação da curva e utilizá-la para calcular os rendimentos dos produtos obtidos pelas reações catalisadas.

5.7- Equipamentos

5.7.1- Ponto de fusão

Foram realizadas medidas de ponto de fusão para os ligantes e complexos. As medidas foram determinadas em um aparelho modelo MELT-TEMP II.

5.7.2- Análise elementar

As análises elementares de CHN a partir das amostras sólidas dos complexos sintetizados foram realizadas no laboratório de Microanálises do Departamento de Química- UFSCar. O aparelho utilizado foi Fison EA-1108-CHNS-O.

5.7.3- Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível, UV-vis

Os espectros eletrônicos dos ligantes e complexos foram adquiridos na região de 260 a 800nm, utilizando equipamentos como espectrofotômetro SHIMADZU 1533 pertencente ao Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do IQSC-USP e espectrofotômetro SHIMADZU MultSpec 1501 pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas, Catálise e Cinética DQ-UFSCar. As soluções foram preparadas utilizando dimetilsulfóxido como solvente e em concentrações na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} mol.L⁻¹. A absorvidade molar dos ligantes e complexos foi calculada pela aplicação da Lei de Lambert-Beer nos comprimentos de onda selecionados.

5.7.4- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, IV

Estes espectros foram registrados a partir de amostras em pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas em diferentes espectrofotômetros da marca BOMEM modelo MB 102 FTIR sendo dois pertencentes ao DQ-UFSCar e um terceiro do gentilmente cedido pela Dra Carla C. S. Cavalheiro do grupo de Fotoquímica do IQSC-USP. A resolução utilizada foi 4 cm^{-1} e com número de varreduras igual a 64.

5.7.5- Ressonância Magnética Nuclear, RMN

A análise estrutural por RMN, dos ligantes sintetizados, foi realizada em clorofórmio (dmsO-d_6), utilizando-se tubos de 5 mm. As soluções foram preparadas fazendo-se a dissolução dos compostos (25-40 mg) no solvente citado em um béquer de 5 mL e em seguida transferida para tubo. Usou-se como referência interna tetrametilsilano. Os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN foram adquiridos num espectrômetro BRUKER, ARX 400 MHz, 9.7 Tesla, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da UFSCar pela técnica Luciana Vizotto. O processamento e o tratamento dos dados foram realizados utilizando o programa SpinWorks 2.4 PL5.

5.7.6 Análise Termogravimétrica, TG

As medidas TG foram realizadas em um termoanalisador DuPont 2000 acoplada a um módulo termogravimétrico TGA 951, usando massa de aproximadamente 7 mg, suporte da amostra de platina, razão de aquecimento $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (vazão $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

5.7.7- Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

As medidas de DSC foram realizadas em um termoanalisador DuPont 2000 acoplado com um módulo calorimétrico diferencial DSC 910, pertencente ao Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do IQSC-USP, utilizando-se amostras de 3mg, suporte da amostra de platina, razão de aquecimento $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (vazão $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

5.7.8- Difração de raios-X

A coleta de dados foi feita em um difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$, pelo grupo da Profa. Dra. Regina H. A. Santos do grupo de cristalografia do IQSC-USP. A redução e análises preliminares dos dados, a solução da estrutura e o refinamento foram executados utilizando o sistema WinGX¹⁰⁰. A resolução das estruturas foi feita pelo Método de Patterson usando o sistema SIR97 e refinada por método de mínimos quadrados, SHELXL97¹⁰¹. Para garantir a confiabilidade química do modelo, a análise dos parâmetros geométricos foi feita pelo sistema Platon¹⁰². As representações gráficas das estruturas foram geradas usando o ORTEP3 for Windows¹⁰¹. Para a obtenção dos cristais de ligantes e complexos, utilizamos soluções diluídas das amostras, etanol para os ligantes e acetonitrila para os complexos. Estas soluções foram evaporadas lentamente (6 meses a 1 ano).

5.7.9- Polarímetro

Utilizou-se a polarimetria para determinação dos valores de desvio do plano de vibração da luz polarizada para os ligantes com atividade óptica. O poder rotatório específico $[\alpha]$ foi determinado pela equação:

$$[\alpha] = 100\alpha / bC$$

onde:

b= espessura em decímetro da cubeta utilizada

C = concentração em gramas por litro

α = ângulo de rotação observada

As medidas de α foram obtidas em um polarímetro Perkin Elmer 241, com lâmpada de sódio. Foram utilizadas soluções de concentração conhecida (2g/10mL) utilizando como solvente clorofórmio.

5.7.10- Cromatografia em fase gasosa

O cromatógrafo utilizado para identificação foi GC-17A- SHIMADZU do Laboratório de Alimentos, coordenado pela Profa. Dra. Lúcia Helena Seron.

Deteccção: FID

Coluna capilar DB-5 de polaridade intermediaria 30 m x 0,25 mm ID;
 $d_1=0,25 \mu\text{m}$

Temperatura inicial da coluna: 50°C

Temperatura final da coluna: 250°C

Temperatura do detector: 250°C

Temperatura da unidade de injeção: 200°C

Gás de arraste: Nitrogênio

Volume de injeção da amostra: 1 μL

Rampa de Aquecimento: 50-165°C (7°C/min.)

165-250°C(4°C/min.)

Os cromatogramas foram obtidos por um integrador acoplado ao cromatógrafo.

6. Resultados e Discussão

6.1- Separação da mistura *cis-dac* e *trans-dac*

Esta etapa foi realizada duas vezes. Na primeira tentativa optamos pela utilização de etanol para viabilizar economicamente a síntese, mas o rendimento obtido para o composto amarelo de $[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2]\text{Cl}_2$ (figura 6.1.1) foi inferior ao apresentado pela literatura⁹¹. Obtivemos apenas 3,5 g do composto enquanto a literatura apresenta um rendimento de 7,9 g. A solução violeta contendo o composto $[\text{Ni}(\textit{trans}(\pm)\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, (figura 6.1.1) foi armazenada durante 7 dias em refrigeração. Neste período observamos o aparecimento do precipitado amarelo do composto *cis* indicando que a separação não foi totalizada durante a síntese, o que também explica o baixo rendimento do composto *cis*. Devido às perdas ocorridas durante o processo de separação se fez necessário uma nova síntese, sendo esta efetuada de forma idêntica à referência⁹¹, utilizando como solvente o metanol. O rendimento do composto *cis* foi de 9,2 g e a solução violeta (*trans*) não apresentou resquícios do composto *cis*.

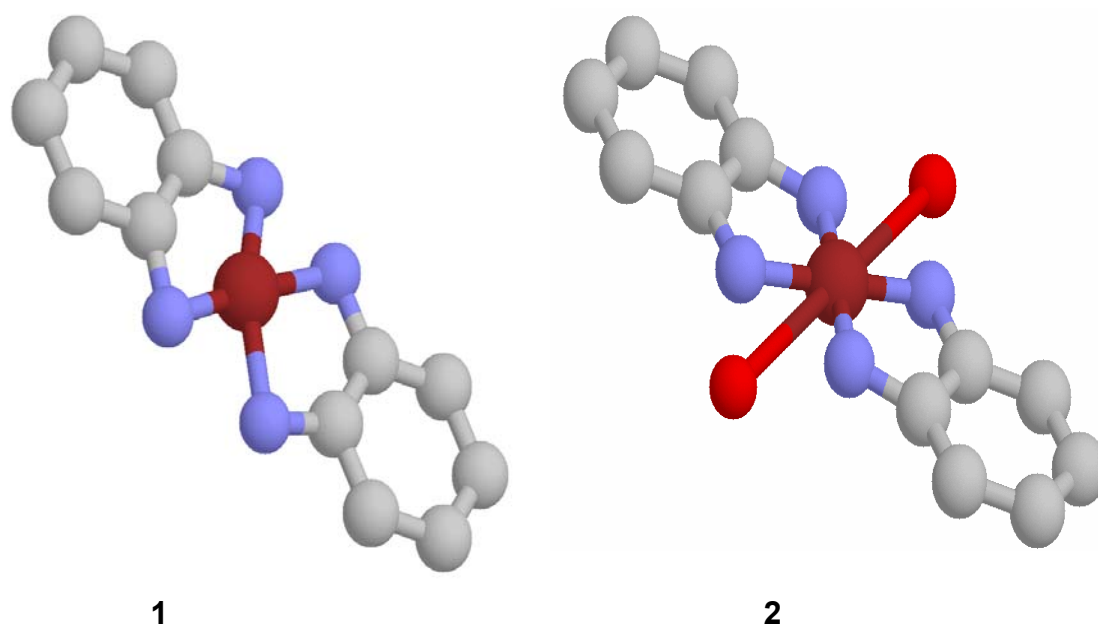


FIGURA 6.1.1: Estruturas dos complexos de Ni. 1- $[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2]\text{Cl}_2$ e 2- $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

O aumento da eficiência da síntese quando se utiliza o metanol ao invés do etanol pode ser explicado pelo efeito microscópico da solvatação. A solvatação é a interação dos íons do soluto com as moléculas do solvente e sua eficiência depende da polaridade do solvente, isto é, uma maior polaridade do solvente garante uma melhor solvatação dos íons ¹⁰³. Um dos parâmetros macroscópicos para medir a polaridade é a constante dielétrica ϵ . Para o metanol temos um valor da constante dielétrica de 33 que é maior que a do etanol ($\epsilon=24,3$)¹⁰⁴. Assim por ter um poder de solvatação maior, o metanol pode deslocar o equilíbrio da reação aumentando o valor da constante.

A separação dos isômeros *cis* e *trans* acontece por meio da formação de um composto seletivo formado por cada uma das espécies com íons Ni(II). A formação de complexos de Ni(II) com estruturas diferentes ocorre porque em solução o composto $[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2]\text{Cl}_2$ é diamagnético, (solúvel em água e pouco solúvel em metanol) e o composto $[\text{Ni}(\textit{trans}(\pm)\text{-}1,2\text{-diaminocicloexano})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ produz exclusivamente compostos paramagnéticos⁹¹. Ambos os compostos apresentaram estabilidade no estado sólido, mas decompõem-se em temperaturas superiores a 350 °C. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho para comparação com os espectros dos compostos também apresentados na literatura ⁹¹ (figura 6.1.2).

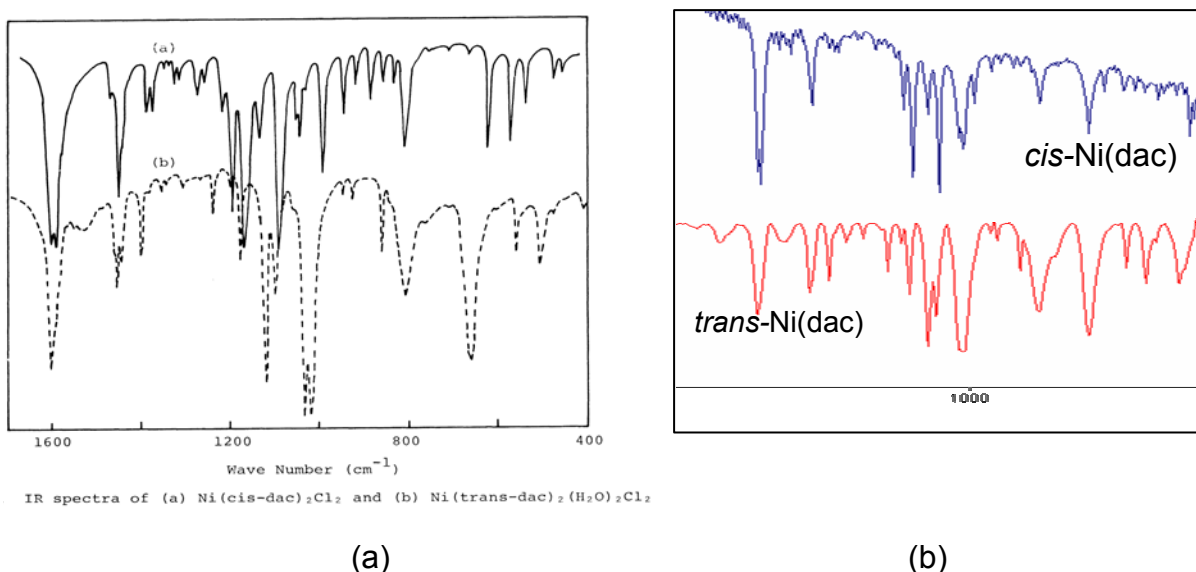


FIGURA 6.1.2: Comparação dos espectros de infravermelho dos compostos de níquel:(a) espectros de IV dos compostos obtidos na literatura ⁹¹; (b) espectros de IV dos compostos sintetizados: Ni-*cis*-dac e Ni-*trans*-dac.

Observando os espectros encontrados na literatura⁹¹ e os obtidos experimentalmente na região compreendida entre 1600-400 cm^{-1} , encontramos uma grande quantidade de bandas similares, o que consolida a rota sintética utilizada e o sucesso da separação dos isômeros. A seguir apresentamos os espectros de IV para os compostos e a discussão das principais bandas.

Analisando o espectro vibracional (figura 6.1.3) temos para o composto *cis* bandas que podem ser atribuídas ao estiramento do C-H do hidrocarboneto cíclico na região de 3073 e 3171 cm^{-1} , as quais podem ser vistas no espectro do composto *trans* porque essas bandas estão sobrepostas pela banda larga atribuída ao estiramento do O-H (3250 cm^{-1})¹⁰⁵.

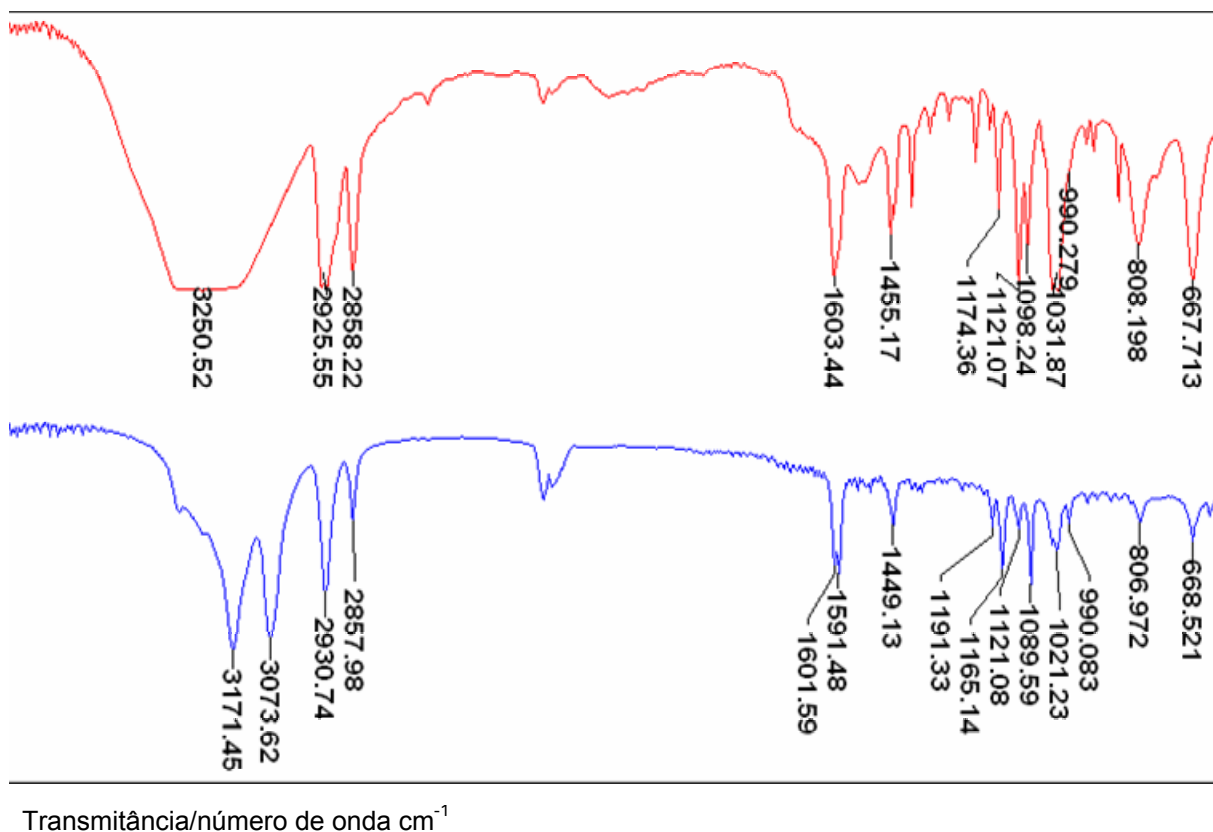


FIGURA 6.1.3: Espectros de IV dos complexos: [Ni(*trans*-1,2-diaminocicloexano)₂(H₂O)₂]₂Cl₂ (vermelho) e [Ni(*cis*-1,2-diaminocicloexano)₂]₂Cl₂ (azul)

Com exceção da região de 4000 – 3000 cm^{-1} , ambos os compostos apresentam similaridade, onde encontramos na região de 2857-2930 cm^{-1} o estiramento de N-H e em 1591-1603 cm^{-1} bandas correspondentes à deformação angular do N-H. Não é possível visualizar a banda da ligação M-N que ocorre na região entre 440-330 cm^{-1} ¹⁰⁶.

6.2- Sulfato *cis*-1,2-diaminocicloexano (*cis*-dac)

O sulfato de *cis*-dac foi facilmente obtido na forma de sólido e coloração branca. A técnica usada para caracterização foi a espectroscopia na região do Infravermelho e ponto de fusão. O valor do ponto de fusão para este composto foi de 356-357 °C (Lit. 354-356 °C)⁹⁵.

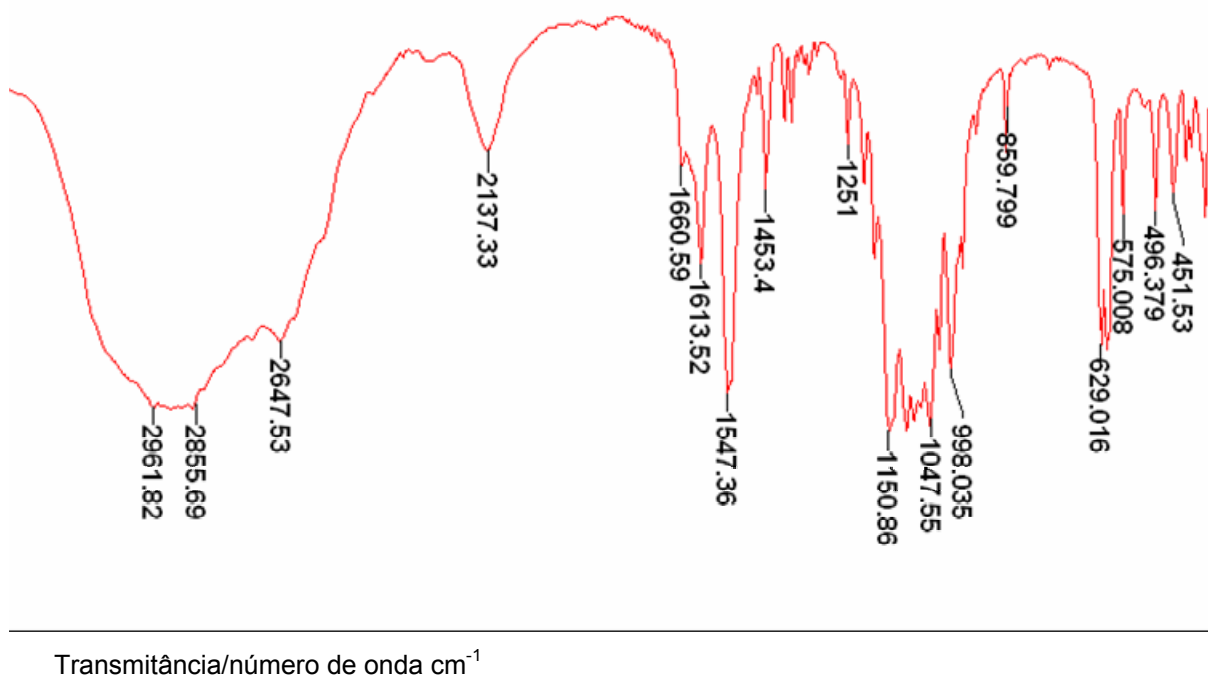


Figura 6.2.1: Espectros de IV do sulfato *cis*-dac.

O espectro (figura 6.2.1) apresenta as bandas para o composto sulfato de *cis*-1,2-diaminocicloexano. Encontra-se na região de 2600- 3000 cm^{-1} uma banda larga do estiramento O-H de H_2O (água destilada utilizada na recristalização do composto)¹⁰⁵. Em 1150 cm^{-1} e 629 cm^{-1} temos a deformação axial simétrica do sulfato. Em 1547 cm^{-1} , deformação angular do N-H. Entre 1047- 1100 cm^{-1} temos a deformação axial C-N¹⁰⁵.

6.3- Composto *trans*-1,2-diaminocicloexano (*trans*-dac)

Observamos que a adição da base (NaOH) deve ser feita lentamente, pois a formação do precipitado ocorre na faixa de pH 4.2-4.5. Em valores maiores ou menores não há formação. Este composto foi sintetizado, mas não foi utilizado. O valor do ponto de fusão foi de 325-329°C comparando com a literatura⁹¹ temos 321-326°C. Para as sínteses foi utilizado o reagente (\pm)-*trans*-1,2-diaminocicloexano adquirido comercialmente.

6.4- Separação do (1S, 2S)-(+)- e (1R, 2R)-(-)-1,2-diaminocicloexano a partir do (\pm)-*trans*-1,2-diaminocicloexano

As diaminas opticamente ativas são produtos comerciais, no caso particular das 1,2-diaminocicloexano, não são comercializadas no país e o grama do composto (1R,2R)-(-)-1,2-diaminocicloexano ou (1S,2S)-(+)-1,2-diaminocicloexano custa R\$279,06 (Sigma-Aldrich, 2007). Devido à inviabilidade econômica, fez-se necessário à separação destes compostos. O reagente utilizado foi o (\pm)-*trans*-1,2-diaminocicloexano (obtido comercialmente). A separação destes compostos foi realizada facilmente e eles foram obtidos na forma de hidrocloreto. Apresentaram estabilidade na forma sólida e coloração branca. Para a caracterização dos estereoisômeros foram executadas medidas de luz plano-polarizada e calculados os valores da rotação específica (tabela 6.4.1).

Observando os valores na tabela 6.4.1, a mistura *cis/trans* e o racemato *trans*-(\pm)-1,2-diaminocicloexano apresentaram valores próximos de (α) e (α_D), o que é esperado, pois o isômero *cis* não deve apresentar desvio de luz plano polarizada. Os valores obtidos para (1S,2S)-(+)- e (1R,2R)-(-)-1,2-diaminocicloexano, traduzem a eficiência do procedimento utilizado⁹³.

TABELA 6.4.1: Valores de (α) e (α_D) para os compostos (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocicloexano, (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocicloexano, *trans*-(\pm)-1,2-diaminocicloexano e *cis/trans*-1,2-diaminocicloexano.

Composto	α	α_D
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(-)-1,2-diaminocicloexano	-1,812°	-9,06°
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-(+)-1,2-diaminocicloexano	+2,116°	+10,58°
<i>trans</i> -(\pm)-1,2-diaminocicloexano	+0,022°	+0,011°
<i>cis/trans</i> -1,2-diaminocicloexano	+0,020°	+0,010°

6.5- Síntese dos ligantes

6.5.1- Ligantes *cis-salcn*

As sínteses dos ligantes *cis* apresentaram maiores dificuldades para formação do precipitado. A reação para estes ligantes ocorre lentamente. Após 4 horas de reação a quantidade do precipitado formado é mínima e observa-se uma quantia de massa pastosa de cor branca, indicando a formação de um subproduto: o sulfato de sódio. O subproduto é formado pela reação do sulfato da amina com os íons sódio dissociados, devido à adição de acetato de sódio. Não seria adequada uma modificação na rota sintética porque é necessário o uso de um acetato para desprotonação da amina. O subproduto da reação foi isolado e analisado por IV. A presença de sulfato de sódio como subproduto da reação foi confirmada por comparação do espectro do subproduto com uma amostra comercial (figura 6.5.1). As soluções resultantes do isolamento do subproduto foram evaporadas até diminuição de metade do conteúdo, aproximadamente 5mL e adicionados 15 mL de clorofórmio/hexano na proporção 3:1 respectivamente. Os sólidos foram obtidos após a evaporação dos solventes.

A formação do subproduto nas reações ocasionou um rendimento sintético relativamente baixo para esse tipo de ligante 43-56% (tabela 6.5.1). Os ligantes apresentaram coloração de vários tons de amarelo e em geral apresentaram-se insolúveis em água (temperatura ambiente e com aquecimento) e muito solúveis em acetonitrila, acetona, clorofórmio, diclorometano, DMSO, DMF. São solúveis em

solventes cujas constantes dielétricas são de valores intermediários a baixos, ou seja em solventes mais “apolares”.

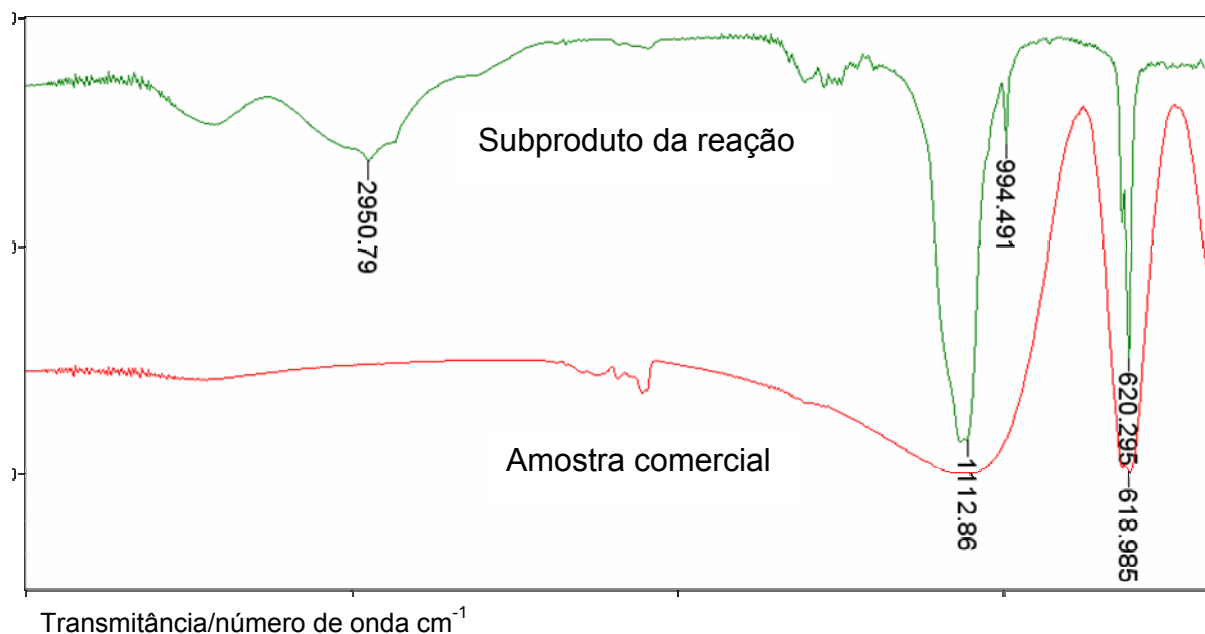


FIGURA 6.5.1: Espectros de IV: Subproduto da reação e amostra comercial de Na_2SO_4 anidro.

TABELA 6.5.1: Ligantes *cis*: Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.

Ligante	Fórmula	F.W. (g/mol)	Rend.(%)	P. de Fusão(°C)
salcn	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	322,40	45	121,1
3-MeO(salcn)	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	382,40	43	130,5
3-EtO(salcn)	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$	410,40	47	124,2
5-Br(salcn)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$	480,20	50	123,9
5-Cl(salcn)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	391,30	54	135,9
3,5-Br(salcn)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_4$	637,99	52	225,7
3,5-Cl(salcn)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$	460,18	56	214,1

6.5.2- Ligantes *trans-salcn*

Os ligantes *trans-salcn* foram obtidos sem dificuldade e a precipitação ocorreu instantaneamente após a adição da amina. Os valores dos rendimentos obtidos foram bem próximos aos calculados teoricamente. Os resultados dos testes de solubilidade foram idênticos aos dos ligantes *cis*. Os valores dos rendimentos experimentais estão dispostos na tabela 6.5.2

TABELA 6.5.2: Ligantes *trans*: Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.

Ligante	Fórmula	F.W. (g/mol)	Rend.(%)	P. de Fusão(°C)
salcn	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	322,40	90	120,5
3-MeO(salcn)	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,40	94	128,8
3-EtO(salcn)	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄	410,40	86	123,5
5-Br(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Br ₂	480,20	85	159,5
5-Cl(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cl ₂	391,30	89	160,8
3,5-Br(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Br ₄	637,99	92	235,3
3,5-Cl(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cl ₄	460,18	88	214,9

6.5.3- Ligantes *S,S-* e *R,R(salcn)*

A síntese destes ligantes foi extremamente trabalhosa, os ligantes com substituição 3,5-Cl(salcn) e 3,5-Br(salcn) foram formados instantaneamente após adição do aldeído. Com 3 horas de reação apenas os ligantes de substituição 5-Cl(salcn), 5-Br(salcn), foram obtidos. Para os ligantes com substituição H(salcn) e 3-MeO(salcn) a formação do precipitado ocorreu após 12 horas durante a refrigeração em temperaturas inferiores a 0°C. A precipitação do ligante SS-3-EtO(salcn) ocorreu após adicionarmos pequenas quantidades de um solvente apolar (tolueno). O ligante RR-3-EtO(salcn) foi mais trabalhoso, pois com a adição do solvente apolar o composto passou a uma consistência de graxa. O problema foi solucionado adicionando uma quantidade suficiente de clorofórmio/hexano 3:1 para solubilizar o produto e com a evaporação dos solventes o sólido foi coletado. Os testes de solubilidade foram semelhantes aos dos ligantes *cis-salcn* (item 6.5.1). O rendimento foi de 41-76% (tabela 6.5.3)

TABELA 6.5.3: Ligantes *RR-(salcn)* e *SS-(salcn)*: Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.

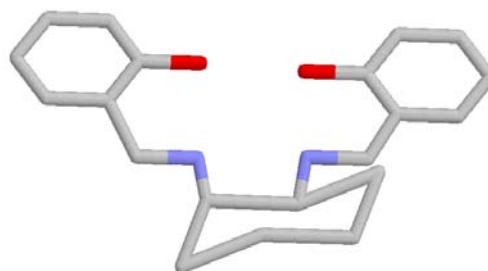
Ligante	Fórmula	F.W. (g/mol)	Rend.(%)		P. de Fusão(°C)	
			<i>RR</i>	<i>SS</i>	<i>RR</i>	<i>SS</i>
salcn	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	322,40	68	61	116-118	117-118
3-MeO(salcn)	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,40	50	45	132-133	133-134
3-EtO(salcn)	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄	410,40	41	46	122-123	121-122
5-Br(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Br ₂	480,20	71	73	165-166	161-162
5-Cl(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cl ₂	391,30	65	70	159-160	159-160
3,5-Br(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Br ₄	637,99	72	75	223-224	225-226
3,5-Cl(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cl ₄	460,18	76	72	207-208	210-211

6.6- Caracterização dos ligantes

A apresentação dos dados dos ligantes foi feita em forma de tabelas. Devido ao grande número de ligantes sintetizados não estão ilustrados todos os espectros. Os espectros faltantes no texto são encontrados no anexo 1, 2 e 3 do CD-ROM. Os dados estão dispostos seguindo a ordem de substituição dos ligantes. Todos os dados apresentados foram comparados com os compostos idênticos ou similares encontrados na literatura¹⁰⁷⁻¹¹⁵, exceto os compostos *cis-salcn* que não apresentam muitos dados publicados.

A apresentação dos resultados da caracterização é iniciada pelos ligantes *salcn* que são os ligantes mais simples utilizados neste trabalho. Devido à similaridade entre os 28 ligantes optamos por uma discussão detalhada para os ligantes *salcn*. Para os outros ligantes serão discutidas somente as modificações observadas pela influência do substituinte.

6.6.1- Ligantes salen



6.6.1.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

A atribuição total dos espectros de infravermelho das bases de Schiff geralmente é muito difícil, pois existem vários acoplamentos vibracionais na molécula^{108,109}. Devido ao grande número de dados apresentados na literatura, muitas atribuições geram controvérsias^{108,116}.

Os ligantes, base de Schiff tipo salen, possuem em sua estrutura um grupo hidroxila (OH) na posição *orto* ao grupo imina. Nos espectros da região do infravermelho espera-se a presença de uma banda forte na região de 3800-3300cm⁻¹ característica do estiramento O-H^{98,117}. Observando esta região nos espectros (figura 6.6.1.1) nota-se a ausência desta banda. A ausência do estiramento O-H, pode ser justificada pelo deslocamento desta banda para regiões de menor frequência causada pela interação OH---N=C (figura 6.6.1.2)¹⁰⁹. Quando ocorre a formação da ligação intramolecular do hidrogênio, a ligação OH é então enfraquecida, deslocando o estiramento para frequências menores, onde ocorre um alargamento da banda podendo ter o total desaparecimento¹¹⁰. A relativa planaridade destes ligantes somada com a distância intramolecular adequada favorece a ligação de hidrogênio¹⁰⁹. A presença de grupos doadores no anel benzênico faz existir um aumento na densidade eletrônica no oxigênio do grupo hidroxila o que favorece uma ligação forte O-H. Entretanto, existe também a presença do par de elétrons livre do nitrogênio do grupo imina somado com o caráter básico do nitrogênio que apresenta uma configuração sp², que dispõe facilmente o seu par de elétrons favorecendo a ligação do hidrogênio¹¹⁰. A localização da banda de estiramento do NHO é na região de 3019 e 3014cm⁻¹¹⁰⁹.

