

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

**COMPLEXOS DE COBRE(II) COM BASES DE SCHIFF, TIPO
ONNO DERIVADOS DE *CIS*- E (\pm)-*TRANS*-1,2-
CICLOHEXANODIAMINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDOS COMO CATALISADORES NA OXIDAÇÃO DE
CATECÓIS**

Ricardo Soares Mota Silva*

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

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

São Carlos – SP
2011

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

S586cc

Silva, Ricardo Soares Mota.

Complexos de cobre(II) com bases de Schiff, tipo ONNO derivados de cis- e (\pm)-trans-1,2-ciclohexanodiamina : síntese, caracterização e estudos como catalisadores na oxidação de catecóis / Ricardo Soares Mota Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

95 f.

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

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

CDD: 546 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Ricardo Soares Mota Silva**, realizada em 02 de agosto de 2011:*



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira



Prof. Dra. Rose Maria Carlos

Dedico este trabalho a minha querida esposa que me acompanha e incentiva nessa caminhada e a meus pais por tudo que fizeram para que essa conquista se realizasse.

AGRADECIMENTOS

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

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

A minha querida esposa Jucélia, que me acompanha a cada momento, me enche de amor e me motiva a sempre seguir em frente;

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

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

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

A todos da minha família;

Aos meus amigos do LSICC- Luciana, Zé, Daniel, Márcia, Juliana, Camila; Por me aguentarem no laboratório e por me proporcionarem boas discussões.

Aos meus amigos do Departamento de Química, em especial ao Marcelo, Edney, Diego;

Ao CNPq pelo suporte financeiro;

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

Obrigado!

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>cis</i> -dac	<i>cis</i> -1,2-diaminocicloexano
k_{cat}	Constante catalítica
δ	Deslocamento químico
d	Dupleto
DMSO	Dimetilsulfóxido
3,5-DTBC	3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol
3,5-DTBQ	3,5-di- <i>terc</i> -butil-o-benzoquinona
k_{cat}/K_m	Eficiência catalítica
I.V	Infravermelho
<i>ib</i> CO	Catecol Oxidase de <i>Ipomoea batatas</i>
m	Multiplete
MeO	Metoxi (CH ₃ O)
mmol	1x10 ⁻³ mol
M. M.	Massa Molar
¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
<i>trans</i> -dac	<i>trans</i> -(±)-1,2-diaminocicloexano
s	Singleto
UV-vis	Ultravioleta-Visível
V_{max}	Velocidade máxima
V_o	Velocidade inicial

LISTA DE ABREVIATURAS

Ligantes	
<i>t</i> -salcn	N,N'-bis-(salicideno)-1,2-ciclohexanodiamina
<i>t</i> -3-MeO(salcn)	N,N'-bis-(3-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiamina
<i>t</i> -4-MeO(salcn)	N,N'-bis-(4-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiamina
<i>t</i> -5-MeO(salcn)	N,N'-bis-(5-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiamina

Complexos mononucleares	
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	N,N'-bis-(salicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -3-MeO-salcn)]	N,N'-bis-(3-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-salcn)]	N,N'-bis-(4-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-salcn)]	N,N'-bis-(5-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)

Complexos binucleares	
[Cu((Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂)]	Cloreto de [N,N'-bis-(salicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeO-salcn))Cl ₂]	Cloreto de [N,N'-bis-(3-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeO-salcn))Cl ₂]	Cloreto de [N,N'-bis-(4-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeO-salcn))Cl ₂]	Cloreto de [N,N'-bis-(5-metoxisalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- Esquema de três enzimas de cobre(II).....	4
FIGURA 1.2- Mecanismo da oxidação de catecóis pela ibCO (SOLOMON <i>et. al.</i> 1996)	5
FIGURA 1.3- Esquema de reação enzimática (onde k_1 , k_{-1} e k_2 são as constantes de reação).....	6
FIGURA 1.4- Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten	7
FIGURA 1.5- Equação de Michaelis-Menten	7
FIGURA 1.6-Gráfico duplo-recíproco de Lineweaver-Burk (LEHNINGER, 1989).	8
FIGURA 1.7- Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY, <i>et. al.</i> , 2000).9	
FIGURA 1.8- Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff (UENO & MATELL, 1955 e 1956)	10
FIGURA 1.9- Exemplo de um dos compostos estudados por Banu (BANU <i>et. al.</i> , 2009)	14
FIGURA 2.1- Estrutura química dos ligantes utilizados neste trabalho.....	15
FIGURA 3.1- Estruturas propostas para os ligantes bases de Schiff: (a) salcn; (b) 3-MeOsalcn; (c) 4-MeOsalcn; (d) 5-MeOsalcn.....	16
FIGURA 3.2- Esquema reacional para obtenção do complexo mononuclear.....	17
FIGURA 3.3- Estruturas propostas dos complexos mononucleares: (a) [Cu(3-MeOsalcn)]; [Cu(4-MeOsalcn)]; [Cu(5-MeOsalcn)].	17
FIGURA 3.4- Esquema reacional para obtenção do complexo binuclear.....	18
FIGURA 3.5- Estruturas propostas dos complexos binucleares: (a) [Cu(Cu(3-MeOsalcn))Cl ₂]; (b) [Cu(Cu(4-MeOsalcn))Cl ₂]; (c) [Cu(Cu(5-MeOsalcn))Cl ₂].	18
FIGURA 4.1- Complexo mononuclear e binuclear com seus respectivos comprimentos de onda de transição (GRUBER <i>et. al.</i> , 1968).	27
FIGURA 4.2- Visão esquemática dos compostos sem substituinte: (a) Ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear	28
FIGURA 4.3- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>t</i> -salcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).....	32
FIGURA 4.4- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>c</i> -salcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).....	32