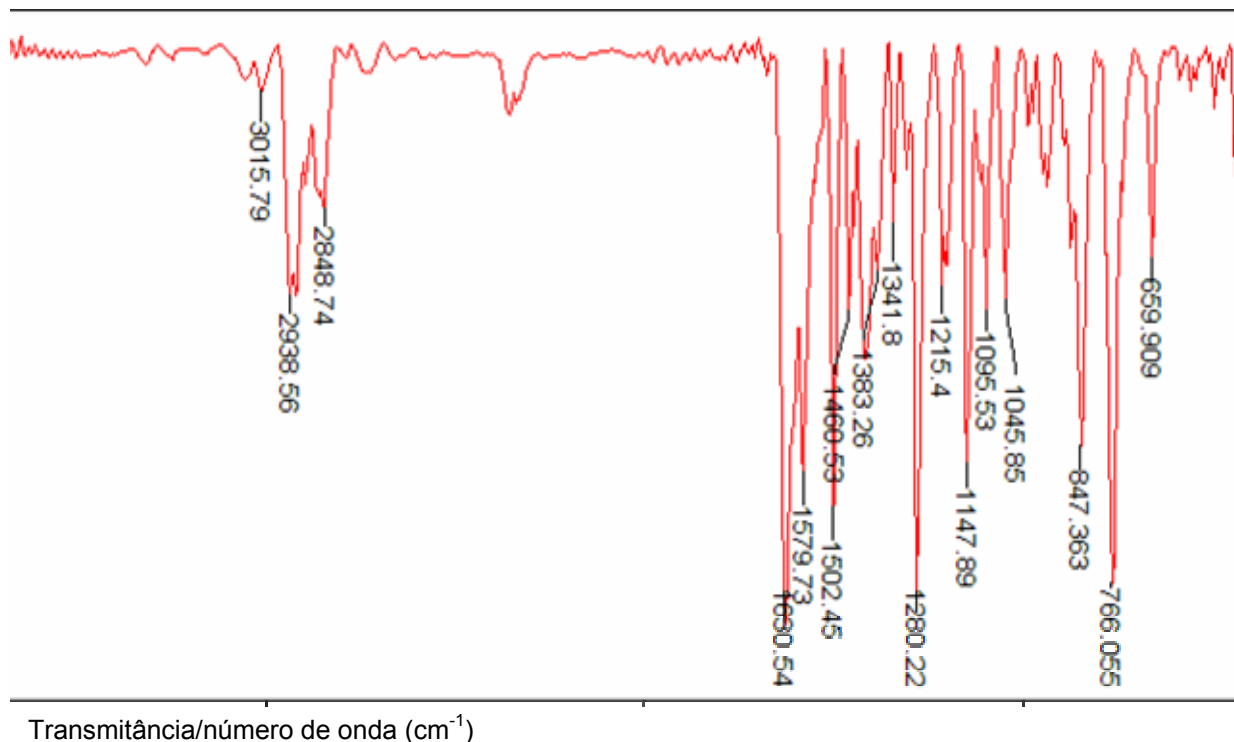


FIGURA 6.6.1.1: Espectro vibracional para o *trans*-salcn na região de 4000 a 350 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

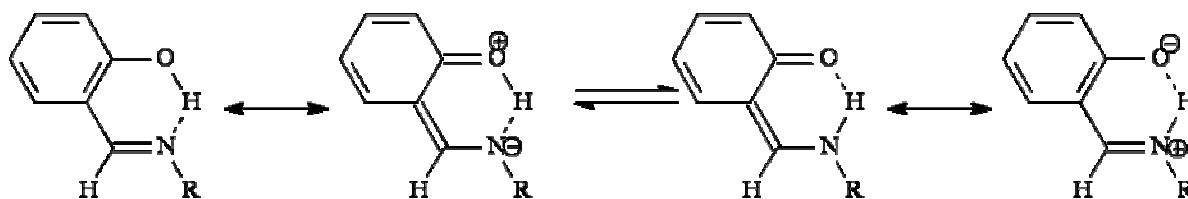


FIGURA 6.6.1.2: Estrutura de ressonância da formação da ligação intramolecular do hidrogênio¹⁰⁸.

A vibração do estiramento do CH de anel aromático apresenta geralmente três bandas de absorção da região entre 3080 – 3030 cm^{-1} e a =CH é esperada na região de 3040-3010 cm^{-1} e pode ser sobreposta pelo primeiro grupo¹¹⁶. No espectro da figura 6.6.1.1 há bandas de baixa intensidade na região de 3010-3025 cm^{-1} . A vibração do estiramento C=N em iminas alifáticas aparece em 1670 cm^{-1} e pode ser deslocada para regiões de menor frequência por conjugação, Ar-CH=NR apresenta este estiramento em 1654 cm^{-1} e Ar-CH=NAr em 1637 cm^{-1} ¹¹⁶. Observando o espectro da figura 6.6.1.3, temos a deformação assimétrica desta ligação em 1634 cm^{-1} para o ligante *cis*-(salcn)^{98,99}. O deslocamento desta banda

para região de $1635\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ é um indicativo da ligação de hidrogênio que é causada pela contribuição do δNH e do νCO .

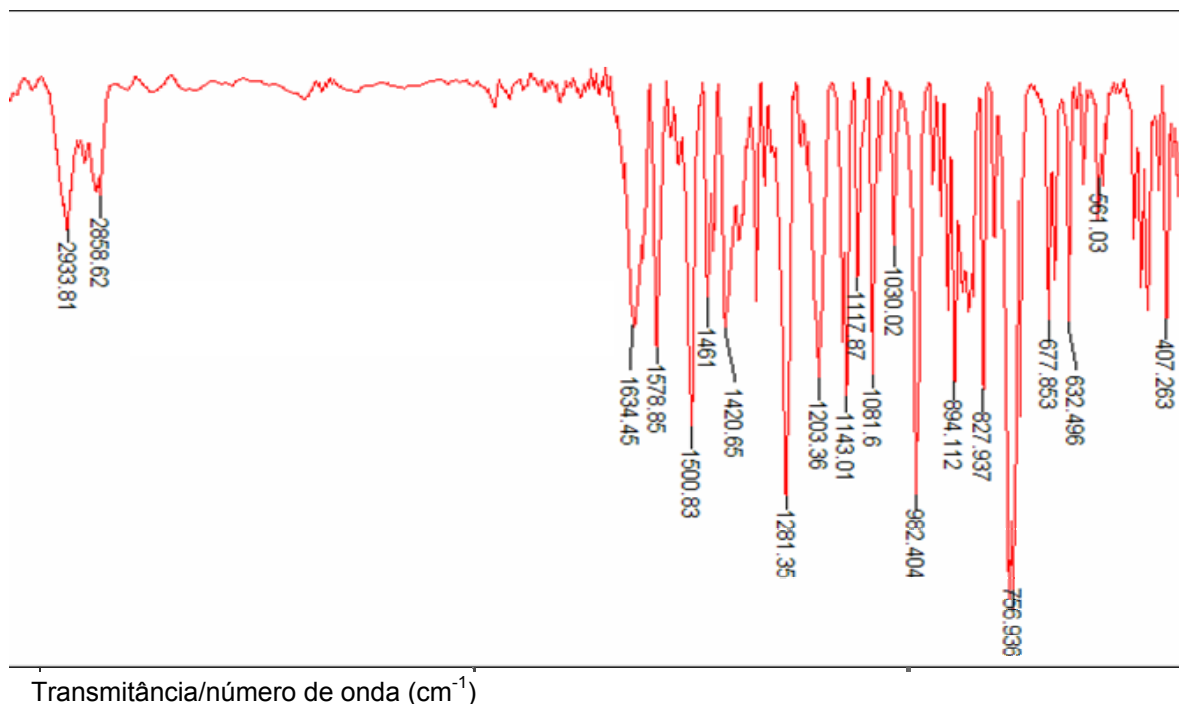


FIGURA 6.6.1.3: Espectro vibracional para o *cis*-(salcn) na região de $3000\text{ a }350\text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr.

No espectro (figura 6.6.1.4) do ligante *SS*-(salcn) são observadas também as vibrações $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático em 1580 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} ^{108,116}. Os estiramentos $\text{C}-\text{N}$ ocorrem na região de $1400\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes *trans* e *SS*-(salcn) este estiramento ocorre em 1383 cm^{-1} ¹⁰⁸.

Na região de 1220 cm^{-1} encontram-se as bandas de absorção referentes ao estiramento $\text{C}-\text{O}$. Entretanto a vibração do νCO pode-se deslocar para a região de 1280 cm^{-1} ¹¹⁶ quando o composto apresenta a ligação OHN . As bandas referentes as vibrações de deformação dos anéis aromáticos no plano ocorrem na região de $1225\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ e as bandas correspondentes as vibrações fora do plano aparecem entre $860\text{-}735\text{ cm}^{-1}$. A deformação angular do OH apresenta banda na região de 725 cm^{-1} , mas se houver a interação da ligação de hidrogênio (OHN) esta banda é deslocada para a região de 825 cm^{-1} ¹¹⁶. Os valores das principais bandas de absorção para os ligantes sem substituição estão compilados na tabela 6.6.1.1.

TABELA 6.6.1.1: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais para os ligantes salcn.

<i>cis</i> -(salcn)	<i>trans</i> -(salcn)	<i>RR</i> -(salcn)	<i>SS</i> -(salcn)	Ref. ^{98-99,107-110}	Atribuição
3015 mf	3015 mf	3012 mf	3013 mf	3015 mf	$\nu_{\text{ar}}\text{CH}$
2933 m	2938 m	2932 m	2935 f	2941 m	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
2858 f	2847 f	2849 m	2847 f	2849 m	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
1634 m	1628 mF	1629 mF	1628 mF	1630 mF	$\nu\text{C}=\text{N}$
1578 m	1580 m	1578 m	1577 m	1581 m	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1500 F	1501 F	1501 F	1500 F	1502 f	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1461 m	1457 m	1460 m	1459 m	1461 m	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1381 m	1383 m	1383 m	1383 f	1383 f	$\nu\text{C}-\text{N}$
no	1341 f	1340 f	1338 f	1342 f	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1281 F	1280 mF	1280 mF	1279 mF	1281 F	νCO
1203 m	1215 m	1207 f	1201 f	1216 f	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1143 m	1147 F	1146 F	1146 F	1147 m	$\nu\text{NC},$ $\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1081 m	1095 m	1093 m	1095 m	1096 m	$\delta_{\text{ar}}\text{CH}$
1030 m	1045 m	1045 F	1046 F	1047 m	$\nu_{\text{al}}\text{CC}$
827 m	846 F	847 F	845 F	846 m	γOH
756 mF	765 mF	766 mF	764 F	768 mF	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
632 m	659 m	659 m	659 m	661 f	$\delta_{\text{ar}}\text{anel}$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

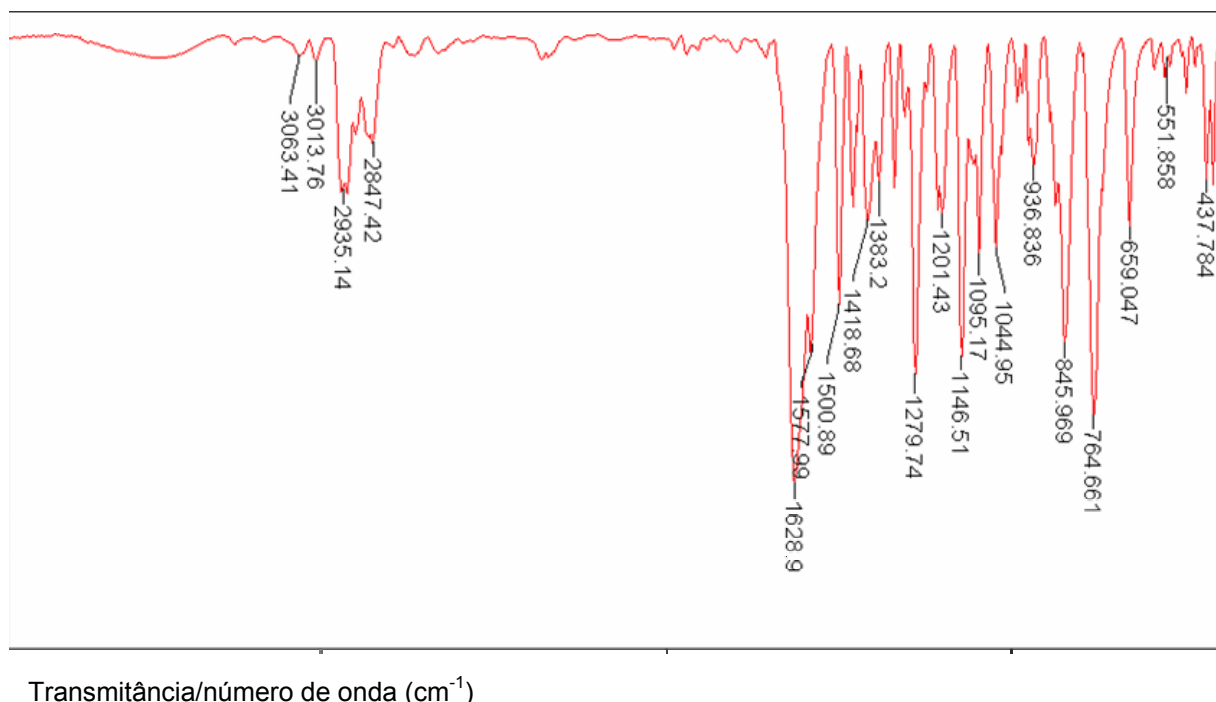


FIGURA 6.6.1.4: Espectro vibracional para o SS-(salcn) na região de 4000 a 350 cm⁻¹, em pastilhas de KBr.

6.6.1.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram registrados nas regiões de 800-270 nm. O solvente utilizado nas análises foi o DMSO cujo limite de detecção (transparência do solvente) é próximo a 270 nm. Os ligantes são solúveis em solventes com um maior limite de detecção, como a acetonitrila (190 nm)¹⁰⁵, mas os complexos apresentam uma maior solubilidade em DMSO. Assim, o DMSO foi utilizado como solvente para obtenção dos espectros eletrônicos dos ligantes para posterior comparação com os espectros eletrônicos dos complexos. Cabe ressaltar que as posições das transições são influenciadas pela polaridade do solvente¹¹⁹. As bandas de transição de cargas exibem geralmente um deslocamento para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente o que denota uma maior estabilização do estado excitado com o aumento da polaridade do solvente¹²¹. Estudos revelam que não existe uma relação linear da relação dielétrica dos solventes com os valores de comprimento de onda obtidos¹²¹.

Os ligantes bases de Schiff apresentam em sua estrutura heteroátomos como oxigênio, nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (elétrons n) além dos elétrons σ . A transição $n \rightarrow \sigma^*$ necessita de menos energia que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ não apresentando absorção no infravermelho próximo¹⁰⁵.

O anel benzênico quando isolado apresenta três absorções características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ¹¹⁷, mas nas bases de Schiff encontramos o grupo OH ligado ao anel benzênico. Este grupo OH é um auxocromo que quando ligado a um cromóforo altera tanto o comprimento de onda quanto a intensidade da absorção¹⁰⁵. O deslocamento causado pelos auxocromos afasta a banda para comprimentos de onda maiores, isto é, para o vermelho (deslocamento batocrômico)¹⁰⁵. Para localizar as bandas do anel benzênico nos ligantes salcn foi realizado um experimento na região do ultravioleta-visível com o ligante *trans*-(salcn) em acetonitrila e foram observadas duas bandas na região de 214 e 254 nm atribuídas a essas absorções características do anel benzênico¹⁰⁹.

Os ligantes apresentam as transições $n \rightarrow \pi^*$ referentes às transições dos cromóforos C=C e C=N (grupos que contém elétrons π)¹⁰⁵. A banda $n \rightarrow \pi^*$ para compostos iminicos alifáticos aparece em 350 nm com intensidade baixa, $\epsilon_{\max} < 300$ ¹⁰⁵. A banda que aparece em 317 nm para os ligantes é referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo os orbitais moleculares do cromóforo C=N e do anel benzênico (figura 6.6.1.2). Para o ligante *trans*-(salcn) em acetonitrila esta banda aparece em 315 nm¹⁰⁹.

Na região de 408 nm observamos um ombro da transição $n \rightarrow \pi^*$ que envolve os orbitais moleculares do C=N e do anel benzênico. No espectro eletrônico utilizando acetonitrila esta transição ocorre em 409 nm para o *trans*-(salcn)¹⁰⁹.

A forte ligação intramolecular do hidrogênio que ocorre nas bases de Schiff pode explicar em parte o deslocamento das bandas que aparecem entre 385 e 420 nm. Cálculos de orbitais moleculares indicam que esta banda é da transição $n \rightarrow \pi^*$, que envolve a promoção de um par de elétrons livres no nitrogênio para um orbital antiligante π do grupo imina¹¹⁷.

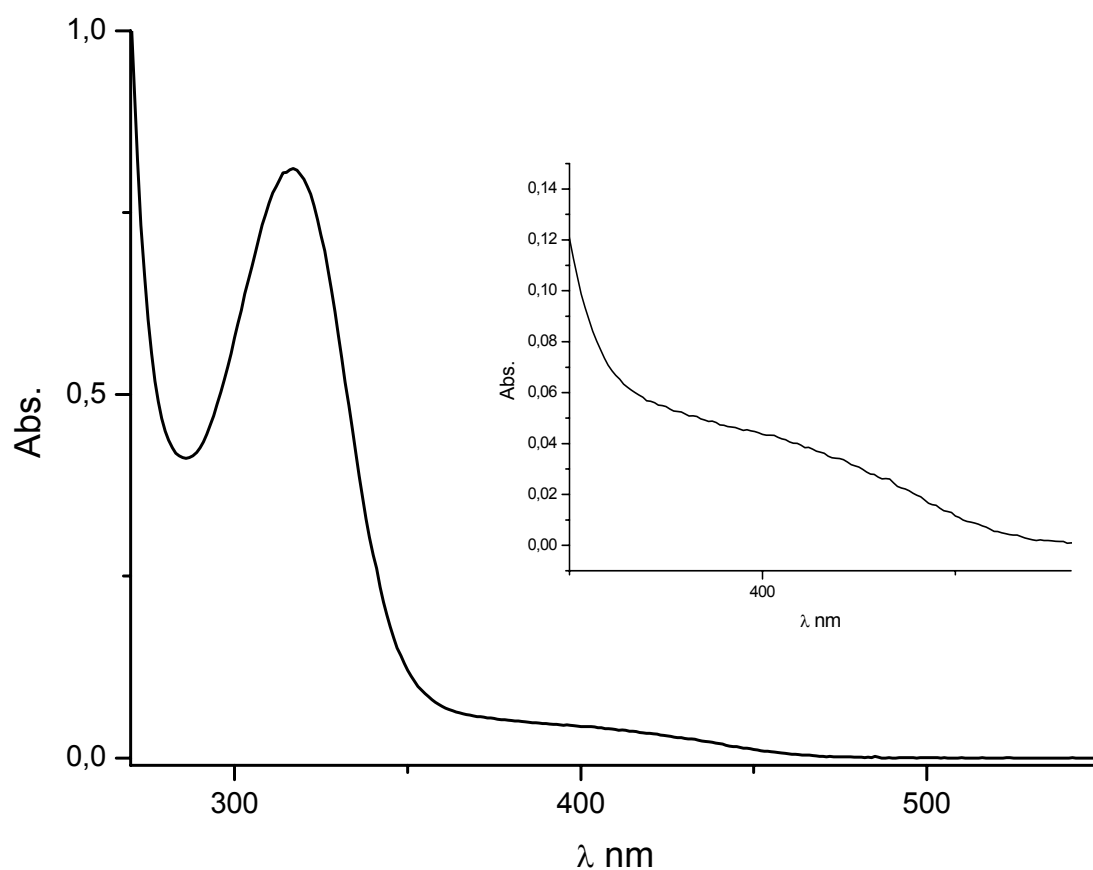


FIGURA 6.6.2.1 Espectro eletrônico para o ligante *RR*-(salcn) em DMSO em concentração 10^{-4} M, na região de 250-800 nm, com expansão na região acima de 350nm.

TABELA 6.6.1.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes salcn.

Ligante	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$
<i>cis</i> -(salcn)	316	8280	408	320
<i>trans</i> -(salcn)	317	8180	408	210
<i>RR</i> -(salcn)	317	8107	408	400
<i>SS</i> -(salcn)	317	10200	408	250

^a=L.mol⁻¹.cm⁻¹

6.6.1.3- Análise dos espectros de $^1\text{HRMN}$ e $^{13}\text{CRMN}$

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta muito importante para a elucidação de compostos, sendo muito empregada para caracterização de compostos diastereoisoméricos. Os ligantes apresentam estruturas simétricas (figura 6.6.1.3) quimicamente equivalentes.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para os ligantes, bases de Schiff (anexo 3), foram obtidos em CDCl_3 , utilizando TMS como padrão interno e um espectrofotômetro ARX-400 MHz (9,4 Tesla, 400,13 MHz para ^1H e 100,62 MHz para ^{13}C) em temperatura ambiente.

Foi observado nos espectros de $^1\text{HRMN}$ para os ligantes, um singlete na região de 13 ppm atribuído ao deslocamento químico do grupo OH^{109} . Os hidrogênios da ligação C-H do grupo imino ($\text{N}=\text{C}(\text{H})-$) observou-se singletos na região de 8,32-8,25 ppm. Os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático foram observados por multipletos na região entre 6,83-6,76 ppm¹⁰⁹⁻¹¹¹. Os multipletos encontrados na região de 3,61-3,30 ppm foram classificados para os hidrogênios do carbono C8 da ponte, ligado diretamente ao nitrogênio¹⁰⁹⁻¹¹¹. O deslocamento químico dos hidrogênios do C8 para o ligante *cis*-(salcn) apresenta um valor diferente dos encontrados para os outros ligantes salcn, evidenciando a diferença da posição destes hidrogênios em relação aos outros ligantes. Os hidrogênios das posições C9 e C10 não foram atribuídos devido à proximidade destes multipletos na região de 1,87-1,71 ppm¹¹¹⁻¹¹³. Para elucidar estes multipletos seriam necessários outros experimentos como HSQC ou HMBC que permitiriam a exata atribuição. Esses experimentos não foram executados porque são experimentos que levam de 6 a 12 horas para apresentarem resultados razoáveis.

Para os valores de deslocamento químico de $^{13}\text{CRMN}$, para os ligantes salcn comparados com compostos similares encontrados na literatura^{109,111-113,122}, (tabela 6.6.1.3a), encontramos valores bem próximos. Analisando os espectros dos ligantes encontramos uma diferença no deslocamento químico para os carbonos nas posições 8, 9 e 10 do ligante *cis*-(salcn) (figura 6.6.1.3). Para os outros ligantes os valores de deslocamento químico aparecem em C8-72,6 ppm, C9-33,07 ppm e C10-24,11 ppm e para o ligante *cis*-(salcn) estes deslocamentos químicos são C8- 69,42 ppm, C9-30,64 ppm e C10-22,45 ppm. Pelo fato destes compostos serem pouco explorados, não foi possível realizar um estudo comparativo com compostos

similares. Analisando a posição dos carbonos e os deslocamentos químicos, temos a diferença entre os ligantes *cis*-(salcn) e os outros ligantes, isto é, as posições dos hidrogênios dos carbonos 8, 9,10 do ligante *cis*-(salcn) que são diferentes dos hidrogênios dos carbonos 8, 9 e 10 dos outros ligantes. Na tabela 6.6.1.3b encontra-se os valores dos deslocamentos químicos de ^1H para os ligantes.

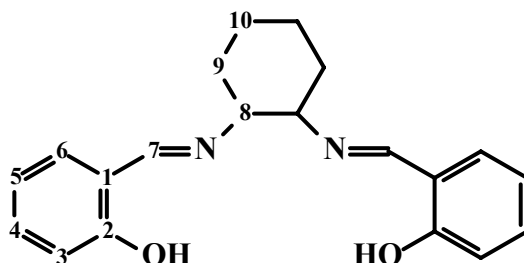


FIGURA 6.6.1.3: Estrutura do ligante salcn

TABELA 6.6.1.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C dos ligantes salcn

	<i>cis</i> -(salcn)	<i>trans</i> -(salcn) ¹⁰⁹	<i>RR</i> -(salcn)	<i>SS</i> -(salcn)	Ref ^{95,111-113}
C-1	118,7	118,8	no	118,6	118,61
C-2	161,1	161,2	160,9	160,8	160,91
C-3	116,9	117,0	116,7	116,7	116,7
C-4	132,2	132,2	132,1	132,1	132,13
C-5	118,4	118,5	118,5	118,5	118,57
C-6	131,3	131,4	131,4	131,4	131,45
C-7	164,0	164,1	164,6	164,6	164,67
C-8	69,4	69,4	72,6	72,5	-
C-9	30,6	30,6	33,0	33,0	-
C-10	22,4	22,4	24,1	24,1	-

no= não observado

TABELA 6.6.1.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^1H dos ligantes salcn).

	δOH	$\delta\text{C7-H}$	δfenil	$\delta\text{C8-H}$	$\delta\text{C9-C10-H}$
<i>cis</i>-(salcn)	13,47(s)	8,35(s)	6,83-7,25 (m)	3,62-3,60(m)	1,49-2,03(m)
<i>trans</i>-(salcn)¹³	13,33(s)	8,24(s)	6,77-7,24 (m)	3,35-3,28(m)	1,45-1,96(m)
<i>RR</i>-(salcn)	13,34(s)	8,25(s)	6,76-7,23(m)	3,30-3,33(m)	1,47-1,92(m)
<i>SS</i>-(salcn)	13,35 (s)	8,26 (s)	6,78-7,24 (m)	3,30-3,31(m)	1,47-1,87(m)

6.6.2- Ligantes com substituição na posição 3 e 3'.

3-MeO(salcn) e 3-EtO(salcn)

Neste item temos a caracterização do ligante base de Schiff com substituição em ambos os anéis aromáticos nas posições 3 e 3' do grupo doador de elétrons metoxi e etoxi.

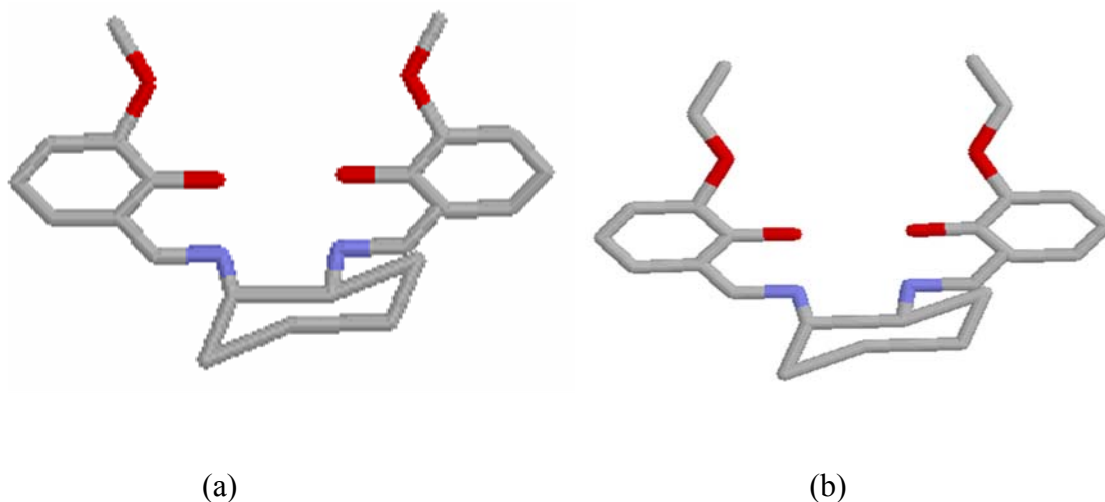


FIGURA 6.6.2: (a) 3-MeO(salcn) e (b) 3-EtO(salcn).

6.6.2.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

A técnica de absorção na região do infravermelho é uma importante aliada na caracterização dos grupos funcionais presentes em uma molécula. Os espectros destes ligantes apresentaram varias bandas na região de 4000 a 350 cm^{-1} . O estiramento C=N encontrado na região de 1626-1630 cm^{-1} ^{98-99,107-111}. No estiramento CO, comparado com os ligantes sem substituição salcn, observamos um deslocamento para a região de 1269-1251 cm^{-1} e um ligeiro aumento na intensidade e alargamento da banda. O substituinte metoxi e etoxi apresentam uma ligação C-O-C e a mistura destas vibrações podem produzir essas alterações. As principais atribuições das bandas para os ligantes 3-MeO(salcn) estão compiladas na tabela 6.6.2.1a e para 3-EtO(salcn) na tabela 6.6.2.1b O ligante *cis*-3MeO(salcn) e *cis*-3EtO(salcn) apresentam duas bandas em 3646 e 3534 cm^{-1} (figura 6.6.2.1) que são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos respectivamente, de O-H, de

H₂O e OH coordenada, sugestivo a presença de água superficial o que não ocorre para os outros ligantes. O estiramento C=N é encontrado na região de 1626-1629cm⁻¹. O estiramento C-O aparece como uma banda muito intensa na região de 1249-1258cm⁻¹.

TABELA 6.6.2.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3-MeO(salcn).

<i>cis</i> -3-MeO(salcn)	<i>trans</i> -3-MeO(salcn)	<i>RR</i> -3-MeO(salcn)	<i>SS</i> -3-MeO(salcn)	Atribuição
no	3007 mf	3008 f	3006 f	$\nu_{ar}CH$
2932 m	2936 m	2938 m	2937 m	$\nu_{al}CH$
2861f	2859 f	2850f	2867 f	$\nu_{al}CH$
1628 F	1628 mF	1630 F	1626 mF	$\nu C=N$
1578 m	1583 m	1585 m	1585 m	$\nu_{ar}CC$
1466 F	1462 m	1463 F	1463 mF	$\delta_{al}CH_2$
1351 f	1345 f	1337m	1334 f	$\delta_{al}CH_2$
1251 mF	1254 mF	1269 mF	1252 mF	νCO
1141f	1146 f	1142 f	1141 mf	$\nu NC, \delta_{al}CH_2$
1080 m	1081 F	1090 F	1088 F	$\delta_{ar}CH$
1013 f	1041 f	1043 f	1040 f	$\nu_{al}CC$
859 mf	838 m	859 m	859 m	γOH
741 m	732 F	729 F	727 F	$\nu_{ar}CC$
654 mf	646 f	647 m	644 f	$\delta_{ar}anel$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

TABELA 6.6.2.1b: Atribuição tentativa das principais bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3-EtO(salcn).

<i>cis</i> -3-EtO(salcn)	<i>trans</i> -3-EtO(salcn)	<i>RR</i> -3-EtO(salcn)	<i>SS</i> -3-EtO(salcn)	Atribuição
3055 mf	3056 mf	3058 mf	3058 f	$\nu_{\text{ar}}\text{CH}$
2931 m	2935 m	2931m	2933 m	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
2860 f	2853 f	2859 f	2852 f	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
1627 F	1628 F	1626 mF	1629 mF	$\nu\text{C}=\text{N}$
1581 f	1583 f	1581 f	1583 m	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1465 F	1468 mF	1463 mF	1466 F	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1395 m	1393 m	1391 m	1391 m	$\delta_{\text{im}}\text{CH}$
1349 f	1337 f	1341 f	1334 m	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1250 mF	1258 F	1249 mF	1254 F	νCO
1139 f	1147 f	1146 f	1147 f	$\nu\text{NC}, \delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1079 m	1084 F	1078 m	1081 F	$\delta_{\text{ar}}\text{CH}$
1031 mf	1043 f	1044 mf	1042 f	$\nu_{\text{al}}\text{CC}$
857 f	845 m	844 mf	843 m	γOH
740 m	731 F	734 m	730 F	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
614 f	647 f	651f	646 m	$\delta_{\text{ar}}\text{anel}$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

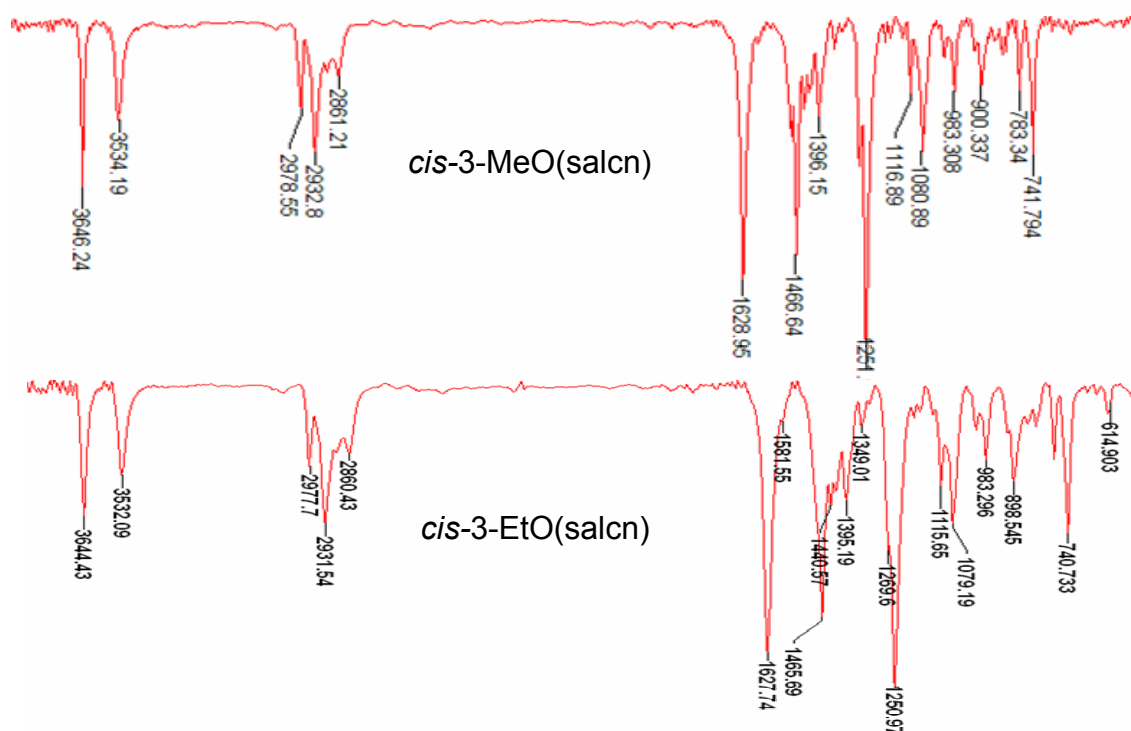


FIGURA 6.6.2.1: Espectros vibracionais na região de $3800\text{-}600\text{cm}^{-1}$ para os ligantes *cis*-3-MeO(salcn) e *cis*-3-EtO(salcn), em pastilhas de KBr.

6.6.2.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos para os ligantes com substituição na posição 3 e 3', apresentaram duas bandas na região compreendida de 270-800 nm (figura 6.6.2.2) utilizando DMSO como solvente. As atribuições realizadas foram feitas de forma comparativa com compostos similares encontrados na literatura^{94,117}.

As bandas referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para os ligantes 3-MeO(salcn), surgem no comprimento de onda de 331 nm, exceto para o ligante *trans* que apresentou a banda em 332 nm. Para os ligantes 3-EtO(salcn), a banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que envolve essencialmente os orbitais molecular do grupo C=N e do anel benzeno,^{94,110} aparece 332 nm. A banda fraca que ocorre de 419-423 nm da transição $n \rightarrow \pi^*$ que também é atribuída ao grupo C=N e ao anel benzeno aparece para os ligantes. As atribuições e valores de absorvidade molar estão na tabela. 6.6.2.2.

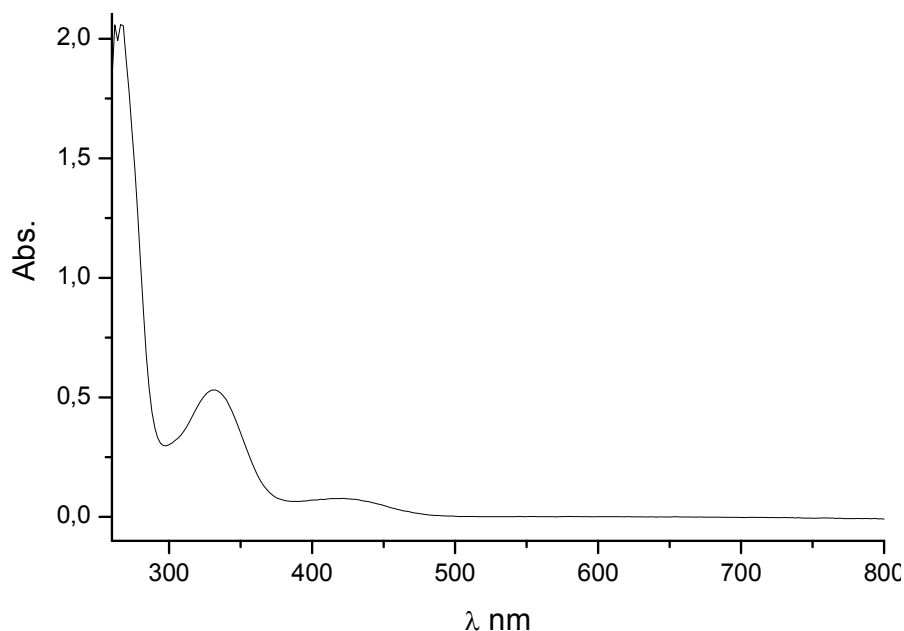


FIGURA 6.6.2.2: Espectro eletrônico para o ligante *trans*-(±)-3-MeO(salcn), em DMSO em concentração 10^{-4} M, na região de 250-800nm.

TABELA 6.6.2.2: Atribuição tentativa das principais posição das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 3-MeO(salcn) e 3-EtO(salcn).

Ligante	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$
<i>cis</i> -3-MeO(salcn)	331	5164	420	689
<i>trans</i> -3-MeO(salcn)	332	5315	422	701
<i>RR</i> -3-MeO(salcn)	331	5876	423	559
<i>SS</i> -3--MeO(salcn)	331	5670	420	580
<i>cis</i> -3-EtO	332	5286	420	480
<i>trans</i> -3-EtO	332	5520	419	440
<i>RR</i> -3-EtO	332	5100	422	500
<i>SS</i> -3-EtO	332	5310	419	470

^a=L.mol⁻¹.cm⁻¹

Com o propósito de localizar todas as bandas dos ligantes incluindo as três bandas características do anel benzênico, foi adquirido um espectro na região do ultravioleta-visível para o ligante *trans*-3-EtO(salcn), utilizando acetonitrila como solvente.

O ligante *trans*-3-EtO(salcn) (solvente acetonitrila) apresentou 5 bandas, das quais três (196, 221, 259 nm) são picos característicos do anel benzênico. Em 330 e 409 nm são encontrados os picos correspondente as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=N e anel benzênico. Realizamos a desconvolução (figura 6.6.2.2.1) para o espectro eletrônico para este ligante, onde a banda 214nm foi separada em dois outros picos em 213.4 e 225.5 nm.¹⁰⁹ Os valores calculados para absorção máxima, absorptividade molar e a força do oscilador para cada pico estão apresentados na tabela. 6.6.2.2.1.

TABELA 6.6.2.2.1: Gaussian/Lorentzian – Bandas do espectro na região do UV do *trans*-3-EtO(salcn)¹⁰⁹.

	Banda	$\lambda_{\max} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max}^a \cdot 10^{-3}$	Força do Oscilador
<i>trans</i> -3EtO(salcn) R = 1.63%	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	23.62	0.42	6.72×10^{-3}
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	30.49	6.00	1.21×10^{-2}
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	37.00	17.50	2.20×10^{-1}
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	39.11	22.10	2.88×10^{-1}
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	44.97	53.40	1.13
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	50.99	40.50	1.04

^a dm³.mol⁻¹.cm⁻¹

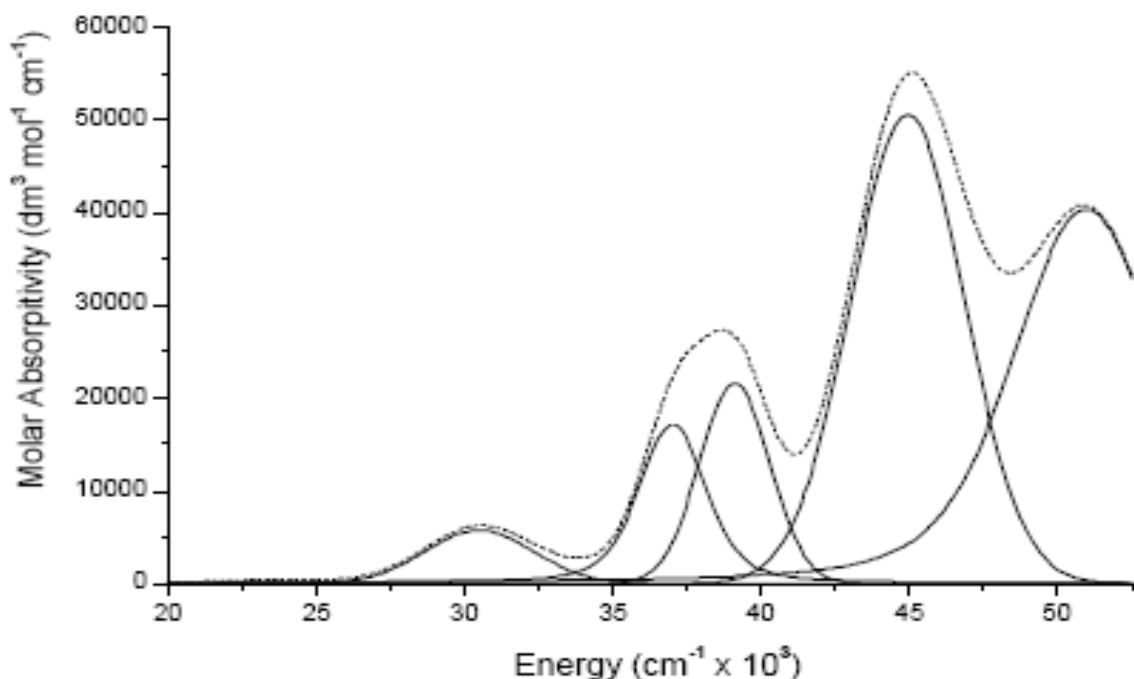


FIGURA 6.6.2.2.1: Análise Gaussiana do espectro na região do UV-vis em acetoneitrila para o ligante *trans*-3EtO(salcn)¹⁰⁹.

6.6.2.3- Análise dos espectros de ¹HRMN e ¹³CRMN

Os carbonos que constituem a estrutura dos ligantes foram numerados de acordo com a estrutura como mostrado na figura 6.6.2.3. Foi observado um singlete na região próxima de 14 ppm, correspondente ao deslocamento químico do grupo OH, e para o carbono C2 onde a hidroxila esta ligada, encontra o sinal na região de 147 ppm. Os sinais dos hidrogênios do grupo metoxi são multipletos na região de 3,87 ¹¹⁴ e o carbono C11 do mesmo grupo na região entre 63,86 - 64,46 ppm. Para o ligante *RR*-3MeO (salcn não observado o sinal do carbono C11 e para os ligantes *trans*-3-MeO(salcn) o sinal do C10 não aparece no espectro, uma justificativa seria o tempo utilizado para aquisição do experimento, experimentos de carbono-13 necessitam de um número maior de scans, principalmente em amostras mais diluídas como a utilizada para o ligante *RR*-3-MeO(salcn).

Para o ligante 3-EtO(salcn) observamos o sinal do C12 (grupo metila) próximo da região de 22-24 ppm. A tabela 6.6.2.3a e 6.6.2.3b fornece os deslocamentos químicos para ¹³C e na tabela 6.6.2.3c os deslocamentos químicos de ¹H para os ligantes 3-MeO(salcn) e 3-EtO(salcn).

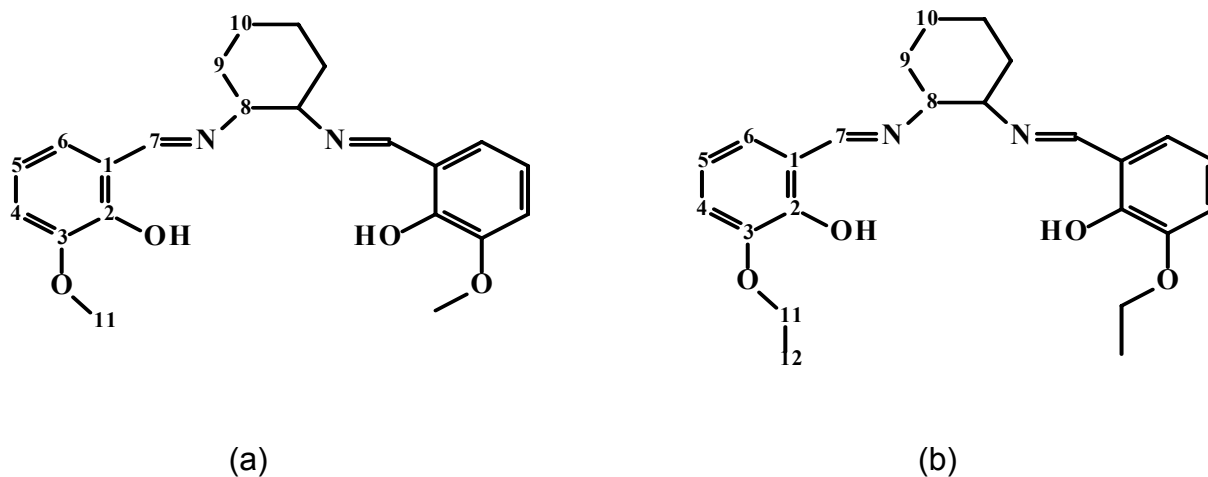


FIGURA 6.6.2.3: Estrutura do ligante: (a) 3-MeO(salcn) e (b) 3-EtO(salcn).

TABELA 6.6.2.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 3-MeO(salcn).

	<i>cis</i> -3-MeO(salcn) (ppm)	<i>trans</i> -3-MeO(salcn) (ppm)	<i>RR</i> -3-MeO(salcn) (ppm)	<i>SS</i> -3-MeO(salcn) (ppm)
C-1	118,7	118,3	118,3	117,9
C-2	152,1	151,7	151,5	151,1
C-3	147,6	147,2	148,2	146,8
C-4	115,4	115,5	113,8	115,1
C-5	117,7	117,5	117,8	117,2
C-6	123,2	122,8	123,1	122,5
C-7	164,1	163,8	164,7	164,3
C-8	68,9	68,4	72,3	no
C-9	30,3	29,2	30,8	32,1
C-10	22,4	no	24,01	23,3
C-11	64,4	63,8	no	63,6

no = não observado

TABELA 6.6.2.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 3-EtO(salcn).

	<i>cis</i> -3-EtO(salcn)	<i>trans</i> -3-EtO(salcn) ¹³	<i>RR</i> -3-EtO(salcn)	<i>SS</i> -3-EtO(salcn)
C-1	118,7	118,4	118,4	117,8
C-2	152,1	151,7	151,6	151,1
C-3	147,6	147,5	147,4	146,7
C-4	115,3	115,1	115,0	115,0
C-5	117,7	117,8	117,8	117,1
C-6	123,2	123,1	123,1	122,5
C-7	164,1	164,7	164,7	164,2
C-8	68,8	72,4	72,3	71,3
C-9	30,2	33,0	32,9	32,0
C-10	22,4	24,0	23,9	23,2
C-11	64,4	64,3	64,2	63,5
C-12	14,8	14,8	14,8	14,5

Observando a tabela 6.6.2.3c, o ligante 3-MeO(salcn) não apresenta o deslocamento químico para os hidrogênios do grupo metoxi, o sinal pode ter sido substituído pelo sinal do solvente (etanol) residual utilizado na lavagem dos tubos de RMN.

TABELA 6.6.2.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos ^1H para os ligantes 3-MeO(salcn) e 3-EtO(salcn).

	$\delta\text{O-H}$	$\delta\text{C7-H}$	δfenil	$\delta\text{O-CH3}$	$\delta\text{C8-H}$	$\delta\text{C9-C10-H}$	
<i>cis</i> -3-MeO(salcn)	13,92 (s)	8,31 (s)	6,90-6,72 (m)	4,08 (m)	3,67 (m)	1,44-1,97 (m)	
<i>trans</i> -3-MeO(salcn)	13,62 (s)	8,63 (s)	6,87-6,83 (m)	3,98 (s)	3,82 (m)	1,4-1,97 (m)	
<i>RR</i> -3-MeO(salcn)	13,87 (s)	8,24 (s)	6,82-6,70 (m)	no	3,32(m)	1,45-1,96 (m)	
<i>SS</i> -3-MeO(salcn)	13,70 (s)	8,50 (s)	6,83-6,70 (m)	3,87 (m)	3,64(m)	1,47-1,89 (m)	
	δOH	δC7H	δfenil	$\delta\text{O-CH2}$	$\delta\text{C8-H}$	$\delta\text{C9-C10-H}$	δCH3
<i>cis</i> -3-EtO(salcn)	13,93 (s)	8,42 (s)	6,72-6,9 (m)	4,08 (m)	3,65 (m)	1,57-1,61 (m)	1,44 (m)
<i>trans</i> -3-EtO(salcn)	13,91 (s)	8,23 (s)	6,70-6,84 (m)	4,06 (m)	3,31 (m)	1,50-1,96 (m)	1,46 (m)
<i>RR</i> -3-EtO(salcn)	13,93 (s)	8,23 (s)	6,68-6,8 (m)	4,05 (m)	3,71 (m)	1,45-1,94 (m)	1,22 (m)
<i>SS</i> -3-EtO(salcn)	13,92 (s)	8,25 (s)	6,7-6,6 (m)	4,11 (m)	3,65 (m)	1,6-1,9 (m)	1,45 (m)

s= singlete, m= multiplete. no = não observado.

6.6.2.4- Estudos Cristalográficos¹²³⁻¹²⁶

6.6.2.4.1- *cis*- e *trans*-3MeO(salcn)

Os cristais dos ligantes *cis*- e *trans*-3-MeO(salcn) foram obtidos pela evaporação lenta de uma solução dos compostos em etanol. O resumo dos dados cristalográficos está apresentado na tabela 6.6.2.4.1.

TABELA 6.6.2.4.1: Dados cristalográficos dos ligantes *cis*- e *trans*-3-MeO(salcn).

	<i>cis</i> -3MeO(salcn)	<i>trans</i> -3MeO(salcn)
Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄
Peso molecular	382.45	382.45
Temperatura	293(2) K	293(2) K
λ (MoKα)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P ₂ 1/c	P-1
Dimensões da célula unitária	a=8.418(2) Å b=21.047(7) Å c=11.333(2) Å β= 93.26(2) °	a=10.1013(9) Å b=10.9510(10) Å c=11.6820(10) Å β=112.459(8)
Volume	2004.7(9) Å ³	1029.2(11) Å ³
Z	4	2
Densidade (calc.)	1.267 g/cm ³	1.234 g/cm ³
Coefficiente de absorção (μ)	0.087 mm ⁻¹	0.085 mm ⁻¹
F(000)	816	408
Tamanho do cristal (aprox.)	0.25x 0.18x 0.15	0.13 x 0.13x 0.33
θ min, θ max.	3.1, 21.4	2.3, 28.7
Índices de R finais [I>2σ (I)]	R ₁ =0.0565; wR ₂ = 0.1350	R ₁ =0.0489; wR ₂ = 0.1478

Após a determinação das estruturas foi realizada uma pesquisa, onde foi verificada a inexistência da determinação cristalográfica destes ligantes. Os depósitos das estruturas foram realizados no Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC-Cambridge Crystallographic Data Centre) e são de número 26931 para o ligante *cis*-3MeO(salcn) e 267071 para o ligante *trans*-3MeO(salcn).

Na molécula (figura 6.6.2.4.1) observa-se que os átomos de hidrogênio dos carbonos C1 e C2 e os átomos de nitrogênio N1 e N2 estão na posição *cis*. As

distâncias entre os átomos C1-N1 e C2-N2 são 1.474Å e 1.459Å (tabela 6.6.2.4.2) respectivamente são maiores que as C7-N1(1.281Å) e C14-N2 (1.273Å), essa diminuição do comprimento da ligação caracteriza a dupla ligação existente no grupo imino.

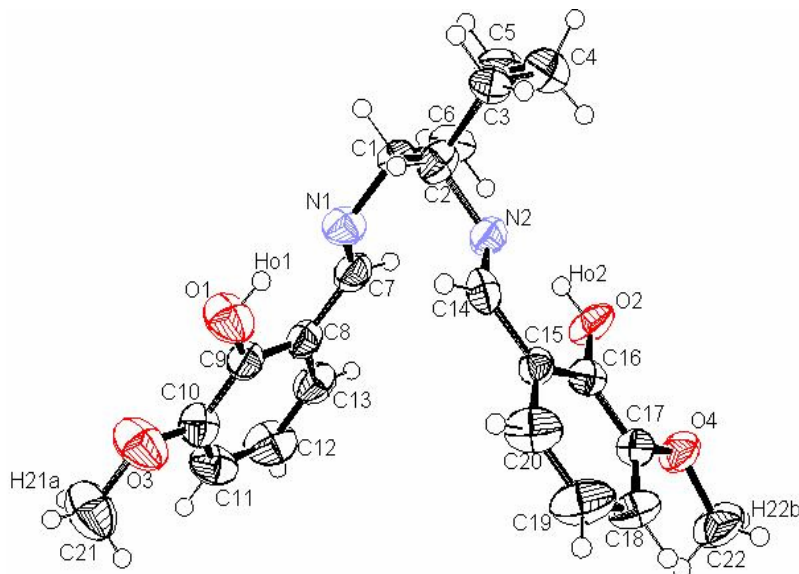


FIGURA 6.6.2.4.1: Estrutura molecular do ligante *cis*-3-metoxisalcn
CCDC 26931: E. Tozzo, R.H. de Almeida Santos, M. T. do Prado Gambardella, V. M B. Poiani, S. Romera, M.P. dos Santos, E. R. Dockal

Como comentado anteriormente, as bases de Schiff que possuem em sua estrutura o grupo hidroxila na posição *orto* ao grupo imina podem formar dois tipos de ligação de hidrogênio: a forma ceto-amina (NH...O) e enol-imina (N...OH)²¹. A estrutura de raios-X revela que o tautômero enol é mais favorável que o tautômero ceto. Isto é evidenciado pela distância entre os átomos que compõem o grupo iminico citado acima e pela distância de ligação entre C9-O1(1.355Å) e C16-O2 (1.351Å) cujo valor é consistente com a ligação simples de C-O²¹. O ângulo de ligação para O1—HO1—N1 é de 147° e O2—HO2—N2 é de 146°. E o ângulo de ligação de C21—H21_A—O4 e C22—H22_B—O2 são de 157° e 171° respectivamente.

Na figura 6.6.2.4.1.2 pode-se observar os átomos de hidrogênio nos carbonos C1 e C2 e os átomos de nitrogênio N2 e N1 na posição *trans*. Os comprimentos de ligação para N1-C2 e N2-C1 são bem próximos aos encontrados para os ligantes *cis* (tabela 6.6.2.4.2). As distâncias entre os átomos N1-C7 e N2-C15 diminuem aproximadamente 0.2Å comparado com as distâncias N1-C2 e N2-C1 (tabela 6.6.2.4.1.2). Neste ligante o tautômero enol também é favorecido, pois os

valores de C9-O1 e C17-O2 (tabela 6.6.2.4.2) caracterizam a ligação simples ²¹. O ângulo de ligação para O1—HO1—N1 e O2—HO2—N2 são idênticos 152°.

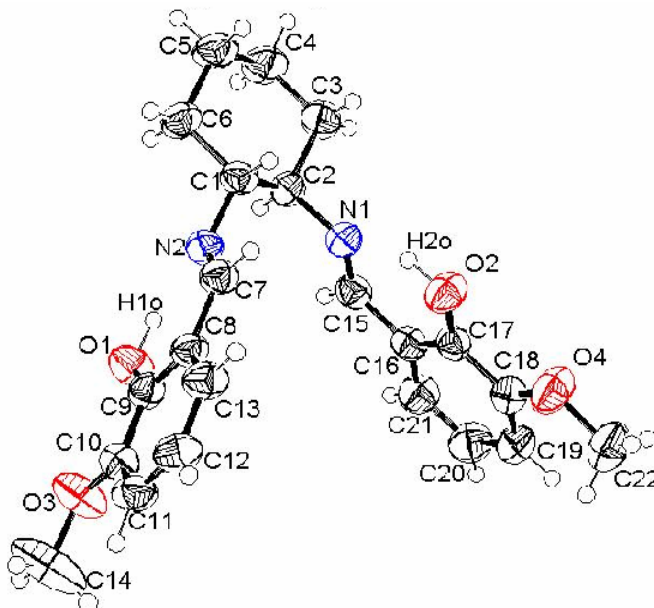


FIGURA 6.6.2.4.1.2: Estrutura molecular do ligante *trans*-3-metoxi(salcn) CCDC 267071: E. Tozzo, R.H. de Almeida Santos, M. T. do Prado Gambardella, V. M. B. Poiani, S. Romera, M. P. dos Santos, E. R. Dockal.

TABELA 6.6.2.4.1.2: Distâncias (Å) e ângulos interatômicos(°) para os ligantes *cis*- e *trans*- 3-MeO(salcn).

<i>cis</i> 3-MeO(salcn)				<i>trans</i> 3-MeO(salcn)			
O1	-C9	1.355(9)		O1	-C9	1.355(3)	
O2	-C16	1.351(8)		O2	-C17	1.349(3)	
O3	-C10	1.362(10)		O3	-C10	1.365(3)	
O3	-C21	1.416(10)		O3	-C21	1.406(3)	
O4	-C17	1.358(8)		O4	-C18	1.366(3)	
O4	-C22	1.420(8)		O4	-C22	1.422(3)	
O1	-HO1	0.8200		O1	-HO1	0.95(3)	
O2	-HO2	0.8200		O2	-HO2	0.97(3)	
N1	-C7	1.281(11)		N1	-C7	1.272(3)	
N1	-C1	1.474(9)		N1	-C1	1.460(2)	
N2	-C14	1.273(10)		N2	-C15	1.271(3)	
N2	-C2	1.459(8)		N2	-C2	1.460(3)	
C1	-N1	-C7	120.1(6)	C1	-N1	-C7	118.1(2)
C2	-N2	-C14	119.7(5)	C2	-N2	-C15	119.4(2)
N1	-C1	-C2	107.2(5)	N1	-C1	-C2	109.40(18)

N1	-C1	-C6	117.0(5)	N1	-C1	-C6	110.7(2)
N1	-C7	-C8	120.9(7)	N1	-C7	-C8	123.5(2)
N2	-C2	-C1	109.1(5)	N2	-C2	-C1	108.6(2)
N2	-C2	-C3	109.3(5)	N2	-C2	-C3	109.8(2)
N2	-C14	-C15	121.8(6)	N2	-C15	-C16	122.3(2)

6.6.2.4.2- *trans* 3-EtO(salcn)¹⁰⁹

O cristal apropriado de *trans*-3-EtO(salcn) foi obtido por evaporação lenta de uma solução do metanol em temperatura ambiente. Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados da estrutura e refinamento encontra-se na tabela 6.6.2.4.2.

TABELA 6.6.2.4.2: Dados cristalográficos do ligante *trans*-3-EtO(salcn).

Fórmula Empírica	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄
Peso molecular	410.50
Temperatura	293 (2) K
λ (MoKα)	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensões da célula unitária	a = 10.295(5) Å b = 11.556(8) Å c = 11.818(3) Å β = 111.08(2) °
Volume	1108.3(14) Å ³
Z	2
Densidade (calc.)	1.230 g/cm ³
Coeficiente de absorção (μ)	0.084
F(000)	440
Tamanho do cristal (aprox.)	0.10 x 0.15 x 0.30 mm
θ min, θ max.	2.5, 27.0 °
Índices de R finais [I>2σ (I)]	R ₁ =0.0490; wR ₂ = 0.1411

Analisando os dados de raios-X do *trans*-3-EtO(salcn), observa-se o grupo imínico na configuração *trans*, apresentando os dois anéis aromáticos um de frente ao outro separados por $59,9^\circ$ (figura 6.6.2.4.2.1). As distâncias e ângulos de ligação analisados estão na tabela 6.6.2.4.2. Os comprimentos e os ângulos de ligação dentro dos anéis aromáticos são consistentes com aqueles esperados para os átomos de carbono aromáticos sp^2 ¹²³⁻¹²⁵. As distâncias C16 – C17 (1.449Å) e C7-C8 (1.445Å) são adequadas para ligações simples entre átomos de carbonos com hibridização sp^2 ¹⁰⁹. Os átomos de nitrogênio dos grupos imínicos formam ângulos de ligação de C1-N2-C16 de $118,9^\circ$ e C2-N1-C7 de $118,8^\circ$ confirmando o caráter sp^2 . Os comprimentos de ligação de N1-C7 1.275Å e N2-C16, 1.271Å concordam com os publicados para as estruturas H₂salen e H₂salphen ¹⁰⁹. O comprimento de ligação N1-C2 de 1.454Å e N2-C1 de 1.459Å são condizentes com C(sp^3)-N(sp^2) de ligações simples ¹²⁶.

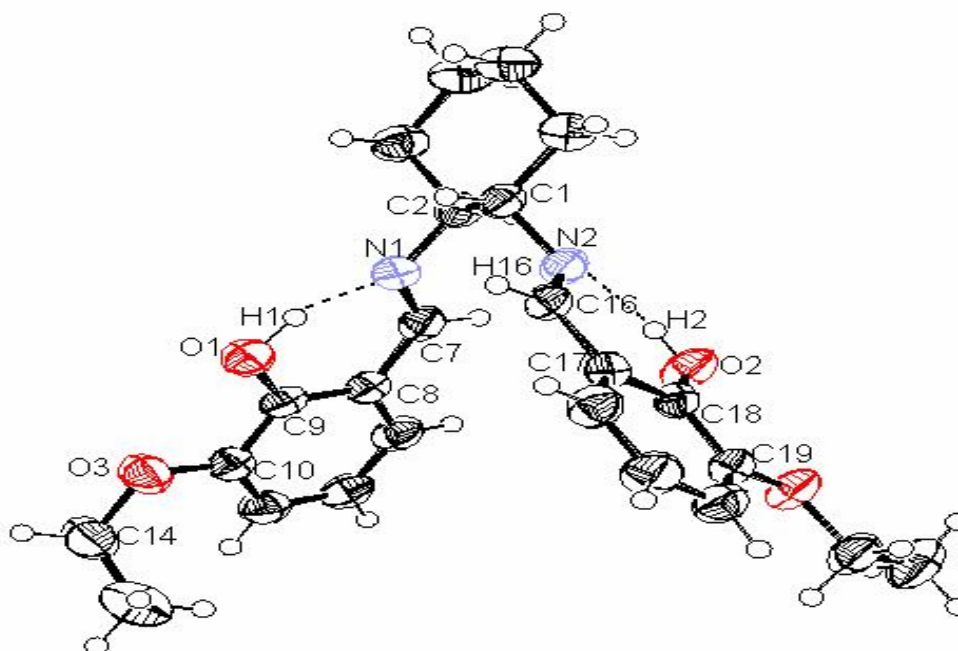


FIGURA 6.6.2.4.2: Estrutura molecular do ligante *trans*-3-EtO(salcn).
CCDC 266279: E. Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P. dos Santos, E. R. Dockal.

TABELA 6.6.2.4.2.1: Distância (Å) e ângulos de ligação (°) para o *trans* 3-EtO(salcn)

Distância (Å)		Ângulos de ligação (°)			
O(1)-H(1)	0.97(4)	C1	-N2	-C16	118.9(3)
O(1)-C(9)	1.353(4)	C2	-N1	-C7	118.8(3)
O(2)-H(2)	0.84(4)	C8	-C9	-C10	119.5(3)
O(2)-C(18)	1.343(4)	C9	-C10	-C11	119.9(3)
N(1)-C(2)	1.454(4)	C16	-C17	-C18	120.9(3)
N(1)-C(7)	1.275(4)	C17	-C18	-C19	119.6(3)
C(1)-C(2)	1.521(5)	C9	-O1	-H1	103(2)
C(7)-C(8)	1.445(4)	C10	-O3	-C14	118.1(3)
C(8)-C(9)	1.389(4)	C18	-O2	-H2	108(2)
C(9)-C(10)	1.398(4)	C19	-O4	-C23	117.1(2)
C(16)-H(16)	0.9300	N1	-C7	-C8	123.6(3)
O(3)-C(10)	1.366(4)	N2	-C1	-H1A	109.00
O(3)-C(14)	1.426(3)	N1	-C2	-H2A	109.00
O(4)-C(19)	1.366(4)	N2	-C16	-C17	122.8(3)
O(4)-C(23)	1.424(4)	O1	-C9	-C10	118.2(3)
N(2)-C(16)	1.271(4)	O1	-C9	-C8	122.3(3)
N(2)-C(1)	1.459(4)	O2	-C18	-C17	121.6(2)
C(16)-C(17)	1.449(4)	O2	-C18	-C19	118.8(3)
C(17)-C(18)	1.399(4)	O3	-C10	-C11	125.3(3)
C(18)-C(19)	1.399(4)	O3	-C10	-C9	114.8(3)
C(19)-C(20)	1.372(5)	O3	-C14	-C15	112.5(3)
		O4	-C19	-C18	114.7(3)
		O4	-C19	-C20	125.6(3)
		O4	-C23	-C24	107.8(3)

A célula unitária contém duas moléculas de *trans*-3EtO(salcn). Foram observadas ligações intermoleculares de hidrogênio, entre os átomos de hidrogênio do grupo fenólico com o oxigênio do grupo EtO C16 – H16_2....O3 3.431(5) Å como mostrado no esquema da figura 6.6.2.4.2.1. Esta ligação aparece duas vezes em cada molécula.

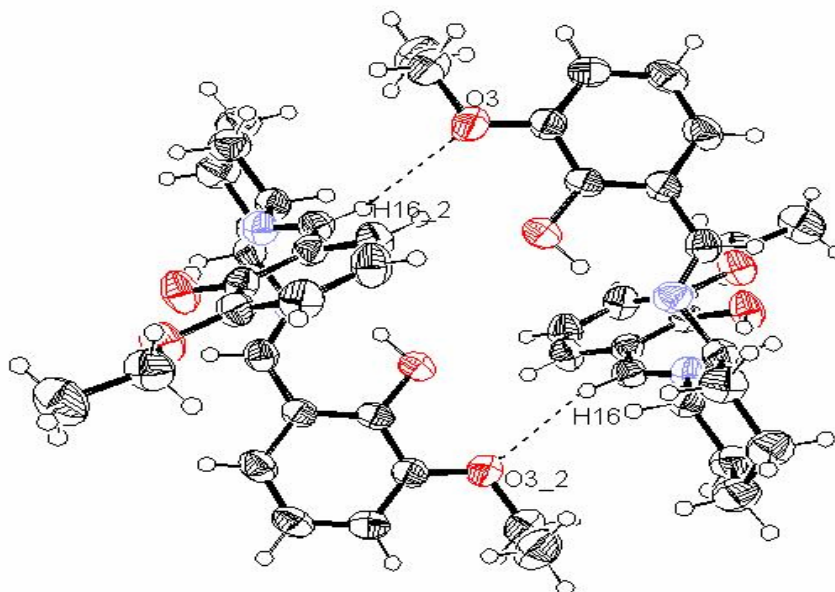


FIGURA 6.6.2.4.2.1: Ligação intermolecular de hidrogênio.

Analisando as ligações de hidrogênio, nota-se que as ligações intermoleculares são compartilhadas entre células unitárias adjacentes. Em consequência temos uma complexa célula unitária como mostrado na figura 6.6.2.4.2.2.

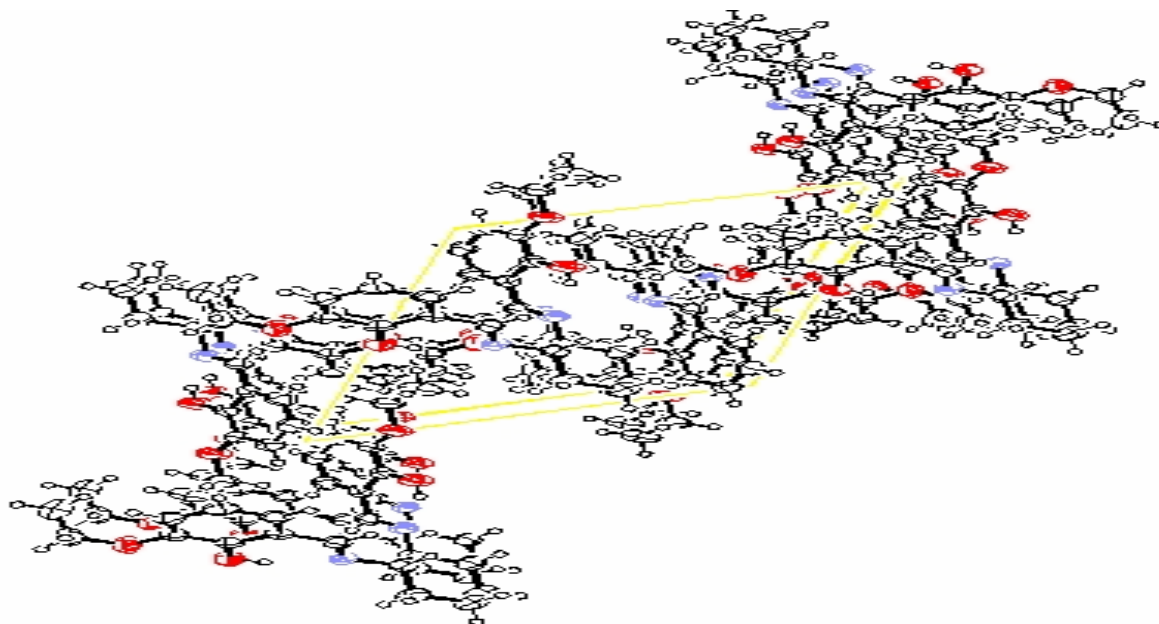


FIGURA 6.6.2.4.2.2: Ligação intermolecular de hidrogênio (H(16_2)...O(3)) dentro da célula unitária *trans*-3EtO(salcn).

6.6.3- Ligantes com substituição na posição 5 e 5'

5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn)

Neste item temos a caracterização do ligante base de Schiff com substituição em ambos os anéis aromáticos nas posições 5 e 5' dos grupos retiradores de elétrons, cloro e bromo.

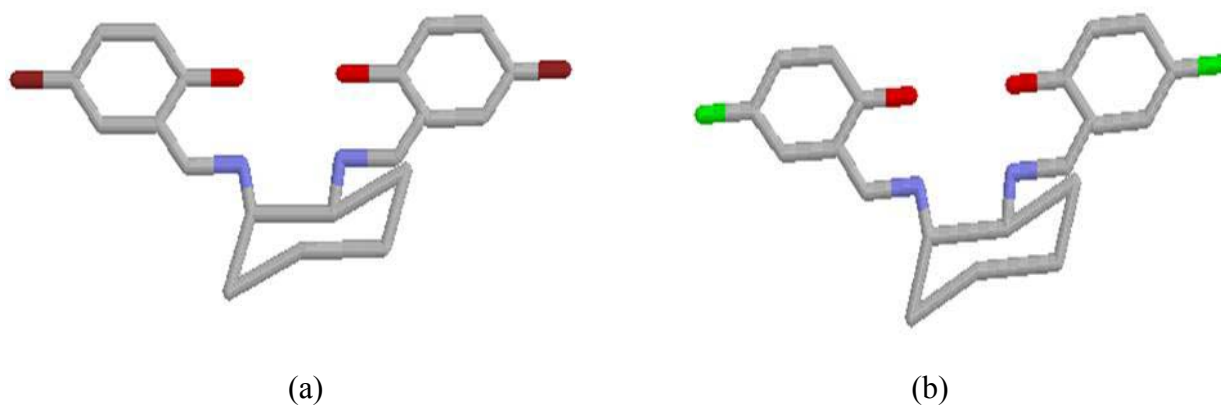
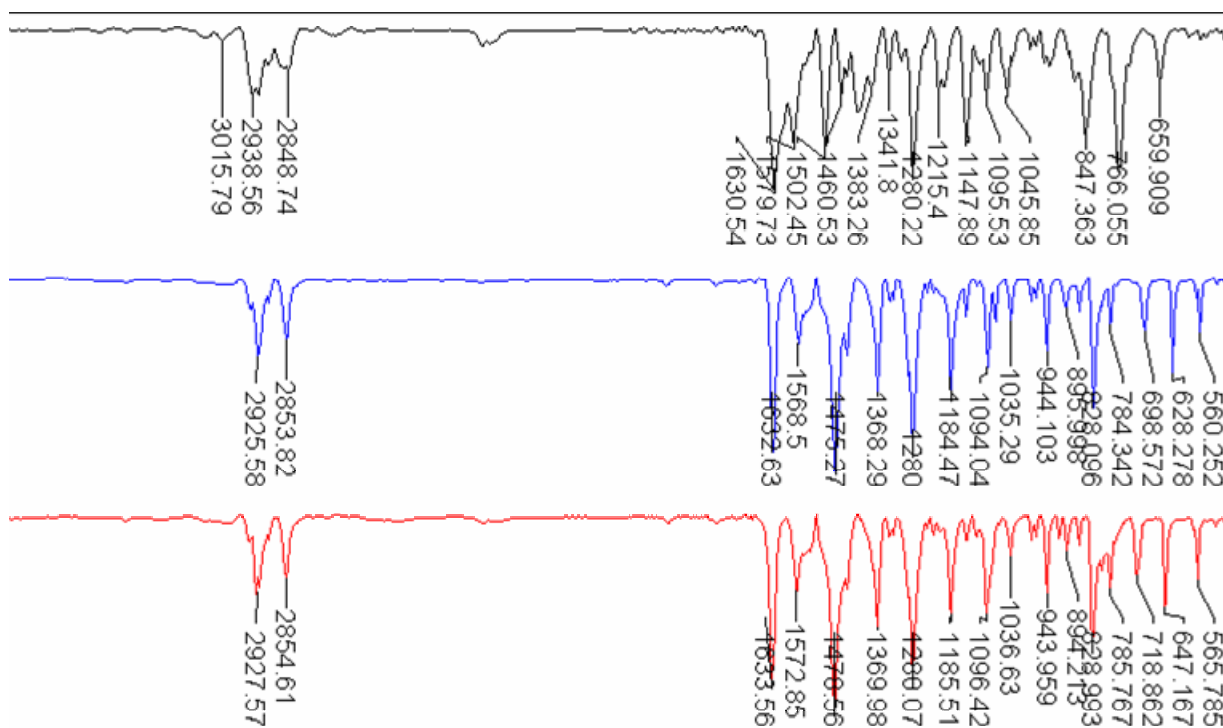


FIGURA 6.6.3: (a) 5-Cl(salcn) e (b) 5-Br(salcn).

6.6.3.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

Para os espectros vibracionais dos ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn), temos a ausência do estiramento OH na região de $3800-3300\text{ cm}^{-1}$. Comparando os espectros *trans*-5-Br(salcn), *trans*-5-Cl(salcn) e *trans*-(salcn) (figura 6.6.3.1), notamos uma similaridade entre os espectros de IV dos grupos 5-Cl e 5-Br. Observamos também que para os ligantes substituídos na posição 5 e 5' há o aparecimento de uma banda forte na região de $1368-1369\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à frequência característica para estes grupos¹⁰⁵ e por consequência ocorre a sobreposição da banda de deformação angular do C-H iminico. Nos espectros do *trans*-5-Cl(salcn) temos uma banda na região 718 cm^{-1} que não aparece no espectro vibracional do ligante substituído pelo grupo 5-Br. Esta banda é característica de compostos com ligação C-Cl¹⁰⁵. Os valores das principais bandas dos espectros vibracionais estão apresentados na tabela 6.6.3.1a para os ligantes *trans*-5-Cl(salcn) e 6.6.3.1.b para os ligantes *trans*-5-Br(salcn).



Transmitância/número de onda (cm⁻¹)

FIGURA 6.6.4.1: Espectros vibracionais para os ligantes: *trans*-(salcn) (preto), *trans*-5Br(salcn) (azul), e *trans*-5Cl(salcn) (vermelho) na região de 3500 a 500cm⁻¹ em pastilhas de KBr.

TABELA 6.6.3.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm⁻¹) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 5-Cl(salcn).

<i>cis</i> -5-Cl(salcn)	<i>trans</i> -5-Cl(salcn)	<i>RR</i> -5-Cl(salcn)	<i>SS</i> -5-Cl(salcn)	Ref ^{108,111}	Atribuição
3059 mf	3056 mf	3062 mf	3055 mf	3015 mf	$\nu_{ar}CH$
2929 f	2927 m	2927 m	2926 m	2941 m	$\nu_{al}CH$
2857 f	2854 m	2854 m	2853 m	2849 m	$\nu_{al}CH$
1630 F	1633 F	1632 mF	1633mF	1630 mF	$\nu C=N$
1572 m	1572 m	1572 m	1573 F	1581 m	$\nu_{ar}CC$
1479 F	1478 mF	1478 mF	1478 F	1461 m	$\delta_{al}CH_2$
1277	1280 mF	1280 mF	1279 F	1281 F	νCO
1185	1220 mf	1185 m	1185 m	1216 f	$\delta_{al}CH_2$
1114 mF	1144 mf	1143 f	1127 f	1147 m	$\nu NC, \delta_{al}CH_2$
no	1096 F	1095 m	1096 m	1096 m	$\delta_{ar}CH$
no	1036 f	1036 f	1036 m	1047 m	$\nu_{al}CC$
821	828 F	828 F	827 F	846 m	γOH
640	647 F	647 m	646 F	661 f	$\delta_{ar}anel$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

TABELA 6.6.3.1b: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 5-Br-(salcn).

cis-5-Br(salcn)	trans-5-Br(salcn)	RR-5-Br(salcn)	SS-5-Br(salcn)	Ref^{108,111}	Atribuição
3080	3052 mf	3067mf	3043 mf	3015 mf	$\nu_{ar}CH$
2930	2925 m	2925	2931 m	2941 m	$\nu_{al}CH$
2859	2853 m	2853	2855 f	2849 m	$\nu_{al}CH$
1629	1632 mF	1631	1636 mF	1630 mF	$\nu C=N$
1569	1568 m	1568	1590 F	1581 m	$\nu_{ar}CC$
1478	1475 mF	1474	1458 mF	1461 m	$\delta_{al}CH_2$
1379	1368 F	1368	1381 F	1383 f	$\delta_{im}CH$
no	1337 mf	1339	1346 m	1342 f	$\delta_{al}CH_2$
1278	1280 mF	1280	1279 F	1281 F	νCO
no	no	no	1206 m	1216 f	$\delta_{al}CH_2$
1184	1147 f	1183	1181 F	1147 m	$\nu NC, \delta_{al}CH_2$
1072 f	1094 F	1093	1073 f	1096 m	$\delta_{ar}CH$
no	1035 f	1034	1043 mf	1047 m	$\nu_{al}CC$
818 m	828 F	827	829 mF	846 m	γOH
684 f	698 m	699	714 F	768 mF	$\nu_{ar}CC$
622 f	628 F	628	851 F	661 f	$\delta_{ar}anel$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

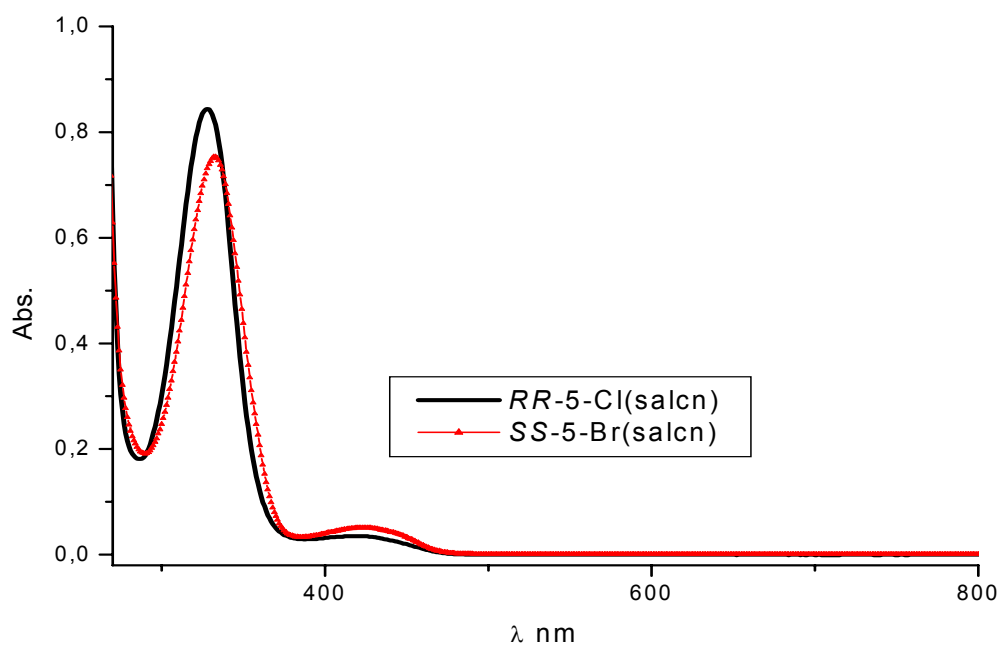
6.6.3.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os ligantes com substituição na posição 5 e 5' apresentaram duas bandas nos espectros eletrônicos na região de 270-800 nm. A banda na região de 328-332 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente ao envolvimento dos orbitais moleculares do cromóforo C=N e do anel benzênico. A segunda banda na região de 420-422 nm é atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$. Os dados da literatura para compostos similares, utilizando clorofórmio como solvente, apresentaram bandas na região de 429 nm e 332 nm²⁹.

TABELA 6.6.3.2: Atribuição tentativa das posições das bandas observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn).

Ligante	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$
<i>cis</i> -5-Cl(salcn)	328	7540	420	337
<i>trans</i> -5-Cl(salcn)	328	8440	420	350
<i>RR</i> -5-Cl(salcn)	328	7400	420	490
<i>SS</i> -5-Cl(salcn)	328	9950	420	500
<i>cis</i> -5-Br(salcn)	328	5408	420	553
<i>trans</i> -5-Br(salcn)	330	4670	420	320
<i>RR</i> -5-Br(salcn)	328	6127	422	621
<i>SS</i> -5-Br(salcn)	332	7530	420	510

^a=L.mol⁻¹.cm⁻¹

FIGURA 6.6.3.2 Espectro eletrônico dos ligantes *RR*-5-Cl(salcn) e *SS*-5-Br(salcn), em DMSO em concentração 10⁻⁴ M, na região de 250-800 nm.

6.6.3.3- Análise dos espectros de $^1\text{HRMN}$ e $^{13}\text{CRMN}$

As atribuições para os ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn) foram feitas de forma comparativa com os outros ligantes estudados nesta pesquisa. A posição dos átomos de carbono para a identificação nos espectros de RMN está na figura 6.6.4.3 e os correspondentes valores de deslocamento químico para ^{13}C e ^1H estão reunidos nas tabelas 6.6.3.3a.-6.6.3.3ab e 6.6.3.3c. Analisando as tabelas 6.6.3.3a e 6.6.3.3b encontramos os valores dos deslocamentos químicos para o ^{13}C que são bem próximos quando comparados entre si, salvo a exceção dos ligantes *cis* cujo deslocamento químico diverge significativamente para o carbono 8. O carbono C8 é o carbono quiral, os diferentes valores que aparecem confirmam a diferença estrutural do ligante *cis*.

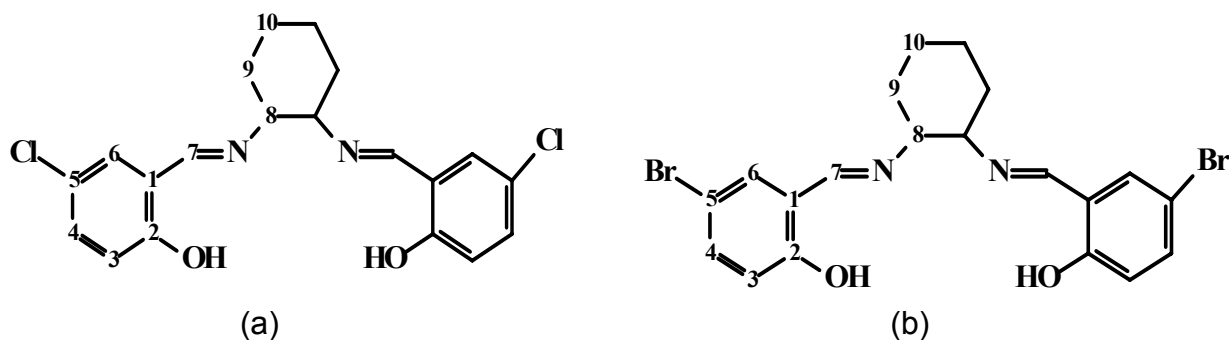


FIGURA 6.6.3.3: Estrutura do ligante: (a) 5-Cl(salcn) e (b) 5-Br(salcn).

TABELA 6.6.3.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 5-Cl(salcn).

	<i>cis</i> -5-Cl(salcn)	<i>trans</i> -5-Cl(salcn)	<i>RR</i> -5-Cl(salcn)	<i>SS</i> -5-Cl(salcn)
C-1	118,6	118,3	118,4	118,3
C-2	159,8	159,4	159,5	159,4
C-3	119,5	119,2	119,3	119,2
C-4	132,2	132,1	132,1	132,0
C-5	123,2	123,2	123,3	123,1
C-6	130,5	130,5	130,5	130,4
C-7	163,1	163,5	163,6	163,5
C-8	69,4	72,6	72,7	72,5
C-9	30,6	32,8	32,9	32,8
C-10	22,3	24,0	24,1	24,0

TABELA 6.6.3.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 5-Br(salcn).

	<i>cis</i> -5-Br(salcn)	<i>trans</i> -5-Br(salcn)	<i>RR</i> -5-Br(salcn)	<i>SS</i> -5-Br(salcn)
C-1	120,0	119,3	119,9	119,6
C-2	160,2	159,4	160,0	159,7
C-3	119,0	118,2	118,9	118,6
C-4	134,9	134,2	135,0	134,7
C-5	109,9	109,5	110,1	109,9
C-6	133,4	132,9	133,5	133,3
C-7	162,9	162,9	163,5	163,2
C-8	69,3	71,5	72,7	72,4
C-9	30,6	32,1	32,9	32,7
C-10	22,3	23,4	24,1	23,8

Como demonstrado na tabela 6.6.3.3c, os espectros de ^1H dos ligantes *cis* apresentam uma diferença no hidrogênio do C8 3,62 ppm, como ocorrido para os espectros de ^{13}C , enquanto os outros ligantes apresentaram um deslocamento químico na região de 3,31-3,34 ppm.

TABELA 6.6.3.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^1H dos ligantes 5-Cl(salcn) e 5-Br(salcn).

	δOH	$\delta\text{C7-H}$	δfenil	$\delta\text{C8-H}$	$\delta\text{C9-C10-H}$
<i>cis</i>-5-Cl(salcn)	13,38(s)	8,28 (s)	6,86, 6,89 (m)	3,62(m)	1,52-1,99(m)
<i>trans</i>-5-Cl(salcn)	14,20(s)	8,18 (s)	6,73, 7,26(m)	3,34(m)	1,44-1,95(m)
<i>RR</i>-5-Cl(salcn)	13,21(s)	8,18 (s)	6,85, 7,21 (m)	3,34(m)	1,45-1,95(m)
<i>SS</i>-5-Cl(salcn)	13,19(s)	8,18 (s)	6,83, 7,20 (m)	3,31(m)	1,45-1,94(m)
<i>cis</i>-5-Br(salcn)	13,42(s)	8,27 (s)	6,81, 6,84 (m)	3,62(m)	1,58-1,98(m)
<i>trans</i>-5-Br(salcn)	14,35(s)	8,14 (s)	6,73, 7,26 (m)	3,34(m)	1,43-1,95 (m)
<i>RR</i>-5-Br(salcn)	13,23(s)	8,17 (s)	6,78, 7,34m)	3,33(m)	1,45-1,94(m)
<i>SS</i>-5-Br(salcn)	13,21(s)	8,15 (s)	6,76, 7,24 (m)	3,31(m)	1,45-1,89(m)

6.6.3.4- Estudos Cristalográficos

O cristal adequado utilizado neste experimento, o ligante *trans*-5Br(salcn) foi obtido pela evaporação de uma solução diluída de etanol. Os dados cristalográficos e de refinamento são apresentados na tabela 6.6.3.4.1.

TABELA 6.6.4.4.1. Dados cristalográficos do ligante *trans*-5Br(salcn)

Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₂₀ Br ₂ N ₂ O ₂
Peso molecular	480.18
Temperatura	293 K
λ (Mokα)	0,71073
Sistema Cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensões da célula unitária	a = 5.926(13) Å b = 9.000(2) Å c = 19.060(3) Å
Volume	1016.7(4) Å ³
Z	2
Densidade (calc.)	1.569 g/cm ³
Coefficiente de absorção (μ)	4.002
F(000)	480
Tamanho do cristal (aprox.)	0.07 x 0.09 x 0.10 mm
θ min, θ max.	2.5, 23.4 °
Índices de R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0466,; wR ₂ = 0.1412

Observando a figura 6.6.3.4.1 nota-se que os átomos de nitrogênio N1 e N1_a e carbono C1 e C1_a estão na posição *cis*. Após várias buscas na literatura não foi encontrado relato sobre a estrutura cristalográfica do ligante sendo efetuado o depósito da mesma no Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC-612995).

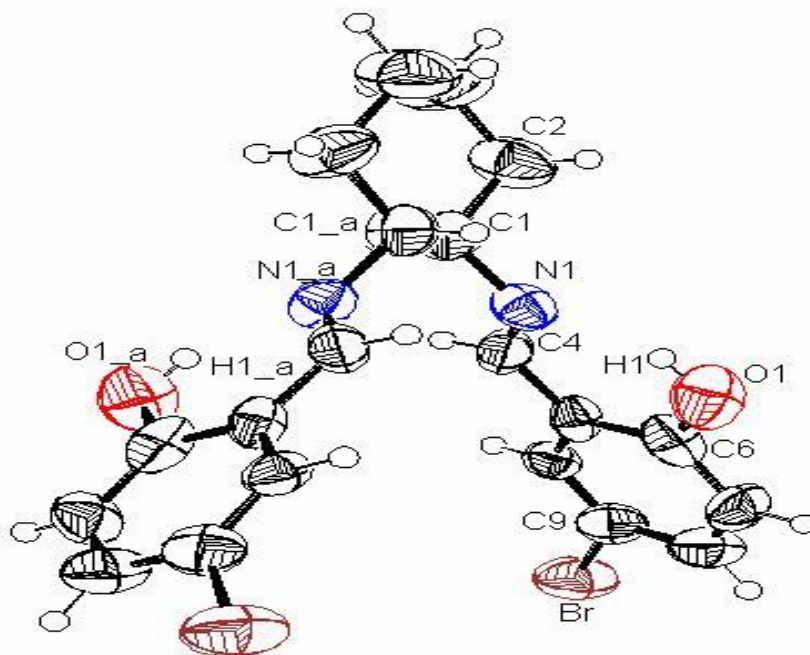


FIGURA 6.6.4.4.1: Estrutura molecular do ligante *trans*-5-Brsalcn.

CCDC 612995: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P.dos Santos, E. R. Dockal.

É sabido que a ligação simples tem um comprimento de ligação maior que uma ligação dupla¹²⁷. Apesar de não alterarem a estrutura, as ligações pi encurtam os comprimentos das ligações¹²⁷. Comparando os valores das distâncias entre os átomos C1-N1 de 1.467Å e N1-C4 de 1.254Å (tabela 6.6.4.4.2) temos para a ligação N1-C1 um valor maior que para N1-C4. Assim temos para N1-C4 uma ligação dupla. O ângulo da ligação C1—N1—C4 é de 118.7° e se afasta do valor teórico de 120° por causa da maior repulsão do par de elétrons isolados¹²⁷.

Foram observadas ligações intermoleculares entre os átomos de hidrogênio do grupo fenolato e o nitrogênio do grupo iminico O1...N1 = 2.259Å, O1-H1...N1 formam um ângulo de 148° a distância de O1-H1 = 0,82 e de H1-N1 = 1.86.

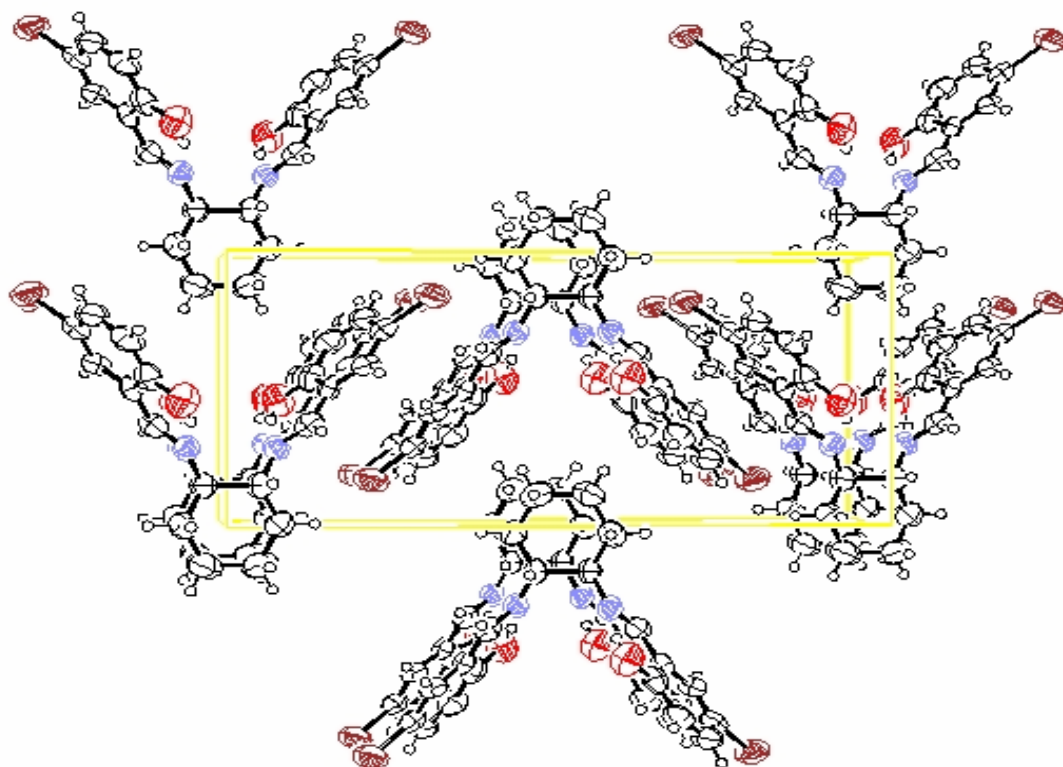


FIGURA 6.6.4.4.2: Célula unitária do ligante 5-Br-(salcn).

6.6.4- Ligantes com substituição na posição 3,5 e 3',5'

3,5-Cl(salcn) e 3,5-Br(salcn)

Neste item temos a caracterização do ligante base de Schiff com substituição em ambos os anéis aromáticos nas posições 3,5 e 3',5' dos grupos retiradores de elétrons, cloro e bromo.

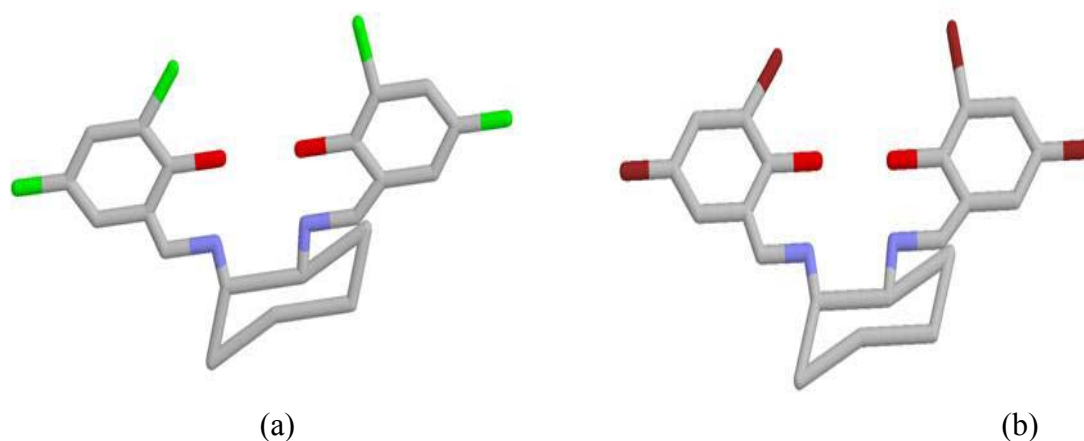


FIGURA 6.4.2: (a) 3,5-Cl(salcn) e (b) 3,5-Br(salcn).

6.6.4.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

Os ligantes com a substituição 3,5-Br e 3,5Cl apresentaram bandas características como: o estiramento C=N na região de 1631 cm^{-1} , o estiramento C-O na região de $1278\text{-}1293\text{ cm}^{-1}$. Observando as tabelas 6.6.4.1a e 6.6.4.1b temos para os ligantes desta série os valores dos números de ondas respectivos para suas atribuições bem próximos aos encontrados na literatura.

TABELA 6.6.4.1a: Atribuição tentativa das principais bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3,5-Cl(salcn).

<i>cis</i>-3,5-Cl(salcn)	<i>trans</i>-3,5-Cl(salcn)	<i>RR</i>-3,5-Cl(salcn)	<i>SS</i>-3,5-Cl(salcn)	Atribuição
3078	3074 mf	3076 mf	3071	$\nu_{\text{ar}}\text{CH}$
2934	2938 m	2936 m	2936	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
2861	2859 f	2859 f	2857	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
1627	1632 mF	1630 mF	1631	$\nu\text{C}=\text{N}$
1568	1569 f	1569 f	1569	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1451	1454 mF	1452 mF	1453	$\delta\text{CH}_2, \delta\text{CH}$
1376	1379 f	1379 f	1379	$\nu\text{N-H}$
1345	1337 mf	1340 mf	1342	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1290	1293 m	1293 m	1293	νCO
1179	1180 m	1180 m	1180	$\nu\text{NC}, \delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1098	1103f	1100f	1102	$\delta_{\text{ar}}\text{CH}$
1076	1039 f	1042 f	1042	$\nu_{\text{al}}\text{CC}$
866	863 m	865 m	863	$\gamma\text{OH}, \delta\text{C}=\text{NC}$
740	741 Fm	738 Fm	741	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
687	699 f	700 f	696	$\delta_{\text{ar}}\text{anel}$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

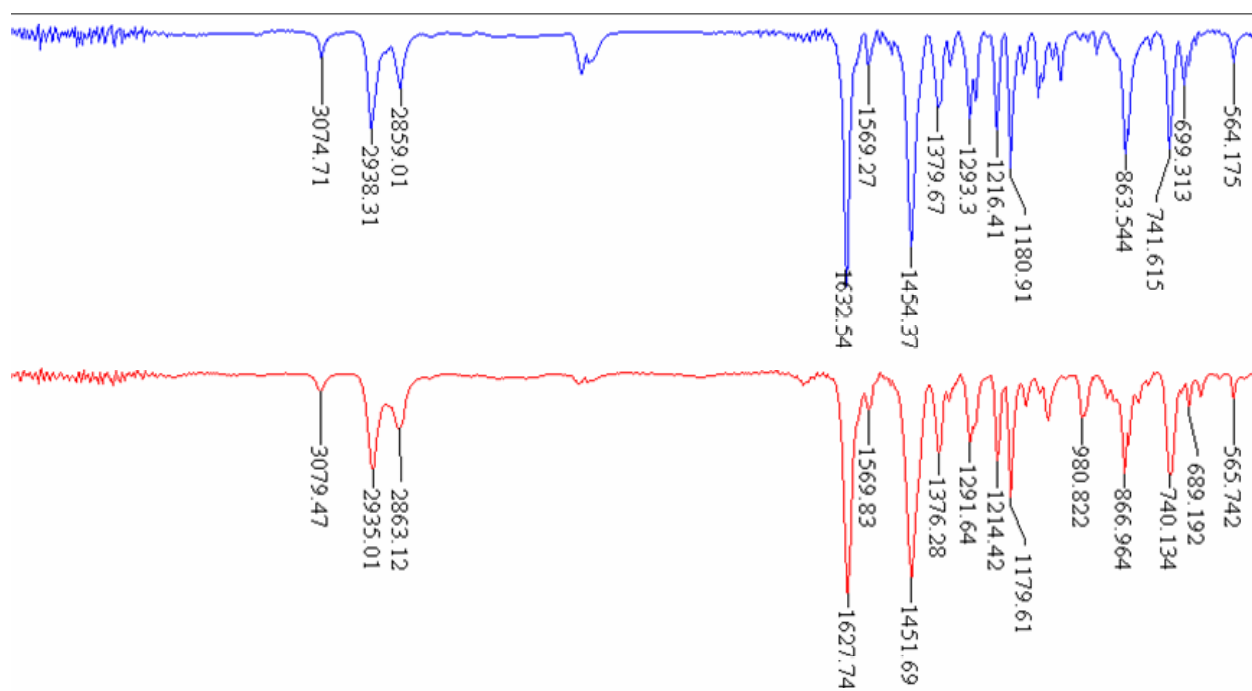


FIGURA 6.6.5.1a: Espectros vibracionais para os ligantes: *trans*-3,5-Cl(salcn) (azul) e *cis*-3,5-Cl(salcn) (vermelho), na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

TABELA 6.6.5.1b: Atribuição tentativa das principais bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros vibracionais para os ligantes 3,5-Br(salcn).

<i>cis</i> -3,5-Br(salcn)	<i>trans</i> -3,5-Br(salcn)	<i>RR</i> -3,5-Br(salcn)	<i>SS</i> -3,5-Br(salcn)	Atribuição
3067	3076 f	3066	3074	$\nu_{\text{ar}}\text{CH}$
2929	2944 m	2931	2943	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
2859	2857 f	2858	2855	$\nu_{\text{al}}\text{CH}$
1629	1628 mF	1627 mF	1627	$\nu\text{C}=\text{N}$
1553	1557 f	1556	1557	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1443	1451 mF	1445 mF	1449	$\delta\text{CH}_2, \delta\text{CH}$
1370	1372 F	1369	1372	$\nu\text{N}-\text{H}$
1284	1290 F	1287	1289	νCO
1210	1221 m	1215	1220	$\delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1165	1168 mF	1166	1167	$\nu\text{NC}, \delta_{\text{al}}\text{CH}_2$
1072	1103 F	1092	1103	$\delta_{\text{ar}}\text{CH}$
no	1041 F	no	1040	$\nu_{\text{al}}\text{CC}$
855	866 F	866	865	$\gamma\text{OH}, \delta\text{C}=\text{NC}$
737	739 m	739	739	$\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
696	688 mF	687	687	$\delta_{\text{ar}}\text{anel}$

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

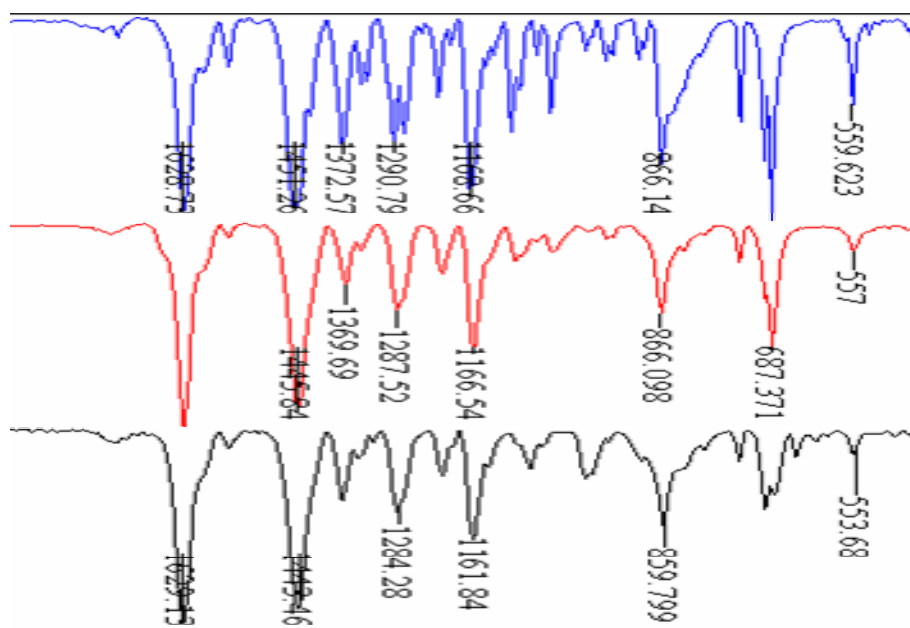


FIGURA 6.6.5.1b: Espectros vibracionais para os ligantes: *trans*-3,5-Br(salcn) (azul), *R,R*-3,5Br(salcn) (vermelho), e *cis*-3,5-Br(salcn) (preto) na região de 1700 a 500 cm^{-1} .

6.6.5.2 Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos para as soluções em DMSO para os ligantes foram obtidos na região de 270-800 nm, exibindo duas bandas. Diferentemente dos ligantes das outras séries que quando comparamos as transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ apresentam a primeira com o valor de absorvidade molar muito maior que a segunda, estes ligantes apresentaram valores de ϵ muito elevados para as duas transições. No ligante *cis*-3,5-Cl(salcn) a transição $n \rightarrow \pi^*$ alcançou valores de absorção maiores que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (figura 6.6.5.2). Encontramos na literatura⁹⁶ compostos semelhantes onde ocorre o mesmo: para um ligante 3,5-Br(salen) temos 335 nm ($\epsilon = 4340$), 43 nm ($\epsilon = 6340$) e para 3,5-Cl(salen) temos 334 nm ($\epsilon = 4570$), 431 nm ($\epsilon = 5610$).

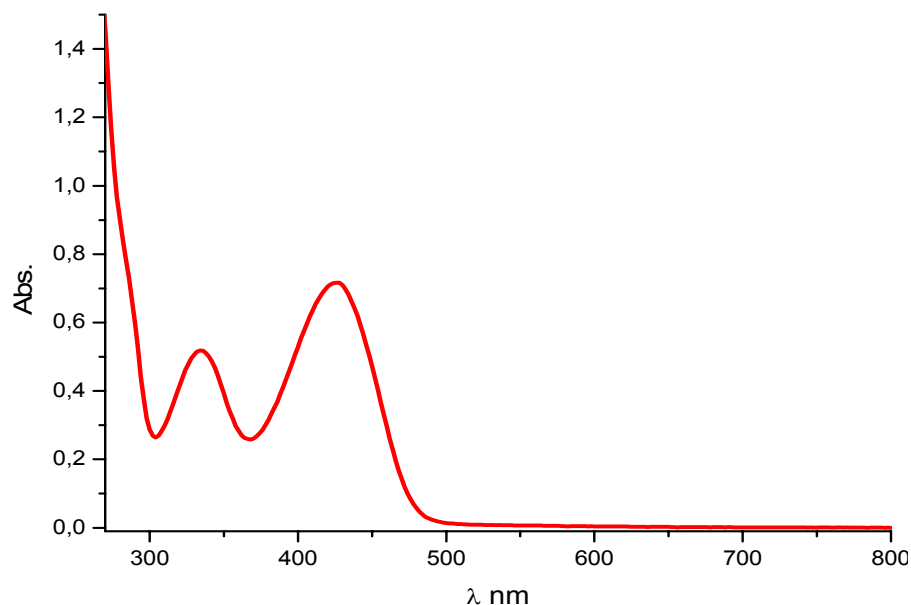


FIGURA 6.6.4.2: Espectro eletrônico para o ligante *cis*-3,5-Cl(salcn) , em DMSO em concentração 10^{-4} M, na região de 270-800 nm.

As atribuições e valores de absorvidade molar estão na tabela.

6.6.4.2.

TABELA 6.6.4.2: Atribuição tentativa das posições das bandas (nm) observadas nos espectros eletrônicos para os ligantes 3,5-Cl(salcn).

Ligante	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	$(\epsilon_{\max})^a$
<i>cis</i> -3,5-Cl(salcn)	334	5185	428	7168
<i>trans</i> -3,5-Cl(salcn)	335	5520	430	2820
<i>RR</i> -3,5-Cl(salcn)	-	ombro	426	3227
<i>SS</i> -3,5-Cl(salcn)	332	5426	429	3739
<i>cis</i> -3,5-Br(salcn)	336	5420	427	5390
<i>trans</i> -3,5-Br(salcn)	336	7020	430	5850
<i>RR</i> -3,5-Br(salcn)	335	3092	429	3324
<i>SS</i> -3,5-Br(salcn)	336	5778	431	4154

^a=L.mol⁻¹.cm⁻¹

No espectro eletrônico do *RR*-3,5-Cl(salcn) não foi possível localizar a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, como mostrado no espectro (figura 6.6.4.2.1) as bandas estão superpostas.

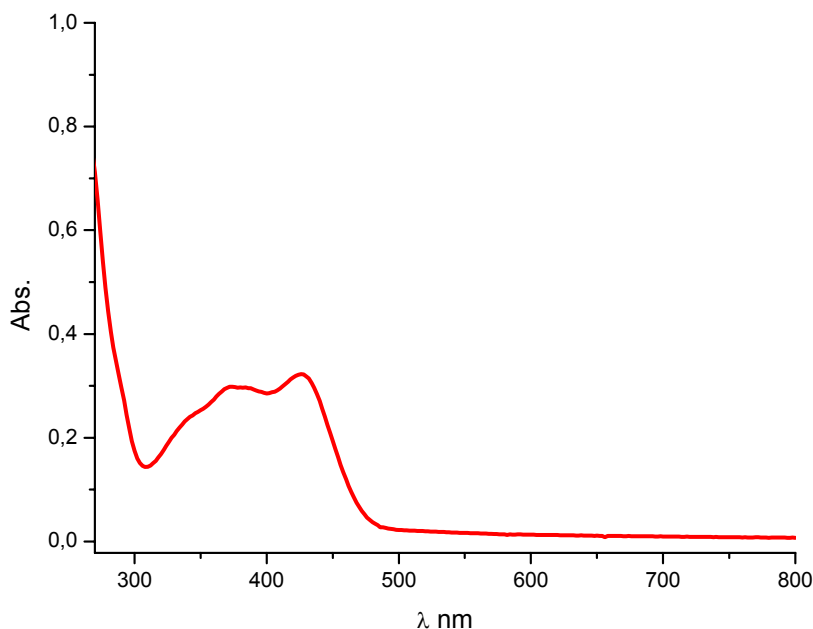


FIGURA 6.6.4.2.1: Espectro eletrônico para o ligante *RR*-3,5-Cl(salcn), em DMSO em concentração 10^{-4} M, na região de 270-800nm.

6.6.4.3- Análise dos espectros de $^1\text{HRMN}$ e $^{13}\text{CRMN}$

No espectro $^{13}\text{CRMN}$ para o ligante *cis*- não foi observado o sinal para o carbono na posição 3 (tabela. 6.6.4.3.).

Nos espectros de $^1\text{HRMN}$ comparando os hidrogênios do grupo hidroxila dos ligantes 3,5-Cl(salcn) e 3,5-Br(salcn) temos um ligeiro aumento no deslocamento químico para os ligantes 3,5-Br(salcn). Os ligantes *cis*-3,5-Br(salcn) e *cis*-3,5-Cl(salcn) apresentam nos espectros de ^1H os valores dos deslocamentos químicos de 3,72 e 3,73 ppm respectivamente para o hidrogênio ligado ao carbono C8. Observando o mesmo deslocamento químico para os outros ligantes (na região de 3,34-3,38 ppm) temos um deslocamento razoável. Esta diferença pode ser um

indicativo que diferencia as estruturas *cis* e *trans*, comprovando a diferença no comportamento do hidrogênio do C8 frente aos experimentos de RMN.

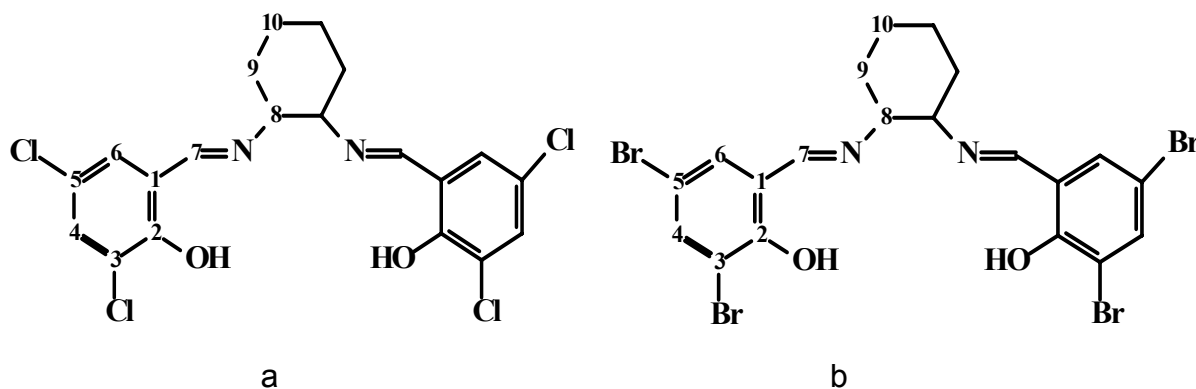


FIGURA 6.6.4.3: Estrutura do ligante: (a) 3,5-Cl(salcn) e (b) 3,5-Br(salcn).

TABELA 6.6.4.3a: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 3,5-Cl(salcn).

	<i>cis</i> -3,5-Cl(salcn)	<i>trans</i> -3,5-Cl(salcn)	<i>RR</i> -3,5-Cl(salcn)	<i>SS</i> -3,5-Cl(salcn)	Ref. ^{111,113}
C-1	119,4	119,1	119,2	119,5	119,6
C-2	156,7	156,2	156,2	156,6	157,7
C-3	no	122,5	122,6	129,5	112,1
C-4	132,4	132,2	132,3	132,6	137,7
C-5	122,7	122,8	122,9	122,9	109,8
C-6	129,2	129,1	129,2	132,6	132,9
C-7	162,9	163,3	163,3	163,9	163,2
C-8	68,6	72,0	72,1	72,5	72,0
C-9	30,1	32,7	32,8	33,17	32,8
C-10	22,2	23,8	23,8	24,21	23,90

TABELA 6.6.4.3b: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^{13}C para os ligantes 3,5-Br(salcn).

	<i>cis</i> -3,5-Br(salcn)	<i>trans</i> -3,5-Br(salcn)	<i>RR</i> -3,5-Br(salcn)	<i>SS</i> -3,5-Br(salcn)	Ref ^{111,113}
C-1	119,8	119,6	119,6	119,6	119,6
C-2	158,1	157,7	157,7	157,7	157,7
C-3	112,3	112,0	112,1	112,1	112,1
C-4	137,8	137,7	137,8	137,7	137,7
C-5	109,5	109,7	109,8	109,7	109,8
C-6	132,9	132,8	132,9	132,9	132,9
C-7	162,8	163,1	163,2	163,2	163,2
C-8	68,5	71,9	72,0	72,0	72,0
C-9	30,1	32,8	32,8	32,8	32,8
C-10	22,2	23,8	23,9	23,8	23,90

TABELA 6.6.4.3c: Tentativas de atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) ^1H dos ligantes 5-Cl e 5-Br(salcn).

	δOH	$\delta\text{C7-H}$	δfenil	$\delta\text{C8-H}$	$\delta\text{C9-C10-H}$
<i>cis</i> -3,5-Cl(salcn)	14,3 (s)	8,26(s)	7,15, 7,40(m)	3,72(m)	1,53-1,96(m)
<i>trans</i> -3,5-Cl(salcn)	14,09(s)	8,18(s)	7,08, 7,36(m)	3,36(m)	1,58-1,93(m)
<i>RR</i> -3,5-Cl(salcn)	14,21 (s)	8,18(s)	7,08,7,36(m)	3,38(m)	1,47-1,97(m)
<i>SS</i> -3,5-Cl(salcn)	14,14(s)	8,16 (s)	7,05, 7,34 (m)	3,34(m)	1,43-1,95(m)
<i>cis</i> -3,5-Br(salcn)	14,43(s)	8,25(s)	7,69 (m)	3,73(m)	1,56-1,96(m)
<i>trans</i> -3,5-Br(salcn)	14,35(s)	8,14 (s)	7,65 (m)	3,35 (m)	1,47-1,92(m)
<i>RR</i> -3,5-Br(salcn)	14,36(s)	8,14 (s)	7,21-7,66 (m)	3,36(m)	1,47-1,96(m)
<i>SS</i> -3,5-Br(salcn)	14,35(s)	8,14 (s)	7,65(m)	3,36(m)	1,47-1,96(m)

6.7- Sínteses dos complexos

Os complexos de Oxovanádio(IV) e Cobre(II) foram sintetizados a partir dos ligantes correspondentes.

6.7.1- Sínteses dos complexos de VO(IV)

A rota sintética simples, utilizada para obtenção dos ligantes foi executada com facilidade. Para promover a desprotonação do grupo hidroxila e inserir o metal foi utilizado o acetato de sódio. A metalação foi instantânea com a adição do sulfato de oxovanádio(IV) hidratado¹⁰⁹. Os compostos com substituições 3,5-Br e 3,5-Cl apresentaram coloração verde amarelada. Os outros complexos apresentaram tons passando do verde claro até verde escuro. Os rendimentos da síntese para os complexos *RR* foram bem menores comparados com os rendimentos obtidos para os complexos das demais conformações. Os valores das massas molares, ponto de fusão e rendimento das sínteses estão apresentados na tabela 6.7.1.

TABELA 6.7.1: Complexos de VO(IV): Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.

VO(IV)	Fórmula	F.W.(g/mol)	Rendimento (%)				Ponto de Fusão (°C)			
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>RR</i>	<i>S</i>
H	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ V	387,34	82	91	61	92	20	25	25	25
3-MeO	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₅ V	447,40	91	89	34	91	26	30	35	38
3-EtO	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₅ V	475,40	93	87	49	94	40	360	41	39
5-Br	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ Br ₂ V	545,24	63	93	67	95	46	45	360	41
5-Cl	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ V	456,24	56	91	71	87	360	360	360	360
3,5-Br	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ Br ₄ V	702,91	88	73	89	70	360	360	360	360
3,5-Cl	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ Cl ₄ V	525,11	91	87	83	69	360	360	360	360

6.7.1.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

Várias bandas são apresentadas nos espectros de infravermelho na região compreendida entre 4000 e 350 cm^{-1} . Para os complexos espera-se que as bandas referentes ao estiramento OH que estão ligados diretamente ao anel benzênico presente na estrutura dos ligantes não apareçam, uma vez que a inserção do metal substitui a ligação O-H por O-Metal. Vários espectros vibracionais dos complexos apresentam uma banda larga na região de 3400 a 3500 cm^{-1} (tabela 6.7.1.1) correspondente ao estiramento O-H da água, utilizada na recristalização dos complexos, evidenciando que alguns compostos não estavam totalmente secos. Analisando os espectros apresentados na figura 6.7.1.1 observamos a presença de duas ou três bandas estreitas na região de 3550 cm^{-1} .

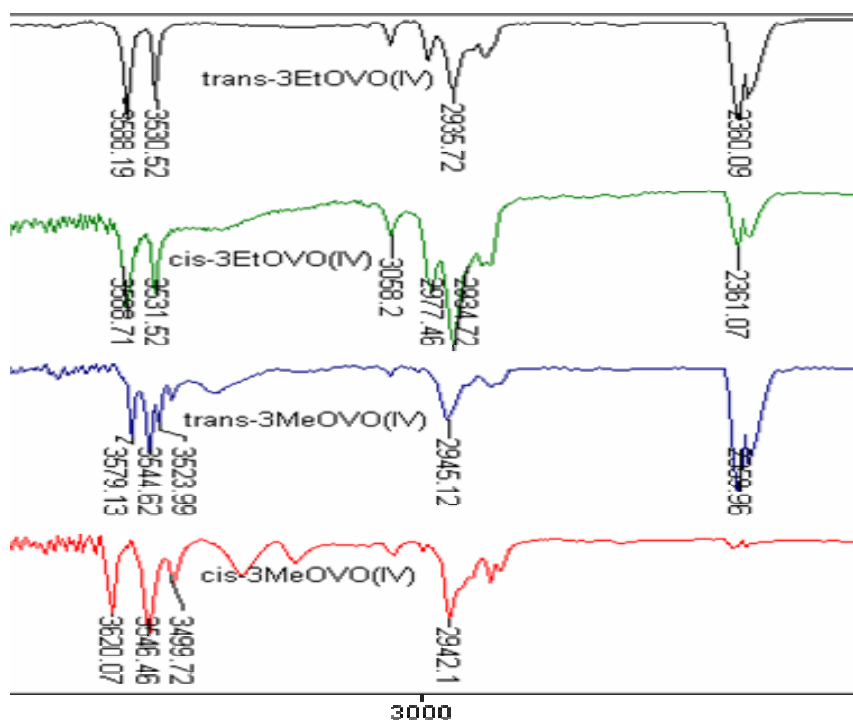


FIGURA 6.7.1.1.1: Espectros vibracionais na região de 3900 a 2000 cm^{-1}

A essas bandas que absorvem na região de 3600-3500 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do estiramento O-H¹⁰⁵, que surgem nestes complexos pela ocorrência de

uma ligação de hidrogênio intermolecular entre o oxigênio do agrupamento etoxi e metoxi com uma molécula de água. Esta ligação pode ser melhor visualizada na seção 6.7.1.3 nos estudos cristalográficos, onde a determinação das estruturas do *cis* e *trans*-[VO(3-MeO-salcn)] apresentam moléculas de água. Os complexos apresentam uma banda muito fraca em 3058 cm^{-1} do estiramento CH de aromático, em $2945\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ temos o estiramento do CH e em vários compostos existe a presença da banda O-CO(CO₂) de contaminação do ambiente em 2360 cm^{-1} ¹⁰⁶.

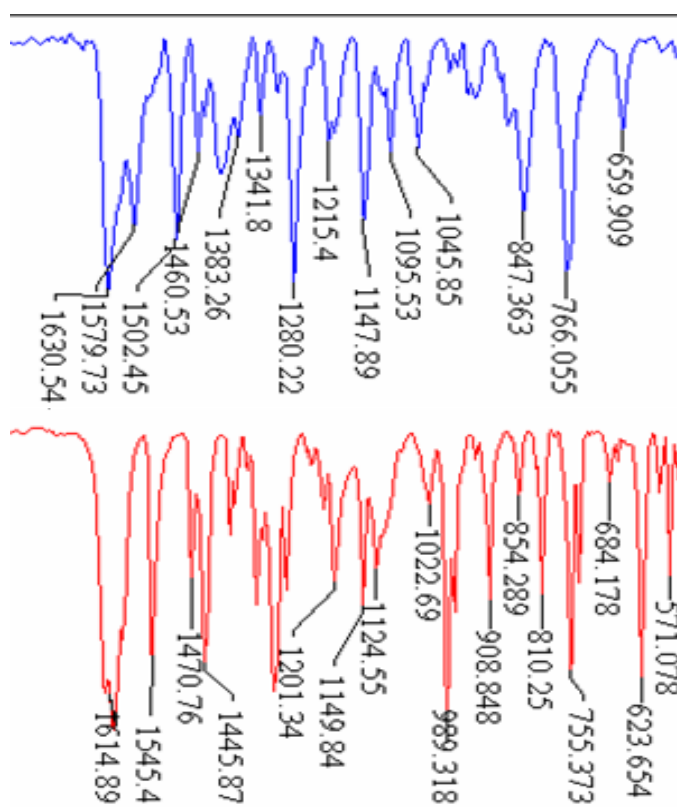


Figura 6.7.1.1.2: Espectro de IV ligante *trans*-(salcn) (azul), e complexo *trans*-[VO(salcn)] (vermelho)

Comparando os espectros dos ligantes e complexos observamos que com a inserção do metal alguns estiramentos são deslocados (figura 6.7.1.1.2). Os estiramentos C=N são geralmente deslocados para regiões de menor frequência, por exemplo, o ligante *trans*-(salcn) em 1630 cm^{-1} e 1614 cm^{-1} para o [VO(*t*-salcn)]. Este deslocamento indica uma diminuição na ordem de ligação devido à

coordenação do metal com o par de elétrons do nitrogênio⁹⁶. Um outro deslocamento ocorre para o estiramento C-O, para os ligantes aparece 1280 cm^{-1} e para muitos complexos é deslocado para frequências maiores na região entre $1290\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁸. O fato de não observarmos estes deslocamentos em alguns espectros não significa que não houve a formação do complexo. Os complexos de oxovanádio(IV) com bases de Schiff apresentam duas bandas características das ligações V-N e V-O. Para complexos similares o estiramento V-N apresenta duas bandas $570\text{-}635\text{ cm}^{-1}$, $420\text{-}460\text{ cm}^{-1}$,¹¹⁷ nos complexos aqui apresentados é possível observar apenas a banda na região de 552 cm^{-1} , na qual varia para maiores ou menores comprimentos de onda dependendo da substituição no anel. Na figura 6.7.1.1.3 fica claro o deslocamento desta vibração para alguns complexos, onde para a substituição 3-EtO(*t*-salcn) o estiramento V-N está em 565 cm^{-1} e para [VO(3,5-Br-SS-salcn)] e [VO(5-Br-RR-salcn)] surge em 535 cm^{-1} , 527 cm^{-1} respectivamente.

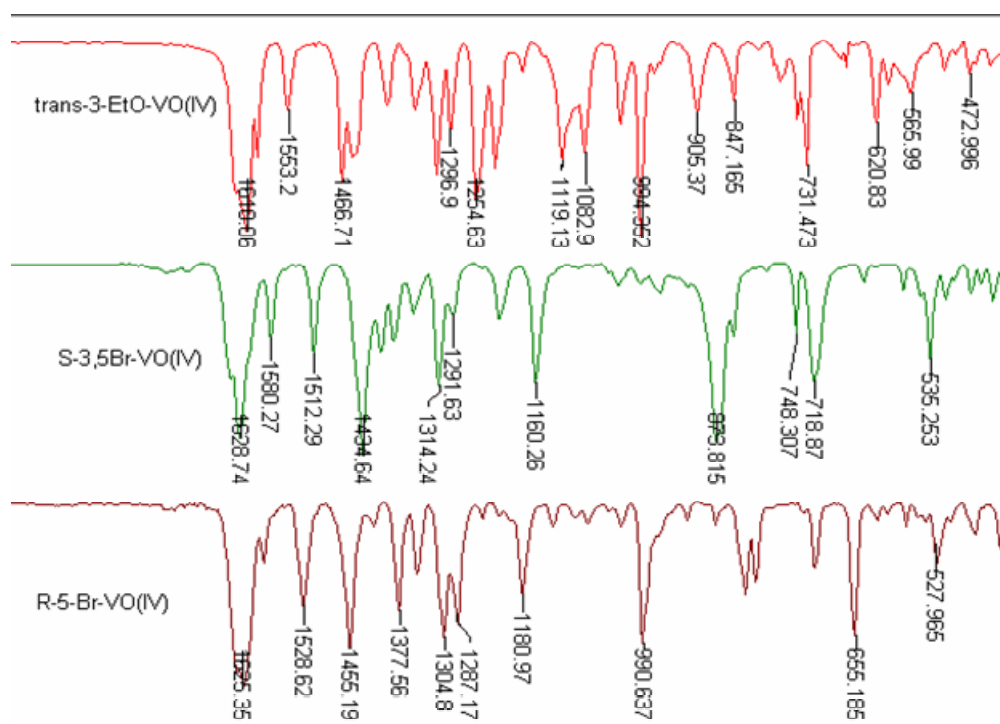


FIGURA 6.7.1.1.3: Espectros vibracionais para alguns complexos de VO(IV) na região de $2300\text{-}410\text{ cm}^{-1}$.

Uma outra banda que caracteriza estes complexos é o estiramento V=O entre a região de $970\text{-}997\text{ cm}^{-1}$ ^{117, 128}. Com exceção dos complexos com substituição na posição 3,5 que apresenta o estiramento na região de 880 cm^{-1} , a

banda intensa do V=O localiza-se para todos os outros complexos na região de 990 cm^{-1} . As principais bandas e sua respectivas atribuições para os complexos de oxovanádio(IV) estão dispostas na tabela 6.7.1.1.

TABELA 6.7.1.1: Atribuição tentativa das principais bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros vibracionais para os complexos VO(IV).

		OH(H ₂ O)	$\nu\text{C}=\text{N}$	νCO	$\nu\text{V}=\text{O}$	$\nu\text{V}-\text{N}$
[VO(salcn)]	<i>trans</i>	-	1614mF	1291m	989mF	571m
	<i>cis</i>	3455mf	1618mF	1298m	984m	608m
	<i>R</i>	-	1619mF	1291mF	988mF	570m
	<i>S</i>	3431mf	1614mF	1296m	988mF	570m
[VO(3-MeO-salcn)]	<i>trans</i>	3544f	1613mF	1291m	977F	584f
	<i>cis</i>	3546f	1619mF	1308F	983m	580f
	<i>R</i>	3542f	1612mF	1292m	977F	584m
	<i>S</i>	-	1636 mF	1305m	983F	525f
[VO(3-EtO-salcn)]	<i>trans</i>	3530f	1618mF	1294F	994mF	565f
	<i>cis</i>	3411mf	1611mF	1298m	985F	597mf
	<i>R</i>	-	1631mF	1270mF	997m	572f
	<i>S</i>	3465f	1632mF	1302F	984F	525f
[VO(5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	3444f	1615mF	1292F	985F	527f
	<i>cis</i>	3434f	1614mF	1292m	978F	533m
	<i>R</i>	3444f	1615mF	1307F	985mF	527f
	<i>S</i>	-	1632mF	1279F	944F	565f
[VO(5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	-	1633mF	1307m	986F	526f
	<i>cis</i>	3543f	1609mF	1291m	977mF	519f
	<i>R</i>	-	1621mF	1305F	986m	525f
	<i>S</i>	3545f	1610F	1292F	976mF	584m
[VO(3,5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	-	1632mF	1292	871mF	542mF
	<i>cis</i>	3445f	1628mF	1307m	886mF	539m
	<i>R</i>	3443f	1629mF	1292m	870mF	542m
	<i>S</i>	-	1632mF	1292m	871m	542m
[VO(3,5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	3417mf	1629mF	1290m	868mF	536m
	<i>cis</i>	-	1627mF	1307m	872mF	533m
	<i>R</i>	3438mf	1623mF	1290m	875mF	532F
	<i>S</i>	3445f	1628mF	1290m	873mF	535f

mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

6.7.1.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos dos complexos de VO(IV) apresentaram de duas a três bandas de absorção na região de 270-800 nm.

A primeira diferença observada nos espectros na região do UV quando comparamos complexos VO(IV) e seus correspondentes ligantes é o aparecimento de uma banda de baixa intensidade na região de 570 nm (figura 6.7.1.2.1). Esta banda é atribuída a transição d-d do íon vanadila. Estas bandas são de baixa absorptividade molar, ϵ , pois são transições “proibidas” segundo Laporte, isto é, a probabilidade desta banda acontecer é restrita, em conseqüência sua intensidade é baixa ¹³².

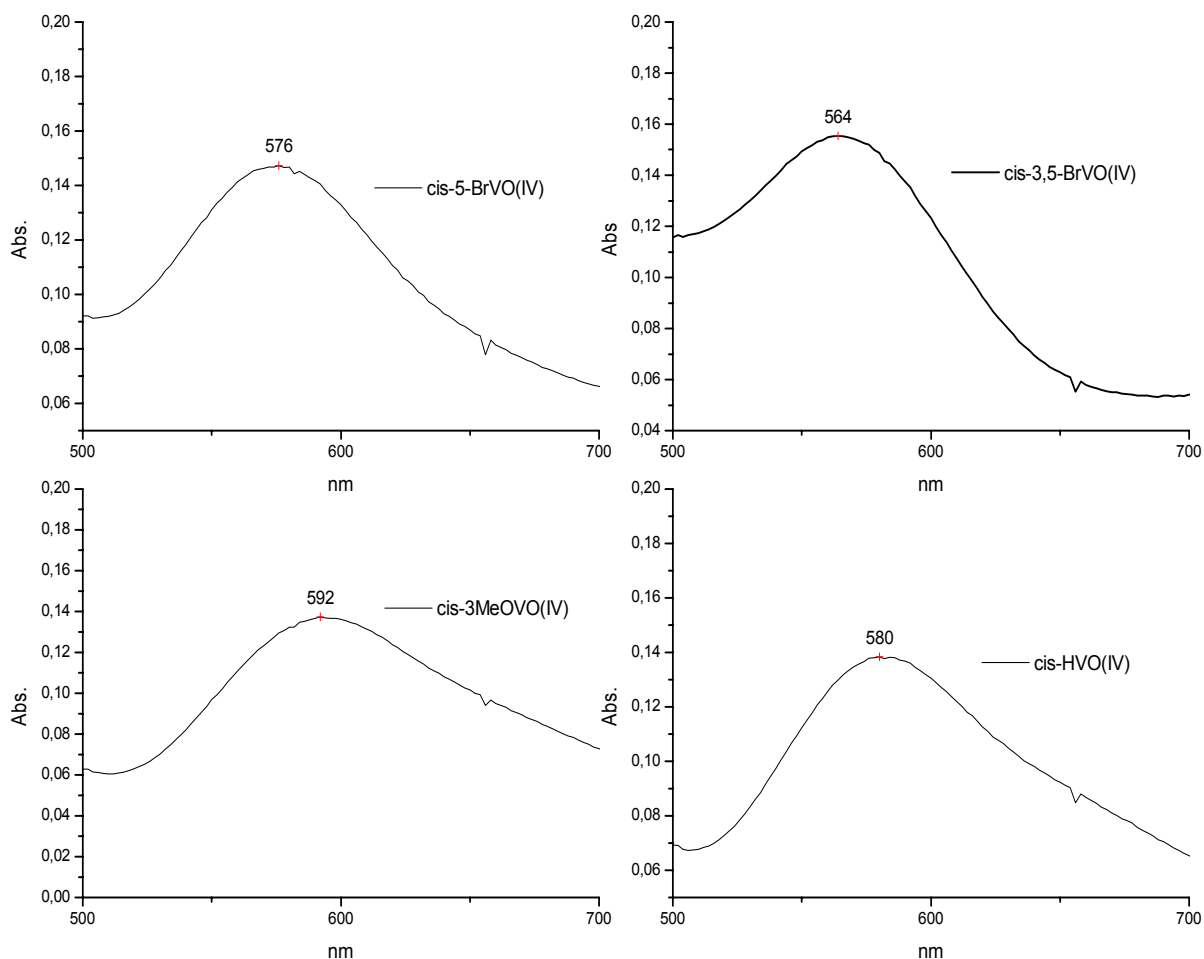


FIGURA 6.7.1.2.1: Espectros eletrônicos na região da banda d-d de alguns complexos *cis*-oxovanádio(IV)., em DMSO em concentração 10^{-4} M, na região de 500-700 nm.

Outra modificação encontrada nos espectros eletrônicos dos complexos é a ausência da banda da transição $n \rightarrow \pi^*$ que para o ligante aparece em 410-436 nm (figura 6.7.1.2.2), atribuída a promoção de um elétron do par de elétrons do nitrogênio. Espera-se a ausência desta banda nessa região, pois com a formação da ligação metal-ligante o par de elétrons no átomo de nitrogênio é estabilizado¹¹⁷, e a energia do orbital não-ligante é menor e conseqüentemente a transição aparece em comprimento de ondas menores. Na figura 6.7.1.2.2 observamos no espectro eletrônico do complexo *trans*-3MeO uma banda na posição 290nm que também foi detectada para os complexos de VO(IV) com substituições: *RR*-3-MeO, *cis*-3-MeO, *trans*-3-EtO, *cis*-EtO e menos proeminente para o *SS*-EtO (ombro) que pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico (anel benzênico isolado absorve em 256 nm) que fora deslocado pela coordenação do metal¹¹⁷. Alguns complexos com substituição 5-Cl, 5-Br e 3,5-Br (anexo 5) também apresentaram uma banda na posição 320 nm que para os complexos *trans*-5-Cl e *trans*-5-Br apresentaram-se no formato de ombro banda a qual também é atribuída a transição do anel benzênico. Os complexos de VO(IV) não apresentaram nos espectros eletrônicos as bandas de transferência de carga TCLM e TCML, que são bandas resultantes de processos de redistribuição da densidade de carga no complexo metálico e em complexos similares ocorre em 400-404 nm¹²⁸. Essas bandas são permitidas pelas regras de seleção de spin e Laporte quando presentes na região do visível, e são muito intensas e geralmente encobrem totalmente as transições d-d¹²⁹.

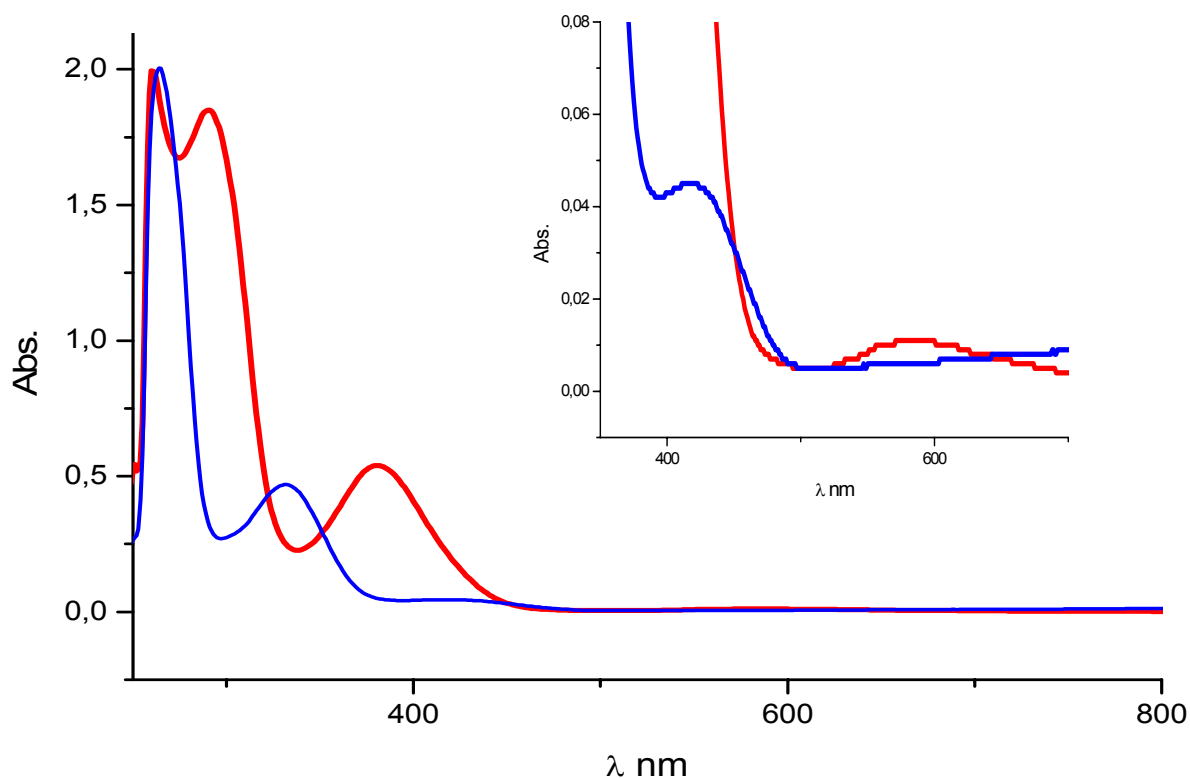


FIGURA 6.7.1.2.2- Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (*trans*-3-MeO(salcn) - azul e complexo [VO(3-MeO-*t*-salcn)]-vermelho em solvente DMSO 1×10^{-4} mol L⁻¹ na região de 250-800 nm, com expansão na região acima de 350 nm.

TABELA 6.7.1.2: Posição das bandas de absorção na região do ultravioleta-visível e as absorptividades molares máximas dos complexos VO(IV).

		λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) d \rightarrow d	$(\epsilon_{\max})^a$
[VO(salcn)]	<i>trans</i>	362	9370	578	120
	<i>cis</i>	362	9300	580	266
	<i>R</i>	361	8027	575	310
	<i>S</i>	361	10180	577	360
[VO(3-MeO-salcn)]	<i>trans</i>	380	5400	571	110
	<i>cis</i>	382	5688	592	259
	<i>R</i>	380	3776	586	863
	<i>S</i>	372	5564	564	161
[VO(3-EtO-salcn)]	<i>trans</i>	378	5870	579	110
	<i>cis</i>	378	6267	581	171
	<i>R</i>	374	1147	576	410
	<i>S</i>	372	3020	581	160
[VO(5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	372	5049	570	182
	<i>cis</i>	373	7920	574	356
	<i>R</i>	372	5805	565	141
	<i>S</i>	374	6570	576	180
[VO(5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	372	4790	560	188
	<i>cis</i>	374	7653	576	147
	<i>R</i>	371	5036	578	108
	<i>S</i>	372	9910	572	410
[VO(3,5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	372	9997	565	163
	<i>cis</i>	380	4717	576	141
	<i>R</i>	373	11231	577	313
	<i>S</i>	379	12166	565	410
[VO(3,5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	392	3592	582	162
	<i>cis</i>	380	1956	564	155
	<i>R</i>	380	4962	566	209
	<i>S</i>	389	10519	574	464

^a dm³.mol⁻¹.cm⁻¹

no= não observada

6.7.1.3- Estudos Cristalográficos

Os cristais adequados de [VO(3-MeO-*c*-salcn)] e [VO(3-MeO-*t*-salcn)] foram obtidos pela lenta evaporação da solução de etanol em temperatura ambiente. Os dados foram coletados em temperatura de 293K, utilizando um difratômetro Enraf-Nonius CAD-4 empregando monocromador de grafite e radiação Mo K α = 0.71073Å. Os dados cristalográficos e de refinamento são apresentados na tabela 6.7.1.3.

TABELA 6.7.1.3.1. Dados cristalográficos dos complexos [VO(3-MeO-*c*-salcn)] e [VO(3-MeO-*t*-salcn)]

	[VO(3-MeO- <i>c</i> -salcn)]	VO(3-MeO- <i>t</i> -salcn)]
Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₅ V, 2(H ₂ O)	2(C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₅ V), 3(H ₂ O)
Peso molecular	483.40 g.mol ⁻¹	948.79 g.mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclinico	Ortorrômico
Grupo espacial	P ₂ 1/c	Pca ₂ 1
a, b, c (Å)	12.3395(10) 15.3325(10) 12.5439(10)	10.989(2) 19.455(5) 20.582(5)
α , β , γ (°)	90 112.072(10) 90	90 90 90
Volume (Å ³)	2199.3(3)	4400.4(2)
Z	4	4
Densidade (calc.)	1.460 (g/cm ³)	1.432 (g/cm ³)
Coefficiente de absorção (μ)	0.498	0.495
F(000)	1012	1984
Tamanho do cristal (aprox.) (mm)	0.03 x 0.10x 0.10	0.22 x 0.19x 0.13
θ min, θ max. [°]	2.7, 28.0	2.7, 30.0
Índices de R finais [$I > 2\sigma(I)$] R, wR ₂	0.0676, 0.1676	0.0788, 0.2384

A determinação da estrutura molecular para o complexo [VO(3-MeO-*c*-salcn)] apresentou duas moléculas de água (figura 6.7.3a.). As estruturas cristalinas dos complexos de oxovanádio(IV) reveladas por determinação de raios-X mostraram

duas moléculas independentes para configuração *trans*, as quais foram denominadas de “*trans A*” e “*trans B*” apresentadas na figura 6.7.3.1b.

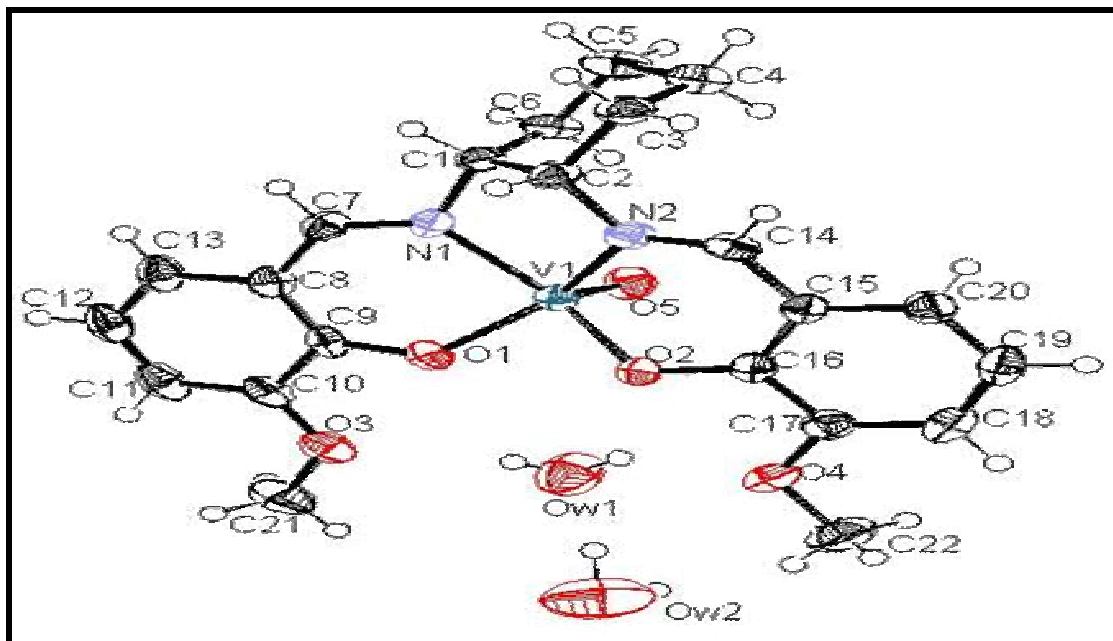


FIGURA 6.7.1.3a: Estrutura molecular do complexo $[VO(3\text{-MeO-}i\text{-cis-salcn})]$ CCDC 612993: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P.dos Santos, E. R. Dockal.

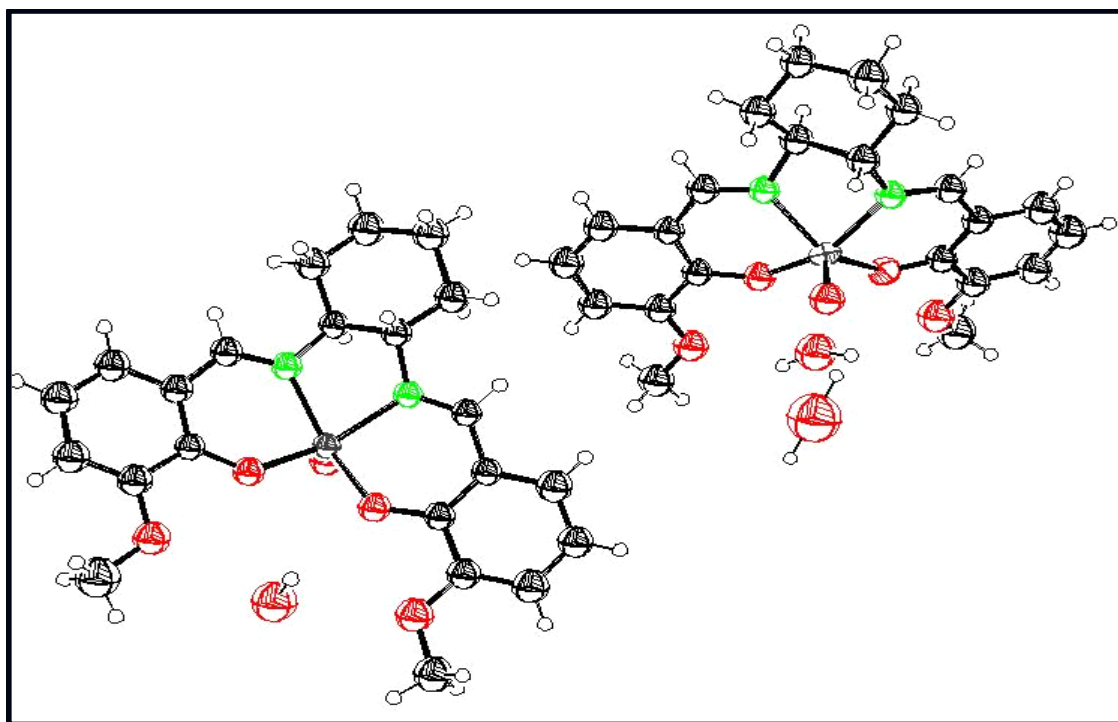


FIGURA 6.7.1.3b: Estruturas moleculares dos complexos: (A) $[VO(3\text{-MeO-}i\text{-}t\text{-salcn})].H_2O$ e (B) $-trans-[VO(3\text{-MeO-salcn})].2H_2O$. CCDC 612994: E.Tozzo, R. H. de Almeida Santos, S. Romera, M. P.dos Santos, E. R. Dockal.

A tabela 6.7.1.3.2 apresenta as distâncias de ligação do metal central coordenado. Analisando esta tabela verificamos uma diferença na geometria entre as moléculas *cis* e *trans* A, B. Na molécula *cis* as duas ligações N-V são relativamente simétricas cujas distâncias da ligação são de 2.06 Å e as ligações V-O estão próximas a 1.93 Å. Nos compostos *trans* encontramos distorções, sendo estas mais intensas para B. Nas distâncias das ligações N-V observamos para A 2.05 vs. 2.07Å e para B 2.04 vs. 2.08Å e para as ligações V-O temos: A 1.93 vs 1.936 Å e B 1.927 vs. 1.946Å. Estes valores sugerem que o átomo de vanádio está desviado do centro da molécula nos complexos *trans* A e B e para o *cis* o vanádio encontra-se bem próximo ao centro da molécula (figura 6.7.1.3c).

TABELA 6.7.1.3.2. Algumas distâncias de ligação para os complexos: **(A)** [VO(3-MeO-*t*-salcn)].H₂O e **(B)**-[VO(3-MeO-*t*-salcn)].2H₂O e [VO(3-MeO-*c*-salcn)].

Distâncias (Å)	<i>trans</i> A	<i>trans</i> B	<i>cis</i>	Ref. ^{130,131}
V - O1	1.930(6)	1.927(6)	1.929(3)	1.930(4)
V - O2	1.936(5)	1.946(4)	1.937(4)	1.937(4)
V = O5	1.585(6)	1.590(6)	1.593(3)	1.610(4)
V - N1	2.053(6)	2.040(6)	2.065(5)	2.056(4)
V - N2	2.075(7)	2.081(6)	2.067(5)	2.067(5)

Verificando os ângulos de ligação (tabela 6.7.1.3.3) uma significativa distorção é encontrada para os complexos *trans*, os ângulos de O1-V=O5 e O2-V=O5 diferem em 5° para A e 8° para B e para o complexo *cis* apenas 2°. A determinação da geometria do complexo *cis* sugerida é pirâmide de base quadrada, pois considera-se esta geometria quando os ângulos exibidos entre os átomos e V=O-basal esta entre 90° -113°¹³⁰. No composto *trans* B o ângulo é de 114.3 sugerindo que a geometria não seja exatamente uma pirâmide quadrada, podendo ser uma bipirâmide trigonal distorcida que é uma configuração de geometria alternativa para complexos pentacoordenados¹³⁰.

TABELA 6.7.1.3.3. Alguns ângulos de ligação para os complexos: **(A)**-[VO(3-MeO-*t*-salcn)].H₂O e **(B)**- [VO(3-MeO-*t*-salcn)].2H₂O e [VO(3-MeO-*c*-salcn)].

Ângulos de ligação (°)	<i>trans</i> A	<i>trans</i> B	<i>cis</i>	Ref. ^{130,131}
O1 -V -O2	86.9(2)	86.9(2)	90.05(15)	87.21(16)
O1 -V = O5	112,3(7)	114.3(3)	108.16(17)	110.27(18)
O1 -V -N1	87.1(2)	87.4(2)	86.85(18)	87.18(16)
O1 -V -N2	140.0(3)	138.5(2)	145.55(17)	143.46(17)
O2 -V = O5	107.6(3)	106.9(3)	106.13(18)	109.14(17)
O2 -V -N1	149.4(2)	150.9(2)	149.01(17)	144.44(16)
O5 = V1 -N1	105.1(2)	102.4(3)	101.4(3)	105.74(17)
O5 = V1 N2	105.69(19)	107.2(3)	106.7(3)	105.85(19)

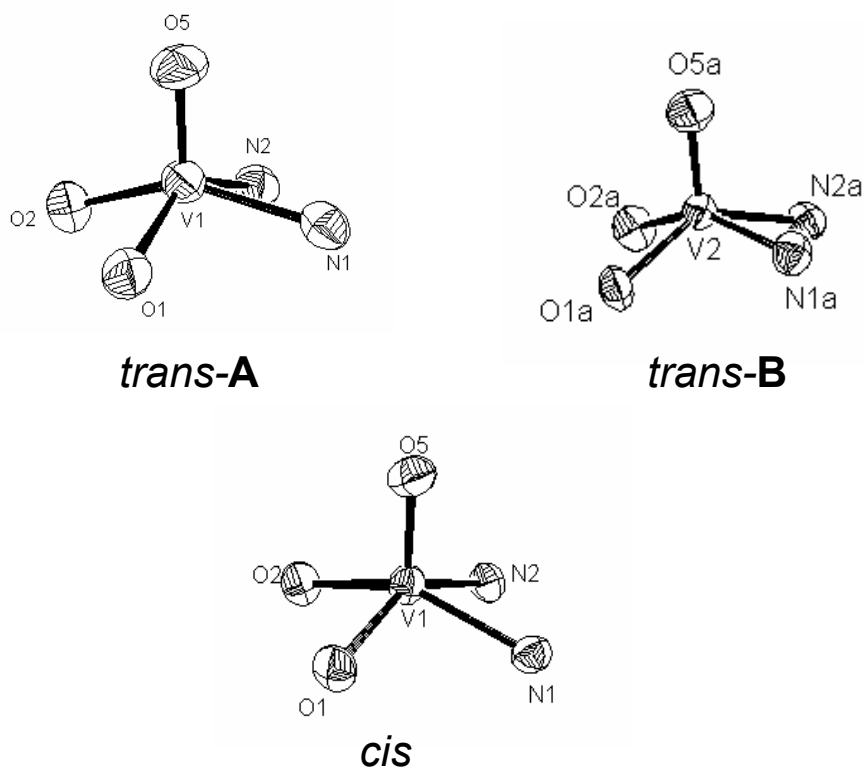


FIGURA 6.7.1.3c: Estruturas moleculares dos complexos: **(A)**-[VO(3-MeO-*t*-salcn)].H₂O e **(B)**-[VO(3-MeO-*t*-salcn)].2H₂O e [VO(3-MeO-*c*-salcn)].

6.7.2- Sínteses dos complexos de Cu(II)

A síntese foi realizada com facilidade, onde foi utilizado procedimento similar ao dos complexos de VO(IV). O acetato de cobre foi o sal usado, não sendo necessária a adição de reagente para desprotonação. A coloração apresentada foi de vários tons de lilás e marrom e dos complexos com substituição 3,5- apresentaram coloração violeta.

TABELA 6.7.2: Complexos de Cu(II): Fórmula, massa molar, rendimento sintético e ponto de fusão.

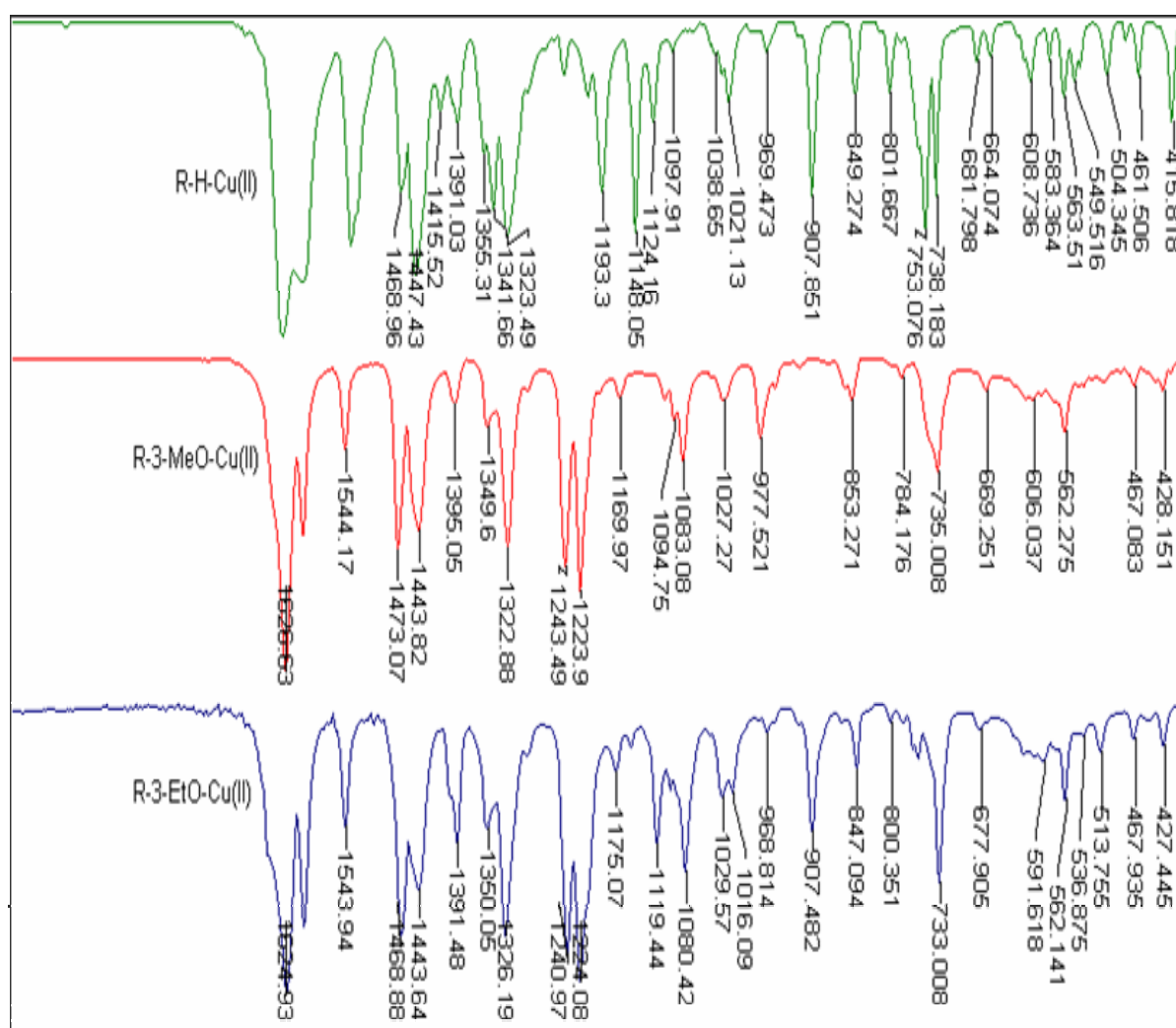
Cu(II)	Fórmula	F.W. (g/mol)	Rendimento (%)				Ponto de Fusão (°C)			
			cis	trans	R	S	cis	trans	R	S
H	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu	383,93	87	94	62	87	319	324	298	306
3-MeO	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cu	443,98	85	84	56	89	330	343	339	341
3-EtO	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ Cu	471,98	83	88	45	87	344	347	>350	339
5-Br	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Br ₂ Cu	541,72	52	91	71	91	>350	346	>350	>350
5-Cl	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cl ₂ Cu	452,82	35	81	78	87	>350	>350	>350	>350
3,5-Br	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ Br ₄ Cu	699,51	69	56	64	78	>350	>350	>350	>350
3,5-Cl	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ Cu	521,71	73	62	71	53	>350	>350	>350	>350

6.7.2.1- Análise dos espectros na região do infravermelho

Os espectros vibracionais para os complexos de Cu(II) apresentaram várias bandas na região de 4000-400 cm⁻¹. Assim como os complexos de VO(IV), alguns complexos de Cu(II) apresentaram uma banda de O-H de H₂O na região de 3300-3500 cm⁻¹. Todos os complexos apresentaram uma forte banda na região próxima a 1620 atribuída ao estiramento C=N, banda esta que caracteriza os compostos com Base de Schiff. Uma outra banda que caracteriza os complexos é o estiramento C-O. Quando comparamos os espectros de complexos e ligantes o estiramento CO para os ligantes esta deslocado para regiões de maior comprimento de onda. Este deslocamento sugere a coordenação do metal com o átomo de oxigênio. Dados da literatura¹⁰⁶ apresentam que as vibrações M-O aparecem entre 420-360 cm⁻¹ e M-N em 550-400 cm⁻¹. Os espectros dos complexos apresentaram a banda do estiramento Cu-N na região de 410-428 cm⁻¹ (figura 6.7.2.1) concordando com dados consultados na literatura¹³³ para compostos similares cuja banda é

apresentada na região de 416 e 441 cm^{-1} . Outra banda que caracteriza a coordenação do metal é do estiramento Cu-O que não apresenta-se nos espectros de Cu(II) por aparecerem na região de 316 e 275 cm^{-1} ¹³³ e o limite de detecção dos equipamentos utilizados não permitiram sua visualização.

As principais bandas e sua respectivas atribuições para os complexos de cobre(II) estão dispostas na tabela 6.7.2.1.



100

FIGURA 6.7.2.1: Espectros vibracionais para alguns complexos de Cu(II) na região de 1800-400 cm^{-1} .

TABELA 6.7.2.1: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais para os complexos Cu(II).

		OH(H ₂ O)	ν C=N	ν CO	Cu-N
[Cu(salcn)]	<i>trans</i>	-	1634 mF	1318 F	411 F
	<i>cis</i>	3418 mf	1624 mF	1325 m	418 mf
	<i>R</i>	3417 mf	1630 mF	1323 F	415 m
	<i>S</i>	3438 f	1631 mF	1327 m	414 f
[Cu(3-MeO-salcn)]	<i>trans</i>	3543 m	1626 mF	1323 F	428 f
	<i>cis</i>	3543 f	1621 mF	1316 m	419 mf
	<i>R</i>	3542 f	1626 mF	1322 m	428 mf
	<i>S</i>	3541 m	1626 mF	1324 F	423 mf
[Cu(3-EtO-salcn)]	<i>trans</i>	3541 f	1627 mF	1325 m	418 f
	<i>cis</i>	3522 f	1621 mF	1312 f	no
	<i>R</i>	3543 m	1624 mF	1326 F	427 mf
	<i>S</i>	3548 m	1624 mF	1326 F	421 mf
[Cu(5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	3420 mf	1633 mF	1316 F	417 f
	<i>cis</i>	3402 mf	1625 mF	1318 F	427 mf
	<i>R</i>	-	1631 mF	1313 F	419 f
	<i>S</i>	-	1631 mF	1317 m	418 f
[Cu(5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	3398 f	1599 mF	1316 m	419 mf
	<i>cis</i>	-	1626 mF	1318 m	no
	<i>R</i>	3443 f	1627 mF	1318 F	417 f
	<i>S</i>	-	1631 mF	1317F	416 f
[Cu(3,5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	-	1632 mF	1322 F	419 f
	<i>cis</i>	3445 f	1630 mF	1313 m	419 f
	<i>R</i>	3447 mf	1632 mF	1322F	421 f
	<i>S</i>	-	1631 mF	1321 F	419 f
[Cu(3,5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	-	1627 mF	1318 mF	417 mf
	<i>cis</i>	3335 m	1638 mF	1310 m	417 mf
	<i>R</i>	3417 mf	1629 mF	1318 m	417 mf
	<i>S</i>	-	1628 mF	1318 m	417 mf

no: não observado – mf(muito fraco), f(fraco), m(médio), F(forte), mF(muito forte).

6.7.2.2- Análise dos espectros eletrônicos na região do Ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos dos complexos de cobre(II) apresentaram duas bandas de absorção na região de 270-800nm. Os dados publicados para complexos semelhantes auxiliaram na atribuição tentativa dos complexos de Cu(II)^{98,133-135}.

Comparando os espectros dos ligantes e complexos (figura 6.7.2.2.1), temos para os ligantes a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ atribuída entre 310-332 nm que também estão presente nos complexos de Cu(II), porém aparecem em regiões de menor energia (361-386 nm). Uma justificativa para este deslocamento são as mudanças ocorridas na conjugação do sistema, resultante da presença do íon metálico. Com a coordenação Cu-N ocorre a estabilização do par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio e por conseqüência a ausência da transição nos espectros dos complexos. A transição que caracteriza os complexos metálicos é a transição $d-d$. Para os complexos de cobre(II) essa transição surge entre 565-600 nm, com baixa intensidade (figura 6.7.2.2.2).

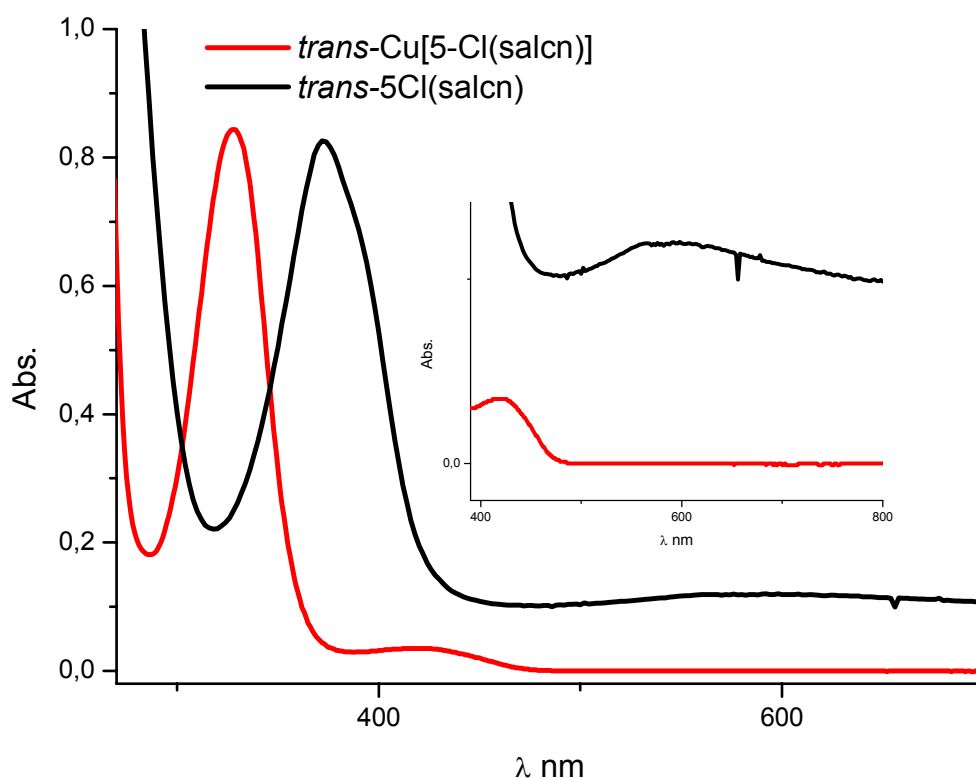


FIGURA 6.7.2.2.1: Espectros eletrônicos do complexo *trans*-[Cu(5-Cl-salcn)] e o ligante correspondente em solvente, DMSO 1×10^{-4} mol L⁻¹ na região de 270-700 nm, com expansão na região acima de 390 nm.

Assim como nos complexos de VO(IV), os espectros eletrônicos não apresentam a banda de transferência de carga M-L ou L-M.

A tabela 6.7.2.2 mostram as atribuições para bandas de absorção na região do Ultravioleta-visível e as absorvidades molares máximas dos ligantes e complexos de cobre(II).

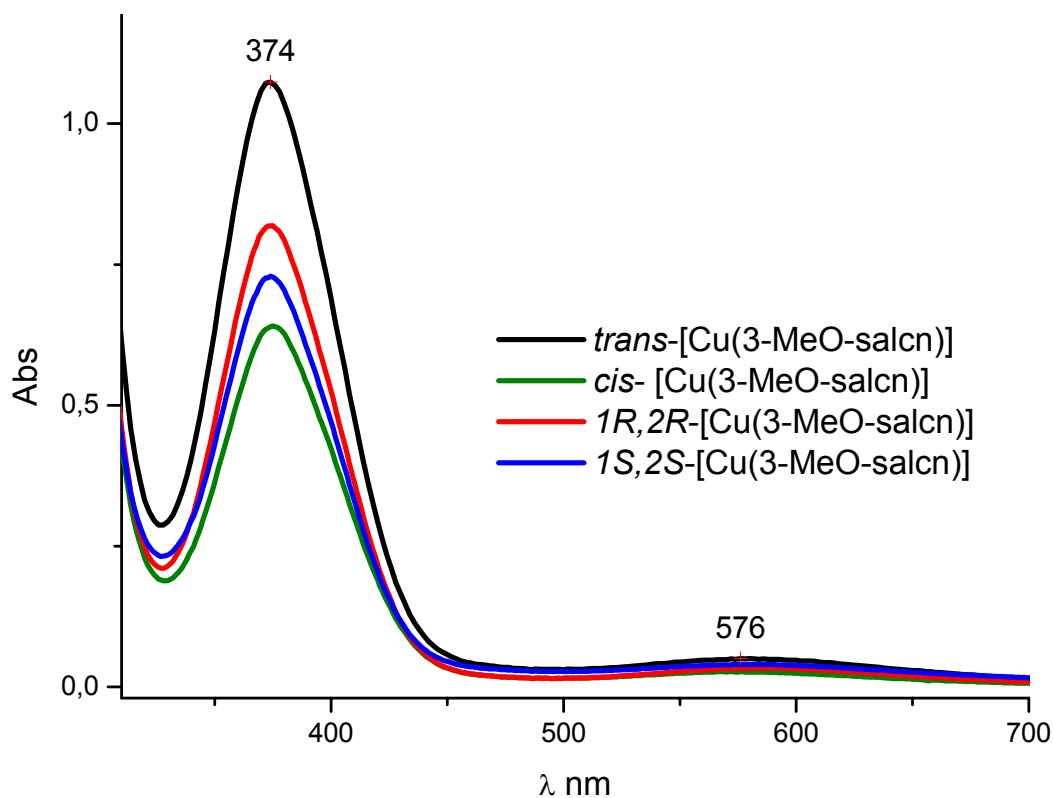


FIGURA 6.7.2.2.2: Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(3MeO-salcn)], em solvente DMSO 1×10^{-4} mol L⁻¹ na região de 270-700 nm.

TABELA 6.7.2.2: Posição das bandas de absorção na região do ultravioleta-visível e as absorptividades molares máximas dos complexos Cu(II).

		λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$(\epsilon_{\max})^a$	λ (nm) d \rightarrow d	$(\epsilon_{\max})^a$
[Cu(salcn)]	<i>trans</i>	363	8296	569	297
	<i>cis</i>	362	11397	567	334
	<i>R</i>	363	9324	576	300
	<i>S</i>	361	11149	565	394
[Cu(3-MeO-salcn)]	<i>trans</i>	374	10737	566	498
	<i>cis</i>	375	6403	569	264
	<i>R</i>	375	8188	584	330
	<i>S</i>	374	7287	579	396
[Cu(3-EtO-salcn)]	<i>trans</i>	374	4372	566	232
	<i>cis</i>	378	6267	581	171
	<i>R</i>	374	5693	564	233
	<i>S</i>	370	8070	573	310
[Cu(5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	372	8256	576	119
	<i>cis</i>	374	11412	566	703
	<i>R</i>	374	10046	584	316
	<i>S</i>	370	7474	571	298
[Cu(5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	372	9256	566	338
	<i>cis</i>	378	9159	566	325
	<i>R</i>	378	10256	598	287
	<i>S</i>	371	9772	569	409
[Cu(3,5-Cl-salcn)]	<i>trans</i>	376	8287	575	195
	<i>cis</i>	378	10866	566	790
	<i>R</i>	375	10740	578	380
	<i>S</i>	371	12166	570	410
[Cu(3,5-Br-salcn)]	<i>trans</i>	376	6856	606	382
	<i>cis</i>	386	11010	566	866
	<i>R</i>	372	11870	562	864
	<i>S</i>	380	12114	580	559

^a L.mol⁻¹.cm⁻¹

6.8 Análise Térmica¹⁰⁹

Utilizou-se a termogravimetria em alguns complexos de oxovanádio(IV) com o objetivo de determinar, entre os diferentes ligantes, a estabilidade térmica da ligação metal-ligante e conseqüentemente inferir qual ligante está mais fortemente ligado ao metal. A análise das curvas de TG em conjunto com os resultados de outras análises nos permite sugerir um modelo para o caminho da decomposição térmica destes compostos. O número de etapas da decomposição dos ligantes depende do grupo substituinte, os quais direcionam as diferenças no processo térmico para os complexos, o número de etapas e em particular, a temperatura final de decomposição destes complexos depende do ligante equatorial.

De acordo com a análise elementar (tabela 6.8.1) e resultados térmicos dos ligantes e complexos somente *trans*-[VO(4-OH-salcn)].H₂O possui água de hidratação.

Tabela 6.8.1 Resultados experimentais e calculados, na análise elementar de ligantes e complexos VO(IV)¹⁰⁹.

Composto	Experimental, (calc.)/%		
	C	N	H
<i>trans</i> -(salcn)	74.2 (74.5)	8.7 (8.7)	6.9 (6.9)
<i>trans</i> -4OH(salcn)	67.8 (67.8)	8.1 (7.9)	6.5 (6.3)
<i>trans</i> -4DEA(salcn)	72.3 (72.4)	12.3 (12.1)	8.8 (8.7)
<i>trans</i> -[VO(salcn)]	61.7 (62.0)	7.7 (7.3)	5.3 (5.2)
<i>trans</i> -[VO(4-OH-salcn)].H ₂ O	54.6 (54.9)	6.9 (6.4)	5.1 (5.1)
<i>trans</i> -[VO(4-DEA-salcn)]	63.8 (63.5)	10.3 (10.6)	7.7 (7.2)

O ligante *trans*-(salcn) se decompôs em apenas uma etapa, sem resíduo no suporte da amostra (curva b, figura 6.8.1). A decomposição iniciou-se em torno de 150-160°C. A curva DSC revelou um processo de fusão em 123°C e um conjunto de picos de decomposição exotérmica de 270°C, até o final do experimento 500°C. Para o *trans*-4OH(salcn), são observadas duas etapas, na decomposição térmica. Na curva TG os dados experimentais sugerem:

a) 195-305°C perda parcial do substituinte do anel fenólico e parte do anel não aromático da ponte, de acordo com o espectro de infravermelho;

b) o resto do ligante se decompõe sem resíduo no suporte da amostra. A decomposição iniciou-se em 325-650°C. A curva DSC (curva a, figura 6.8.2) não mostrou fusão do composto. A decomposição ocorreu por eventos exotérmicos.

A decomposição térmica do *trans*-4DEA(salcn) ocorre em três etapas, (curva c, figura 6.8.1). A primeira perda de massa ocorre entre 100 e 150°C e é atribuída à água de superfície desde que a análise elementar não apresentou água de hidratação. A segunda perda de massa ocorre entre 220°C e 350°C e é atribuída à eliminação de C₁₈H₂₅N₃O. Nesta temperatura ocorre a decomposição do ligante com a quebra da ligação entre o anel fenólico e C=N. O resíduo (C₁₀H₁₅NO) foi confirmado pela ausência da banda C=N no espectro de infravermelho no mesmo. A terceira etapa ocorre entre 350°C e 700°C no amostra. A curva DSC (curva c figura 6.8.2) revelou um processo de fusão em 207°C e decomposição exotérmica.

Este complexo, *trans*-[VO(salcn)]decompõe-se termicamente em duas etapas (curva e figura 6.8.1). A primeira etapa ocorre entre 310 e 380°C e é atribuída à eliminação de parte do anel não aromático da ponte. A segunda etapa de decomposição térmica, a qual ocorre na faixa entre 420-500°C, é atribuída a perda do resto do ligante equatorial com a formação de V₂O₅, o espectro de infravermelho do resíduo final foi comparado com V₂O₅ padrão adquirido da empresa BDH. A curva DSC (curva e, figura 3) não apresentou fusão e a decomposição é exotérmica.

O composto *trans*-[VO(4-OH-salcn)].H₂O apresenta três etapas na curva TG (curva d, figura 2), a primeira perda de massa ocorre ligeiramente acima de 150°C sendo atribuída à perda de água de hidratação. A segunda perda de massa ocorre entre 240 e 280°C e é provavelmente uma decomposição parcial do ligante equatorial fornecendo um resíduo de C₇H₅NO₂V. A terceira perda de massa ocorre entre 385 e 420°C e é atribuída à perda do resto do ligante equatorial com formação de V₂O₅. A curva DSC (curva d figura 6.8.2) mostra um ombro de decomposição exotérmica.

Três etapas consecutivas são observadas na decomposição térmica do *trans*-[VO(4-DEA-salcn)], (curva f, figura 6.8.1). A primeira perda de massa ocorre entre 280 e 330°C e é atribuída à perda de parte do anel não aromático da ponte dando C₂₄H₃₀N₄O₃V como resíduo. A comparação do espectro de infravermelho do complexo inicial com seu resíduo mostra a presença do pico C=N e o pico devido á

ligação C-H do grupo CH_3 no substituinte 4-DEA. Entretanto, os picos referentes à ligação CH do anel alifático estão ausentes indicando a perda do ciclohexano da ponte e não dos anéis aromáticos substituídos. Para a segunda etapa que ocorre entre 370 e 400°C é atribuída a perda do grupo substituinte pela ausência da deformação CH atribuídas ao grupo DEA. A última perda de massa ocorre entre 440-480°C e é atribuída à perda do resto do ligante equatorial com formação de V_2O_5 . DSC concorda com tais observações com um pico endotérmico em 440 que pode ser relacionado com a decomposição do grupo nitrogenado DEA.

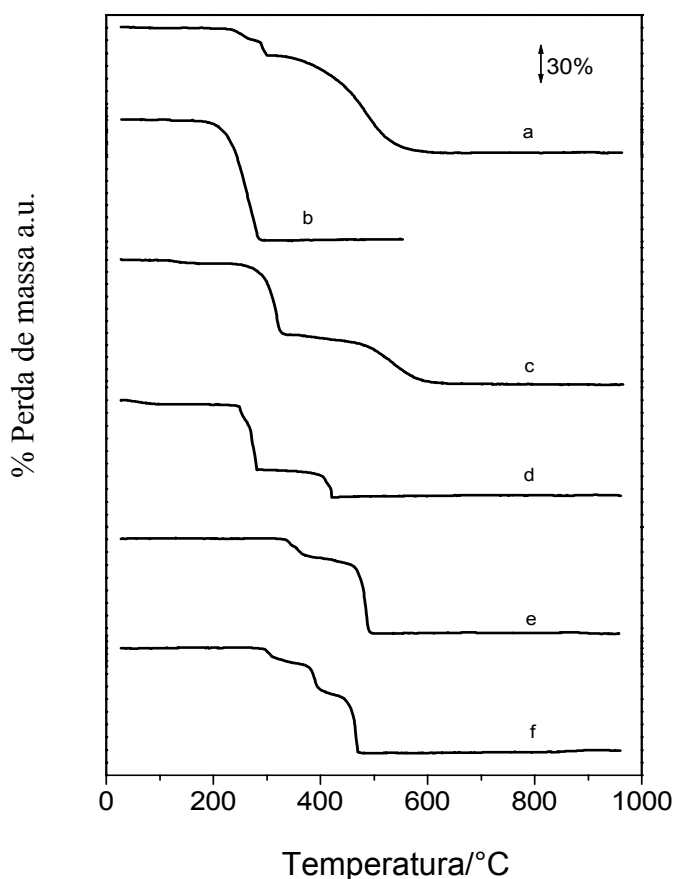


FIGURA 6.8.1: Curvas termogravimétrica: (a) *trans*-4OH(salcn); (b) *trans*-(salcn); (c) *trans*-4DEA(salcn); (d) *trans*-[VO(4-OH-salcn)]·H₂O; (e) *trans*-[VO(salcn)] e (f) *trans*-[VO(4-DEA-salcn)], massa da amostra aproximadamente 7 mg, suporte da amostra de platina e razão do aquecimento 15°C/min¹⁰⁹.

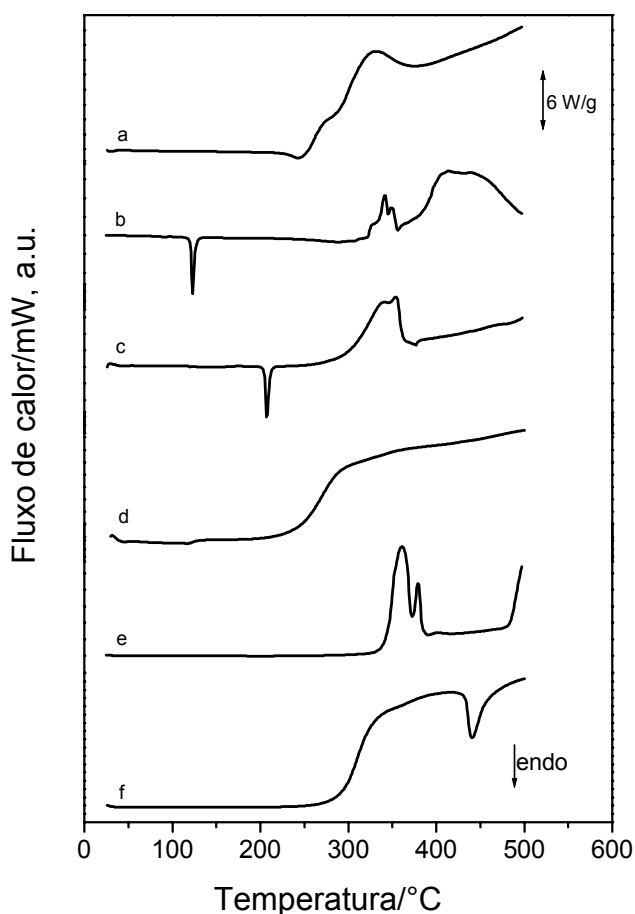


FIGURA 6.8.2: Curva DSC : (a) *trans*-4OH(salcn); (b) *trans*-(salcn); (c) *trans*-4DEA(salcn); (d) *trans*-[VO(4-OH-salcn)]·H₂O; (e) *trans*-[VO(salcn)] e (f) *trans*-[VO(4-DEA-salcn)]. Massa da amostra aproximadamente 3 mg, razão de aquecimento 15°C/min e suporte da amostra de alumínio ¹⁰⁹.

Analisando os processos apresentados na tabela 6.8.2 concluímos que a ordem de estabilidade térmica encontrada para os ligantes é : *trans*-(salcn) *trans*-4OH(salcn) < *trans*-4DEA(salcn) e para os complexos é: *trans*-[VO(4-OH-salcn)]·H₂O < *trans*-[VO(4-DEA-salcn)] < *trans*-[VO(salcn)]. Os eventos térmicos relativos aos processos de decomposições dos ligantes e complexos estão resumidos na tabela 6.8.2.

Cabe ressaltar, que este estudo foi realizado com o propósito de um maior conhecimento do comportamento dos compostos, pois estes serão testados futuramente como catalisadores. Este estudo pode vir a ser uma ferramenta importante para uma posterior proposta do mecanismo das reações.

TABELA 6.8.2: Perda de massa TG, faixa de temperatura, picos de DSC e ΔH relativo do processo de decomposição térmica dos ligantes e complexos VO(IV) ¹⁰⁹.

Processo	Dados TG	Perda de massa* ou resíduo**/%		Picos DSC/ °C ^a	
	T _{intervalo} /°C	TG	Calc		
<i>trans</i> -(salcn) (s) → <i>trans</i> -salcn (l)	---	---	---	123 (endo)	$\Delta H_{Fus} = 99.0 \text{ J g}^{-1}$
<i>trans</i> -(salcn) (l) → decomposição	150-450	98.8*	100	341, 351, 414 (exo)	
<i>trans</i> -(4-OH-salcn) → C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	195-305	78.2**	75,2	245 (endo) 275(exo)	
C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ → decomposição	325-650	76.6*	---	330 (exo)	
<i>trans</i> -(4-DEA-salcn) (s) → <i>trans</i> -(4-DEA-salcn) (l)	---	---	---	207 (endo)	$\Delta H_{Fus} = 112.9 \text{ J g}^{-1}$
<i>trans</i> -(4-DEA-salcn) (l) → C ₁₀ H ₁₅ NO	220-350	38.2**	35.6	340 (exo)	
C ₁₀ H ₁₅ NO → decomposição	350-700	38.2*	---	352 (exo)	
<i>trans</i> -[VO(salcn)] → C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ V	310-380	84.9**	85.5	360, 379, 401 (exo)	
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ V → V ₂ O ₅	420-500	26.2**	23.5	---	
<i>trans</i> -[VO(4OH-salcn)]H ₂ O → <i>trans</i> -[VO(4-OH-salcn)] + H ₂ O	35-150	3.0*	4.0	96, 118(exo)	
<i>trans</i> -[VO(4-OH-salcn)] → C ₇ H ₅ NO ₂ V	240-280	44.2**	42.5	368 (exo)	
C ₇ H ₅ NO ₂ V → V ₂ O ₅	385-420	23.6**	20.8	---	
<i>trans</i> -[VO(4-DEAsalcn)] → C ₂₄ H ₃₀ N ₄ O ₃ V	280-330	89.8**	89.4	---	
C ₂₄ H ₃₀ N ₄ O ₃ V → C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ V	370-400	63.4**	62,6	---	
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ V → V ₂ O ₅	440-480	17.4**	17.2	441(endo)	

^aexo – processo exotérmico; endo – processo endotérmico

6.9. Testes Catalíticos

A oxidação dos sulfetos foi catalisada pelos complexos *trans*-VO(IV) e complexos *trans*-Cu(II). Com o objetivo de otimizar as condições catalíticas das reações de sulfoxidação, as reações foram reproduzidas utilizando dois doadores de oxigênio, para posterior comparação quanto ao desempenho dos mesmos. Os agentes oxidantes utilizados foram o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e tert-butil hidroperóxido (TBUOOH). A escolha do agente oxidante, assim como a escolha do solvente é muito importante nos rendimentos catalíticos. Dados encontrados na literatura apontam que a utilização da acetonitrila como solvente apresenta bons rendimentos químicos das reações (acima de 80%)¹³⁶ e produz um excesso enantiomérico em torno de 17%. Solventes como clorofórmio e diclorometano apresentam baixos rendimentos químicos, sem gerar excessos enantioméricos significantes e por essas premissas o solvente utilizado nas reações foi a acetonitrila¹³⁶. A temperatura é outro fator que influencia diretamente as catalises quando o mote é obter produtos com alto excesso enantiomérico, em reações de epoxidação com o mesmo protocolo reacional. Variou-se a temperatura de -20°, 0° e temperatura ambiente apresentado respectivamente 69, 75 e 77% de excesso enantiomérico¹⁵. Estes resultados foram decisivos para determinar a temperatura utilizada nas reações que foi de 0°C. Apesar de não determinarmos o excesso enantiomérico do produto, a verificação do rendimento químico comparado com a literatura nestas condições, seria de grande contribuição para futuras pesquisas. O método que concorda com as escolhas estabelecidas é o procedimento realizado pelo grupo de Bunce⁸². Este procedimento, citado na parte experimental, apresenta condições brandas e de fácil execução.

A identificação dos picos apresentados nos cromatogramas foi feita injetando amostras contendo cada um dos compostos utilizados nas reações (solvente, doadores de oxigênios). O tempo de retenção do substrato e do produto foi reconhecido utilizando amostras obtidas comercialmente. Os catalisadores testados foram racêmicos *trans*-[M(salcn)].

Os rendimentos químicos foram obtidos por uma curva de calibração (figura 6.9.1) construída com os valores coletados dos cromatogramas das áreas e concentrações de sulfeto correspondentes. As concentrações variaram de 10 a 100% do volume de substrato utilizado nas reações. Assim os valores obtidos (figura 6.9.2) após 5 horas de reação, são da conversão de sulfeto em sulfóxido e sulfona.

Em todas as reações foi detectada a formação de sulfona, os valores das áreas obtidas nos cromatogramas não ultrapassaram 1% do volume do substrato utilizado. A formação de sulfona indica que houve uma dupla oxidação (figura 6.9.3) e deve-se modificar algumas condições reacionais se o interesse for obter uma oxidação simples, ou seja produzir apenas sulfóxido.

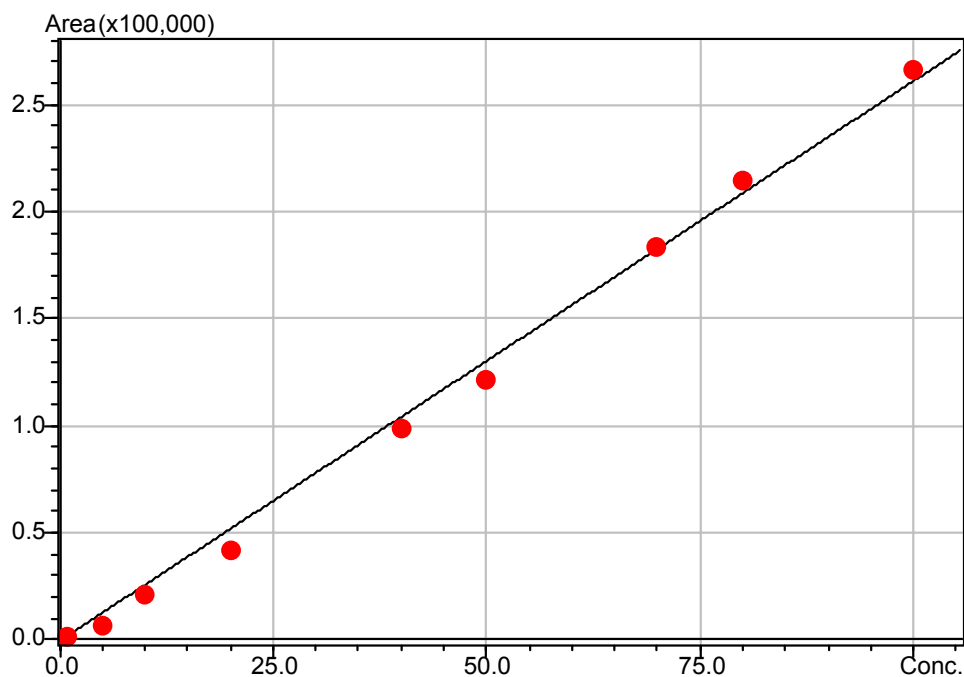


FIGURA 6.9.1: Curva de Padrão empregada na quantificação das reações de oxidação (concentração de sulfeto vs. área do cromatograma correspondente)

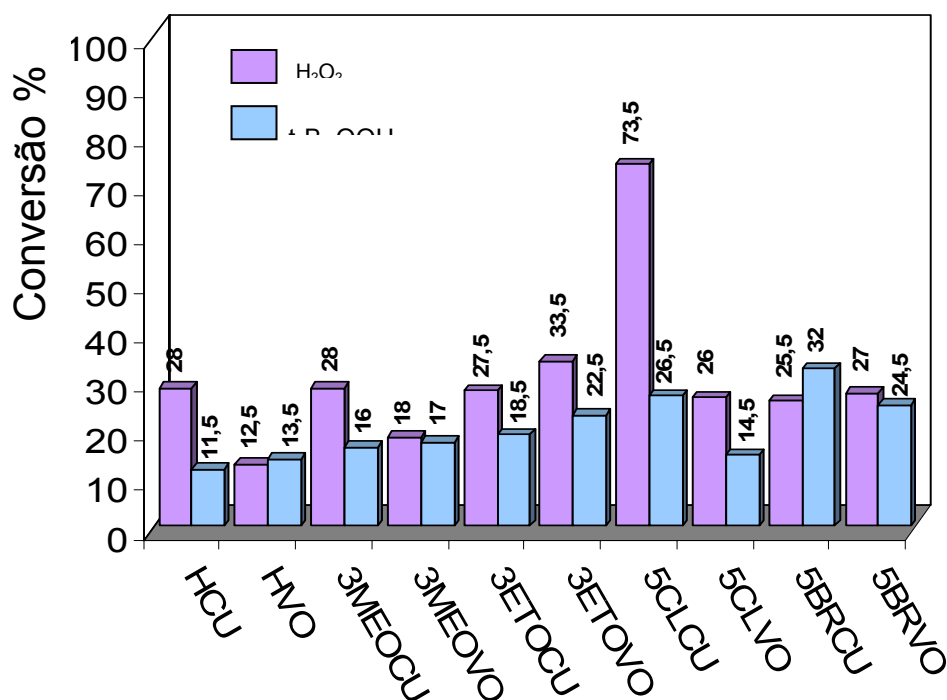


FIGURA 6.9.2: Gráfico da conversão do substrato nas reações de sulfoxidação.

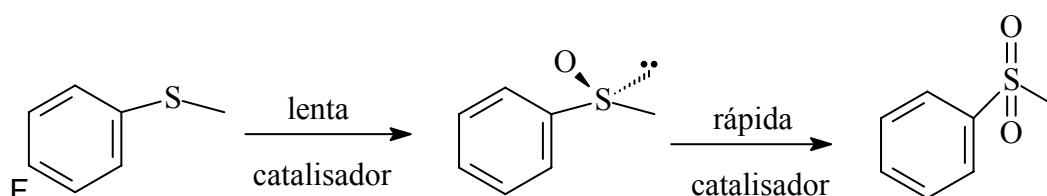


FIGURA 6.9.3: Representação esquemática das reações de oxidação^{2,82}.

Observando o gráfico (figura 6.9.2.) notamos que as reações utilizando peróxido de hidrogênio converteram uma maior quantidade de substrato na maior parte dos catalisadores, exceto para os complexos *trans*-[VO(salcn)] e *trans*-[VO(5-Cl-salcn)]. A conversão com *trans*-[VO(5-Cl-salcn)] utilizando t-BuOOH foi significativamente maior quando comparado com H₂O₂, 14,5% e 26% respectivamente. Analisando os catalisadores não encontramos uma linearidade nas conversões entre os metais. Os complexos de VO(IV) com grupos substituintes doadores de elétrons apresentaram um aumento na conversão na ordem de H>3MeO>3EtO para os dois agentes oxidantes. Para os complexos Cu(II) com

grupos substituintes H e 3MeO a conversão foi igual 28% quando utilizado H_2O_2 . Comparando todas as reações, a maior conversão de sulfeto foi de 73,5% (quando utilizado o catalisador *trans*-[Cu(5Cl-salcn)]). Na figura 6.9.4 apresentamos separadamente as porcentagens de conversão em ordem decrescente, em cada série, para uma melhor visualização.

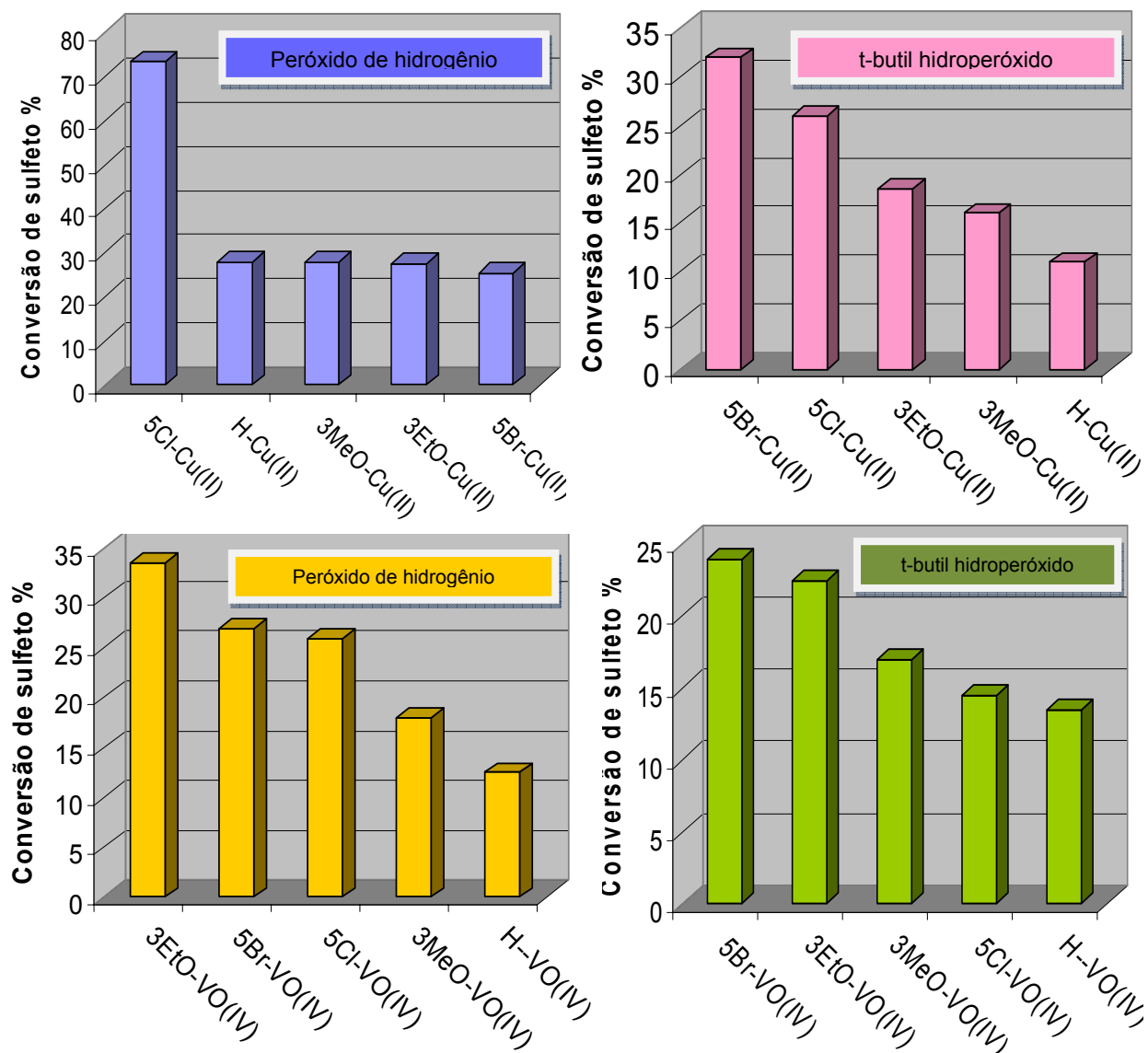


Figura 6.9.4: Gráficos das porcentagens de conversão do sulfeto.

Observando os gráficos das séries das reações separadamente, nas reações com os catalisadores de Cu(II), cujo doador de oxigênio H_2O_2 , comportaram-se de forma discrepante em relação as outras séries. Apesar desta série ter revelado o catalisador mais eficiente não foi possível uma correlação com

os efeitos eletrônicos dos catalisadores. Com exceção do catalisador com grupo substituinte 5Cl, a conversão do substrato foi bem semelhante.

Os catalisadores de Cu(II)-salcn apresentaram nas reações utilizando t-BuOOH uma maior porcentagem de conversão para os catalisadores com grupos substituintes retiradores de elétrons.

Os complexos *trans*-[VO(5Brsalcn)] e *trans*-[VO(3EtOsalcn)] foram os mais eficientes quando comparamos as duas condições reacionais. De modo geral, os complexos apresentaram resultados satisfatórios. A literatura⁸² relata que *R,R*-[Cu(salcn)] produziu 60% de fenil metil sulfóxido, e catalisador de *R,R*-VO(IV) com estrutura semelhante as utilizadas nesta pesquisa, gerou 10% do sulfóxido, sob as mesmas condições.

7. Conclusões

Apesar do procedimento seguido ser laborioso, a separação e preparação das diaminas foi satisfatória. Este resultado foi comprovado pelas técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados das caracterizações dos ligantes foi mais uma ferramenta para consolidar a separação das diaminas. As sínteses dos ligantes, muito conhecida na literatura, mais uma vez indicaram o sucesso da obtenção das bases de Schiff. O rendimento químico é de 80-94% para as sínteses onde a diamina e aldeído utilizados são comerciais. Nas sínteses dos ligantes onde a diamina foi preparada, os rendimentos foram superiores a 41%. As técnicas complementares utilizadas na caracterização dos ligantes, (IV, UV-vis, RMN de ^1H e ^{13}C), além de comprovarem a estrutura, também proporcionaram um maior entendimento no comportamento químico do ligante. A determinação das estruturas de quatro ligantes e dois complexos de oxovanádio(IV) por difração de raios-X, foram consideradas inéditas após pesquisa na CCDC. A síntese dos complexos foi de simples execução e os rendimentos dos complexos de VO(IV) chegaram a 95% e 94% nos complexos de Cu(II). A caracterização dos complexos (IV e UV-vis) mostraram que a inserção do metal foi de forma efetiva na estrutura dos ligantes. Apresentando as devidas bandas características da ligação metal-ligante.

O estudo das propriedades catalíticas dos complexos de Cu(II) e VO(IV) com bases de Schiff *trans*-salcn apresentaram resultados relevantes. Os rendimentos de conversão do sulfeto variaram de 73,5-11,5%. Os catalisadores que apresentaram maiores rendimentos foram os complexos de Cu(II) nas condições onde o doador de oxigênio foi o H_2O_2 , entre eles o [Cu(5-Cl-*t*-salcn)] apresentou ser mais eficiente com 73,5% . As reações com complexos de VO(IV) apresentaram rendimentos de conversão de 12,5-33,5%, considerados bons resultados de conversão sob estas condições de reação. Não foi possível estabelecer uma relação entre os substituintes doadores e retiradores de elétrons dos catalisadores e os valores de conversão obtidos no estudo catalítico.

8. Referências Bibliográficas

1. KOMATSU, N.; HASHIZUME, M.; SUGITA, T.; UEMURA, S. "Catalytic asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides with tert-butyl hydroperoxide using binaphthol as a chiral auxiliary". *J. Org. Chem.*, **58**, 4529, 1993.
2. DALTON, C. T.; RYAN, K. M.; WALL, V. M.; BOUSQUET, C.; GILHEANY, D. G. "Recent progress towards the understanding of metal-salen catalysed asymmetric alkene apoxidation". *Top. Catal.*, **5**, 75, 1998.
3. ZHANG, W.; LOEBACH, J. L.; WILSON, S. R. ; JACOBSEN, E. N. "Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (Salen)manganese complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2801, 1990.
4. IRIE, R.; NODA, K.; ITO, Y.; MATSUMOTO, N.; KATSUKI, T. "Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins", *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1990, 7345.
5. BRYLIAKOV, K. P.; BABUSHKIN, D. E.; TALSI, E. P. "1H NMR and EPR Spectroscopic monitoring of the reactive intermediates of (Salen)Mn^{III} catalyzed olefin epoxidation", *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **158**, 19, 2000.
6. LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; "Asymmetric processes catalyzed by chiral (Salen)Metal complexes", *Top. Organomet. Chem.*, **6**, 123, 2004.
7. EDLJI, S. K.; NGUYEN, S. T. "Catalytic olefin cyclopropanation using μ -oxo-bis[(salen)iron(III)] complexes". *Organomet.*, **22**, 3374, 2003.
8. JOLY, G. D.; JACOBSEN, E. N. "Catalyst-controlled diastereoselective hetero-Diels-Alder reactions". *Org. Lett.*, **4**, 1795, 2002.
9. SCHAUS, S. E.; BRANALT, J.; JACOBSEN, E. N. "Asymmetric hetero-Diels-Alder reactions catalyzed by chiral (Salen)chromium(III) complexes". *J. Org. Chem.*, **63**, 403, 1998.
10. AIKAWA, K.; IRIE, R.; KATSUKY, T. "Asymmetric hetero Diels-Alder reaction using chiral cationic metallosalen complexes as catalysts". *Tetrahedron*, **57**, 845, 2001.
11. CERCHIARO, G.; MICKE, G. A.; TAVARES, M. F. M.; FERREIRA, A. M. C. "Kinetic studies of carbohydrate oxidation catalyzed by novel isatin-Schiff base copper(II) complexes". *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **221**, 29, 2004.
12. KERRIGAN, N. J.; MÜLLER-BUNZ, H.; GILHEANY, D. G.; "Salen ligands derived from trans-1,2-dimethyl-1,2-cyclohexanediamine: preparation and application in oxo-chromium salen mediated asymmetric epoxidation of alkenes". *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **227**, 163, 2005.

13. WATANABE, A.; UCHIDA, T.; ITO, K.; KATSUKI, T. "Highly enantioselective Baeyer-Villiger oxidation using Zr(salen) complex as catalyst". *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4481, 2002.
14. UCHIDA, T.; KATSUKI, T. "Cationic Co(III)(salen)-catalyzed enantioselective Baeyer-Villiger oxidation of 3-arylcyclobutanones using hydrogen peroxide as a terminal oxidant". *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6911, 2001.
15. KOKUBO, C.; KATSUKI, T. "Highly enantioselective catalytic oxidation of alkyl aryl sulfides using Mn-salen catalyst". *Tetrahedron*, **52**, 13895, 1996.
16. GAKIAS, S.; RIX, C.; FOWLESS, A.; WILLS-JOHNSON, K. LATHAM, G.; WHITE, J. "A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of N,N'-ethylenebis(aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue". *J. Mol. Struct.*, **737**, 69, 2005.
17. COZZI, P. G. "Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects". *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 410, 2004.
18. VENTURINI, A.; GONZALEZ, J.; "A CASPT2 and CASSCF approach to the cycloaddition of ketene and imine: a new mechanistic scheme of the staudinger reaction", *J. Org. Chem.*, **67**, 9089, 2002.
19. JARRAHPOUR, A. A.; MONTAMEDIFAR, M.; PAKSHIR, K.; HADI, N.; ZAREI, M. "Synthesis of novel azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities". *Molecules*, **9**, 815, 2004.
20. EL-MASRY, A. H.; FAHMY, H. H.; ABDELWAHED, S. H. A. "Synthesis and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives". *Molecules*, **5**, 1429, 2000.
21. ÜNVER, H.; YILDIZ, M.; DÜLGER, B.; ÖZGEN, Ö.; KENDI, E.; DURLU, T. N. "Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene) 1-aminonaphthalene". *J. Mol. Struct.*, **737**, 159, 2005.
22. POPP, F. D. "Synthesis of potential antineoplastic agents: Preparation and reactions of aldehydes related to benzaldehyde mustard". *J. Med. Chem.*, **7**, 210, 1964.
23. ECHEVARRIA, A.; NASCIMENTO, M. G.; GERONIMO, V.; MILLER, J.; GIESBRECHT, A. "NMR Spectroscopy, Hammett correlations and biological activity of some Schiff bases derived from piperonal". *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 60, 1999.
24. MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R. "Cristais líquidos ferroelétricos-FLCs. Uma abordagem sintética". *Quim. Nova*, **24**, 354, 2001.
25. WANG, M.; MCINTEE, E. J.; CHENG, G.; SHI, Y.; VILLALTA, P. W.; HECHT, S. S. "A Schiff base is a major DNA adduct of crotonaldehyde". *Chem. Res. Toxicol.*, **14**, 423, 2001.

26. ONUKI, J.; TEIXEIRA, P. C.; MEDEIROS, M. H. G.; MASCIO, P. DI. "Danos ao DNA promovidos por ácido 5-aminolevulínico: possível associação com o desenvolvimento de carcinoma hepatocelular em portadores de porfiria aguda intermitente", *Quím. Nova*, **25**, 594, 2002.
27. HADJOURDIS, E.; RONTOYIANNI, A.; AMBROZIAK, K.; DZIEMBOWSKA, T.; MAVRIDIS, I. M. "Photochromism and thermochromism of solid trans-N,N'-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and trans-N,N'-bis-(2-hydroxy-naphylidene)-1,2-cyclohexanediamine", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **162**, 521, 2004.
28. ZHAO, J.; ZHAO, B.; LIU, J.; XU, Z. W. "Spectroscopy study on the photochromism of Schiff bases N,N'-bis-(salicylidene)-1,2-diaminoethane and N,N'-bis-(salicylidene)-1,6-hexanediamine", *Spectrochim. Acta Part A*, **57**, 149, 2001.
29. KUNKELY, H.; VOGLER, A. "Photochemistry of N,N'-bis-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-diaminocyclohexane and its Co(II) complex in chloroform", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **138**, 51, 2001.
30. MUKHOPADHYAY, M.; BANERJEE, D.; KOLL, A.; FILAROWSKI, A.; MUKHERJEE, S. "Proton transfer reaction of a new orthohydroxy Schiff base in some protic and aprotic solvents at room temperature and 77K", *Spectrochim. Acta Part A*, **62**, 126, 2005.
31. FLANAGAN, S.P.; GUIRY, P. J. "Substituent electronic effects in chiral ligands for asymmetric catalysis", *J. Organomet. Chem.*, 691, 2125, 2006.
32. HAMADA, T.; FUKUDA, T.; IMANISHI, H.; KATSUKI, T. "Mechanism of oxygen atom transfer from oxo(salen)manganese(V) complex to olefins", *Tetrahedron*, **52**, 515, 1996.
33. SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P.; KOCHI, J.K. "Epoxidation of olefins with cationic (salen)manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents", *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2309, 1986.
34. CROSS, R. J.; FARRURGIA, L.J.; PEAKOCK, P. D.; STIRLING, D. "(R)- and (S)-2-diphenylphosphinoyl-2'-hydroxy-1,1'-binaphthalene: versatile chiral bidentate ligands", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4449, 1996.
35. RYAN, K. M.; BOUSQUETE, C.; GILHEANY, D. G. "Chromium salen catalysed asymmetric alkene epoxidation. Influence of substituents at the 3,3'-positions on the salen rings", *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3613, 1999.
36. JACOBSEN, E. N.; ZHANG, W.; GÜLER, M. L. "Electronic tuning of asymmetric catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6703, 1991.
37. PALUCKI, M.; FINNEY, N. S.; POSPISIL, P. J.; GÜLER, 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.

38. KATSUKI, T. "Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts", *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 189, 1995.
39. RODE, B. M.; SUWANNACHOT, Y. "The possible role of Cu(II) for the origin of life" *Coord. Chem. Rev.*, 190-192, 1085, 1999.
40. SMITH, D. R. "Copper 1996", *Coord. Chem. Rev.*, **172**, 457, 1998.
41. VAIDYANATHAN, V. G.; WEYHERMULLER, T.; NAIR, B. U.; SUBRAMANIAN, J. "DNA damage induced by a chromium(III) Schiff base complex is reversible under physiological condition", *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 2248, 2005.
42. ZHANG, S.; ZHU, Y.; TU, C.; WEI, H.; YANG, Z.; LIN, L.; DING, J.; ZHANG, J.; GUO, Z. "A novel cytotoxic ternary copper(II) complex of 1,10-phenantroline and L-threonine with DNA nuclease activity", *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 2099, 2004.
43. DHAR, S.; NETHAJI, M.; CHAKRAVARTY, A. R. "Synthesis, crystal structure and photo-induced DNA cleavage activity of ternary copper(II) complexes of NSO-donor Schiff bases and NN-donor heterocyclic ligands", *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2437, 2005.
44. EL-KHAWAGA, O. A. Y. "Protective action of copper(II) complex of a Schiff base against DNA damage induced by m-chloroperbenzoic acid using a novel DNA unwinding technique", *J. Biochem. Biophys. Methods*, **55**, 205, 2003.
45. ROUTIER, S.; BERNIER, J.-L.; CATTEU, J.-P.; BAILLY, C.. "Recognition and cleavage of DNA by a distamycin salen copper conjugate", *Bioorg. & Med. Chem. Letters*, **7**, 1729, 1997.
46. OGAWA, K.; HIRAKU, Y.; OIKAWA, S.; MURATA, M.; SUGIMURA, Y.; KAWAMURA, J.; KAWANISHI, S. "Molecular mechanisms of DNA damage induced by procarbazine in the presence of Cu(II)", *Mutation Research*, **539**, 145, 2003.
47. SCHUCHARDT, U.; CARDOSO, D.; SERCHELI, R.; PEREIRA, R.; CRUZ, R. S. da; GUERREIRO, M. C.; MANDELLI, D.; SPINACÉ, E. V.; IRES, E. L.. "Cyclohexane oxidation continues to be a challenge", *Appl. Catal. A: general*, **211**, 1, 2001.
48. NIASARI, M. S.; SALEMI, P.; DAVAR, F.. "Oxidation of cyclohexene 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.
49. NIASARI, M. S.; BANITABA, S. H.. "Alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) bis(2-hydroxyanil)acetylacetone complexes as catalysts for the oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **231**, 43, 2003.
50. REHDER, D. "Biological and medicinal aspects of vanadium". *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 617, 2003.
51. MELCHIOR, M.; RETTIG, S. J.; LIBOIRON, B. D.; THOMPSON, K. H.; YUEN, V. G.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C.. "Insulin-Enhancing Vanadium(III) complexes", *Inorg. Chem* **40** 4686 2001.

52. WOO, L. C. Y.; YUEN, V. G.; THOMPSON, K. H.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C. "Vanadyl-biguanide complexes as potential synergistic insulin mimics". *J. Inorg. Biochem*, **76**, 251, 1999.
53. THOMPSON, K. H.; ORVIG, C.. "Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds". *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 1033, 2001.
54. VENKATARAMANAN, S. N.; KUPPURAJ, G.; RAJAGOPAL, S.. "Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds – synthetic and mechanistic aspects". *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1249, 2005.
55. BALCELLS, D.; MASERAS, F.; LLEDOS, A.. "Density functional study on the mechanism of the vanadium-catalyzed oxidation of sulfides by hydrogen peroxide". *J. Org.Chem.*, **68**, 4265, 2003.
56. SKARZEWSKI, J.; OSTRYCHARZ, E.; SIEDLECKA, R.. "Vanadium catalyzed enantioselective oxidation of sulfides: easy transformation of bis(arylthio)alkanes into C₂ symmetric chiral sulfoxides". *Tetrahedron: Asimmetry*, **10**, 3457, 1999.
57. BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.;BOCCHI, N.; CAVALHEIRO, E. T. G.. "Evaluation of different voltammetric techniques in the determination of amoxicillin using a carbon paste electrode modified with[N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)] oxovanadium (IV), [VO(Salen)]". *J. Electrochem. Soc*, **153**, E94-E98, 2006.
58. TEIXEIRA, M. F. S.; MARINO, G.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. "Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B6) at a carbon paste electrode modified with vanadyl(IV)-Salen complex". *Anal. Chim. Acta*, **508**, 79, 2004.
59. TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G.. "Sensor for cysteine based on oxovanadium(IV) complex of Salen modified carbon paste electrode". *Sens. and Actuators B*, **106**, 619, 2005.
60. TEIXEIRA, M. F. S.; MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; FATIBELO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. "Voltammetric determination of dipyrone using a N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)oxovanadium(IV) modified carbon-paste electrode". *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 803, 2004.
61. FERNÁNDEZ, I.; KHIAR, N.. "Recent Developments in the Synthesis and Utilization of Chiral Sulfoxides" *Chem. Rev.*, **103**, 3651, 2003.
62. AGRANAT, I.; CARNER, H.; CALDWELL, J.. *Nat. Rev. Drug. Discovery*, **1**, 753, 2002.
63. KOWALSKI, P.; MITKA, K.; OSSOWSKA, K.; KOLARSKA, Z.. "Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 1: Oxidation using halogen derivatives". *Tetrahedron*, **61**, 1933, 2005.

64. UENO, Y.; INOUE, T.; OKAWARA, M. "Oxidation using distannoxane II. Selective and mild oxidation of sulphides". *Tetrahedron Lett.*, **18**, 2413, 1977.
65. BRINK, H. B. ten; HOLLAND, H. L.; SCHOEMAKER, H. E.; VAN LINGER, H.; WEVER, R. "Probing the scope of the sulfoxidation activity of vanadium bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*", *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 4563, 1999.
66. KELLY, D.; KNOWLES, C. J.; MAHDI, J. G.; TAYLOR, I. N.; WRIGHT, M. A. "The enantioselective oxidation of sulfides to sulfoxides with *Acinetobacter* sp. NCIMB 9871, *Pseudomonas* sp. NCIMB 9872, *Xanthobacter autotrophicus* DSM 431 (NCIMB 10811) and the black yeast NV-2". *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 365, 1996.
67. HOLLAND, H. L.; BROWN, F. M.; LAKSHMAIAH, G.; LARSEN, B. G.; PATEL, M. "Biotransformation of sulfides – VIII. A predictive model for sulfoxidation by *Helminthosporium* species NRRL 4671". *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 683, 1997.
68. GOLCHOUBIAN, H.; HOSSEINPOOR, F. "Effective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide under transition-metal-free conditions". *Molecules*, **12**, 304, 2007.
69. HOLLAND, H. L.; RAND, C. G.; VISKI, P.; BROWN, F. M. "Microbial oxidation of benzyl sulfides and bibenzyl by *Mortierella isabellina* and *Helminthosporium* species". *Can. J. Chem.*, **69**, 1989, 1991.
70. REHDER, D. "Vanadium nitrogenase". *J. Inorg. Biochem.*, **80**, 133, 2000.
71. LOUGHLIN, W. A. "Biotransformations in organic synthesis". *Bioresour. Technol.*, **74**, 49, 2000.
72. VEITH, N. C. "Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme". *Phytochemistry*, **65**, 249, 2004.
73. VAN DE VELDE, F.; ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. "Biocatalytic and biomimetic oxidations with vanadium" *J. Inorg. Biochem.*, **80**, 81, 2000.
74. VAN HAANDEL, M. J. H.; PRIMUS, J. L.; TEUNIS, C.; BOERSMA, M. G.; OSMAN, M.; VEEGER, C.; RIETJENS, I. M. C. M. "Reversible formation of high-valent-iron-oxo porphyrin intermediates in heme-based catalysis: revisiting the kinetic model for horseradish peroxidase". *Inorg. Chim. Acta*, **279**, 98, 1998.
75. UENO, T.; KOSHIYAMA, T.; OHASHI, M.; KONDO, K.; KONO, M.; SUZUKI, A.; YAMANE, T.; WATANABE, Y. "Coordinated design of cofactor and active site structures in development of new protein catalysts". *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6556, 2005.
76. GROVES, J. T.; VISKI, P. "Asymmetric hydroxylation, epoxidation, and sulfoxidation catalyzed by vaulted binaphthyl metalloporphyrins". *J. Org. Chem.*, **55**, 3628, 1990.

77. SIVASUBRAMANIAN, V. K.; GANESAN, M.; RAJAGOPAL, S.; RAMARAJ, R. "Iron(III)-salen complexes as enzyme models: mechanistic study of oxo(salen)iron complexes oxygenation of organic sulfides". *J. Org. Chem.*, **67**, 1506, 2002.
78. SKARZEWSKI, J.; OSTRYCHARZ, E.; SIEDLECKA, R. "Vanadium catalyzed enantioselective oxidation of sulfides: easy transformation of bis(arythio)alkanes into C2 symmetric chiral sulfoxides". *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3457, 1999.
79. BRUNEL, J-M.; DITER, P.; DUETSCH, M.; KAGAN, H. B. "Highly enantioselective oxidation of sulfides mediated by a chiral titanium complex". *J. Org. Chem.*, **60**, 8086, 1995.
80. COLONNA, S.; MANFERDI, A.; SPADONI, M.; CASELLA, L.; GULLOTTI, M. "Asymmetric oxidation of sulphides to sulfoxides catalysed by titanium complexes of N-salicylidene-L-amino acids". *J. Chem. Soc. Perkin trans. I*, **71**, 1987.
81. KATSUKI, T. "Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts". *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 189, 1995.
82. BUNCE, S.; CROSS, R. J.; FARRUGIA, L. J.; KUNCHANDY, S.; MEASON, L. L.; MUIR, K. W.; O'DONNELL, M.; PEACOCK, R. D.; STIRLING, D.; TEAT, S. J. "Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of [Cu (R-salpn) (OH₂)] and [Cu (±-busalcx)]". *Polyhedron*, **17**, 4179, 1998.
83. SEVEL, R.; RAJAGOPAL, S.; SRINIVASAN, C.; ILHAJI, N. I.; CHELLAMANI, A. "Mechanism of selective oxidation of organic sulfides with oxo(salen)chromium(V) complexes". *J. Org. Chem.*, **65**, 3334, 2000.
84. SAITO, B.; KATSUKI, T. "Ti(salen)-catalyzed enantioselective sulfoxidation using hydrogen peroxide as a terminal oxidant". *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3873, 2001.
85. SAITO, B.; KATSUKI, T. "Mechanistic consideration of Ti(salen)-catalyzed asymmetric sulfoxidation". *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8333, 2001.
86. VENKATARAMANAN, N. S.; PREMSINGH, S.; RAJAGOPAL, S.; PITCHUMSNI, K. "Electronic and steric effects on the oxygenation of organic sulfides and sulfoxides with oxo(salen)chromium(V) complexes". *J. Org. Chem.*, **68**, 7460, 2003.
87. VELUSAMY, S.; KUMAR, A. V.; SAINI, R.; PUNNIYAMURTHY, T. "Copper catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides with aqueous hydrogen peroxide". *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3819, 2005.
88. SJÖSTRÖM, J. E.; KÜHLER, T.; LARSSON, H. "Basis for the selective antibacterial activity in vitro of proton pump inhibitors against *Helicobacter* spp.". *Antimicrob. Agents Chemother.*, **41**, 1797, 1997.
89. PARSONS, W. J.; RAMKUMAR, V.; STILES, G. L. "The new cardiotoxic agent sulmazole is an A1 adenosine receptor antagonist and functionally blocks the inhibitory regulator, G1". *Molecular Pharmacol.*, **33**, 441, 1988.

90. RODRIGUEZ, E. B.; FLAVIER, M. E.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; AMAYA-FARFÁN, J.. "Phytochemicals and functional foods. Current situation and prospect for developing countries". *Segurança Alimentar e Nutricional*, Campinas, 13, 1, 2006.
91. SAITO, R.; KIDANI, Y. "Preparative separation of cis and trans-1,2-diaminocyclohexane mixture by means of the selective nickel(II) complexes formation". *Chem. Lett.*, 123, 1976.
92. GERARD, K. J.; MORGAN, J.; STEEL, P. J.; HOUSE, D. A. "The synthesis, hydrolysis, kinetics and structure of nickel(II) and cobalt(III) complexes os meso and racemic 1,2-diaminocyclohexane". *Inorg. Chim. Acta*, **260**, 27, 1997.
93. GULLOTTI, M.; PASINI, A.; FANTUCCI, P.; UGO, R.; GILLARD, R. D.. "Optically active complexes of Schiff bases I. Syntheses and properties of optically active tetradentate Schiff bases". *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 855, 1972.
94. 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.
95. FELÍCIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G.; DOCKAL, E. R. "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-cis-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [N,N'-trans-()-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II)". *Polyhedron*, **20**, 261, 2001.
96. ARANHA, P. E.; ROMERA, S.; RAMOS, L. A.; SANTOS, M. P. dos; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G.. "Thermal behavior of vanadyl complexes with Schiff bases derived from trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexdiamine (t-Salcn)". *Termochim. Acta*, **453**, 9, 2007.
97. SENANAYAKE, C. H.; SMITH, G. B.; RYAN, K. M.; FREDENBURGH, L. E.; LIU, J.; ROBERTS, F. E.; HUGHES, D. L.; LARSEN, R. D.; VERHOEVEN, T. R.; REIDER, P. J. "The role of 4-(3-phenylpropyl)pyridine N-Oxide (P₃NO) in the manganese-salen-catalyzed asymmetric epoxidation of indene", *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3271, 1996.
98. FELICIO, R. C.; SILVA, G. A.; CERIDORIO, L. F.; DOCKAL, E. R.. "Tetradentate Schiff base copper(II) complexes". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 171, 1999.
99. ZAMIAN, J. R.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G.; OLIVA, G. "Synthesis and characterization of [N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]oxovanadium(IV)". *Polyhedron*, **14**, 2411, 1995.
100. FARRUGIA, L. J. " WinGX suite for small molecule single crystal crystallography". *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837, 1999.
101. SHELDRICK, G. M. "SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures. University of Gotting, 1997.

102. SPEK, A. L. "single crystal structure validation with the program PLATON". *J. Appl. Cryst.*, **36**, 7, 2003.
103. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*, trad. H. Macedo. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p 169, 1978.
104. http://www.usm.maine.edu/~newton/Chy251_253/Lectures/Solvents/Solvents.html
105. SILVERSTEIN; R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ªed. Ed. Guanabara Dois, 1979.
106. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York, 4th. Ed., 1986.
107. GAO, W. T.; ZHENG, Z. "Synthesis and characterization of chiral nitrobenzaldehyde". *Molecules*, **8**, 788, 1976.
108. DZIMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K.; MAJERZ, I. "Analysis of the vibrational spectra of trans-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanediamine tautomers". *J. Mol. Struct.*, **738**, 15, 2005.
109. TOZZO, E.; ROMERA, S.; SANTOS, M. P. dos; MURARO, M.; SANTOS, R. H. de A.; LIÃO, L. M.; VIZOTTO, L.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N,N'-()-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine)·H₂(t-3-EtOsalchxn)". *J. Mol. Struct.*, 2007, in press.
110. POIANI, V. M. B. Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos de Cobalto(II), Derivados dos Isômeros do Ligante 1,2-Ciclohexanobis(3-Metoxisalicildenoaminato, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1995, dissertação de mestrado, pp. 55-76.
111. AMBROZIAK, K.; ROZWADOWSKI, Z.; DZIEMBOWSKA, T.; BIEG, B. "Synthesis and spectroscopic study of Schiff bases derived from trans-1,2-diaminocyclohexane. Deuterium isotope effect on ¹³C chemical shift". *J. Mol. Struct.*, **615**, 109, 2002.
112. SCHILF, W.; KAMIENSKI, B.; ROZWADOWSKI, Z.; AMBROZIAK, K.; BIEG, B. DZIEMBOWSKA, T. "Solid state ¹⁵N and ¹³C NMR study of dioxomolybdenum (VI) complexes of Schiff bases derived from trans-1,2-cyclohexanediamine". *J. Mol. Struct.*, **700**, 61, 2004.
113. ROZWADOWSKI, Z.; AMBROZIAK, K.; DZIEMBOWSKA, T.; KOTFICA, M. "Interaction between the hydrogen bonds in unsymmetrical di-Schiff bases studied by means of deuterium isotope effect on ¹³C NMR chemical shift". *J. Mol. Struct.*, **643**, 93, 2002.
114. SZLYK, E.; SURDYKOWSKI, A.; BARWIOLEK, M.; LARSEN, E. "Spectroscopy and stereochemistry of optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato)". *Polyhedron*, **21**, 2711, 2002.

115. ZOLEZZI, S.; DECINTI, A.; SPODINE, E. "Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff base ligands derived from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde". *Polyhedron*, **18**, 897, 1999.
116. TEYSSIE, P.; CHARETTE, J. J. "Physico-chemical properties of co-ordinating compounds-III Infra-red spectra of N-salicylidene-alkylamines and their chelates". *Spectrochim. Acta*, **19**, 1407, 1963.
117. ZAMIAN, J. R.; DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes". *Transition. Met. Chem.*, **21**, 370, 1996.
118. PERCY, G. C.; STENTON, H. S. "Infrared and electronic spectra of N-salicylidene-glycinate complexes of cobalt and nickel". *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1615, 1976.
119. CHARETTE, J.; FALTLHANS, G.; TEYSSIE, P. "Physico-chemical properties of coordinating compounds -IV salvation equilibria of Schiff bases". *Spectrochim. Acta*, **20**, 597, 1964.
120. BRAITHWAITE, A. C.; WRIGHT, P. E.; WATERS, T. N. "Electronic transitions in salicylaldehyde complexes". *J. Inorg. Nucl. Chem*, **37**, 1669, 1975.
121. R. M. ISSA, A. M. KHEDR, H. F. RIZK, "UV-vis, and ¹H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine". *Spectrochim. Acta Part A*, **62**, 621, 2005.
122. W. T. GAO, Z. ZHENG, "Synthetic studies on optically active Schiff bases ligands derived from condensation of 2-hydroxyacetophenone and chiral diamines". *Molecules*, **7**, 511, 2002.
123. BRESCIAN-PAHOR, B.; CALLIGARIS, M.; NARDIN, G.; RANDACCIO, L. *Acta. Crystallogr. Sect. B*, **34**, 1360, 1978.
124. MAHÍA, J.; MAESTRO, M. A.; VÁZQUEZ, M.; BERMEJO, M. R.; GONZÁLEZ, A. M.; MANEIRO, M. *Acta. Crystallogr. Sect. C*, **56**, 347, 2000.
125. YILDIZ, M.; KILIÇ, Z.; HÖKELEK, T. "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part 1. Structure of the 1, 8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane". *J. Mol. Struct.*, **441**, 1, 1998.
126. NAZIR, H.; YILDIZ, M.; YILMAR, 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.
127. JD LEE, Química Inorgânica: um novo texto conciso, 3ª. Ed. Ed. Edgard Bl'ucher Ltda.
128. MAURYA, M. R.; KUMARA, A.; MANIKANDAN, P.; CHAND, S. "Synthesis, characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination

polymers having a bridging methylene group". *Appl. Catal. A: General*, **277**, 45, 2004.

129. KOJIMA, M.; TAGUCHI, H.; TSUCHIMOTO, M.; NAKAJIMA, K. I. "Tetradentate Schiff base-oxovanadium(IV) complexes: structure and reactivities in the solid state". *Coord. Chem. Rev.*, **237**, 183, 2003.

130. LIANG, S.; DERVEER, D. V.; QIAN, S. Y.; STURGEON, B.; BU, X. R. "A chiral salen vanadyl complex with two significantly different configurations in solid state: synthesis, characterization, and molecular structure". *Polyhedron*, **21**, 2021, 2002.

131. PLITT, P.; PRITZKOW, H.; OESER, T.; KRAEMER, R. "Biphenyl derived oxovanadium(IV) and copper(II) salen-type complexes- structure and redox tuning". *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 1230, 2005.

132. FARIAS, R. F. de , Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades, 1ª. Ed. Editora Átomo, 2005.

133. SZLYK, E.; BARWIOLEK, M.; KRUSZYNSKI, R.; BARTCZAK, T. J. "Synthesis and spectroscopic studies of the optically active copper(II), cobalt(III) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methoxybenzylideneiminato), N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methoxybenzylideneiminato) and X-ray diffraction structure of the [Cu(II)(1R,2R)(-)-chxnbis(5-methoxybenzylideneiminato)2]. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3642, 2005.

134. KASUMOV, V. T.; KÖKSAL, F. "Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of copper(II) complexes with N,N'-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylideneimine)polymethylenediamine ligands". *Spectrochim. Acta Part A*, **61**, 225, 2005.

135. ANDO, R.; ONO, H.; YAGYU, T.; MAEDA, M. A. "Spectroscopic characterization of mononuclear, binuclear, and insoluble polynuclear oxovanadium(IV)-Schiff base complexes and their oxidation catalysis". *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 817, 2004.

136. ZHU, H. B.; DAI, Z. Y.; HUANG, W.; CUI, K.; GOU, S. H.; ZHU, C. J. "Chiral copper(II) complexes of optically active Schiff bases: syntheses, crystal structure and asymmetric oxidation of methyl phenyl sulfide with hydrogen peroxide". *Polyhedron*, **23**, 1131, 2004.