FIGURA 4.5- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os ligantes salcn e seus respectivos complexos de cobre (II): (a) compostos <i>trans</i> (b) compostos <i>cis</i> .	35
FIGURA 4.6- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos [Cu(salcn)] e [Cu(Cu(salcn))Cl ₂] em duas concentrações: (c) complexos <i>trans</i> (d) complexos <i>cis</i> .	35
FIGURA 4.7- Visão esquemática dos compostos com substituinte Metoxi nas posições 3 e 3': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear	37
FIGURA 4.8- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>t</i> -3-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	41
FIGURA 4.9- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>c</i> -3-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	41
FIGURA 4.10- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligantes 3-MeO(salcn) e seus respectivos complexos de cobre(II): (a) compostos <i>trans</i> (b) compostos <i>cis</i>	44
FIGURA 4.11- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos [Cu(3-MeOsalcn)] e [Cu(Cu(3-MeOsalcn))Cl ₂] em duas concentrações: (c) complexos <i>trans</i> (d) complexos <i>cis</i> .	44
FIGURA 4.12- Visão esquemática dos compostos com substituinte Metóxi nas posições 4 e 4': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear	46
FIGURA 4.13- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>t</i> -4-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	49
FIGURA 4.14- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm ⁻¹ e 300 cm ⁻¹ para o ligante <i>c</i> -4-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	49
FIGURA 4.15- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante <i>t</i> -4-MeOsalcn e seu respectivos complexos de cobre.	52
FIGURA 4.16- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu(4-MeOsalcn)] e [Cu(Cu(4-MeOsalcn))Cl ₂] em duas concentrações: (a) complexos <i>trans</i> (b) complexos <i>cis</i> .	52
FIGURA 4.17- Visão esquemática compostos com substituinte Metóxi nas posições 5 e 5': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear.	54

FIGURA 4.18- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>t</i> -5-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	57
FIGURA 4.19- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>c</i> -5-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).	57
FIGURA 4.20- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante 5-MeOsalcn e seu respectivos complexos de cobre: (a) compostos <i>trans</i> (b) compostos <i>cis</i> .	60
FIGURA 4.21- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu(5-MeOsalcn)] e [Cu(Cu(5-MeOsalcn))Cl ₂] em duas concentrações: (c) compostos <i>trans</i> (d) compostos <i>cis</i> .	60
FIGURA 4.22- Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>t</i> -salcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	63
FIGURA 4.23- Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>t</i> -3-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	64
FIGURA 4.24- Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>t</i> -4-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	65
FIGURA 4.25- Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>t</i> -5-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	66
FIGURA 4.26- Espectro de RMN ¹³ C do ligante <i>t</i> -salcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	67
FIGURA 4.27- Espectro de RMN ¹³ C do ligante <i>t</i> -3-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	68
FIGURA 4.28- Espectro de RMN ¹³ C do ligante <i>t</i> -4-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	69
FIGURA 4.29- Espectro de RMN ¹³ C do ligante <i>t</i> -5-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.	70
FIGURA 4.30- Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC (SELMECZI <i>et. al.</i> , 2003)	73
FIGURA 4.31- Cinética de oxidação não catalisada do substrato 3,5-DTBC em metanol a 25°C.	73
FIGURA 4.32- Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo [Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂], mantendo constante a concentração do substrato 3,5-DTBC e variando a	

concentração do complexo. (a) $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 74

FIGURA 4.33- Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração dos complexos (a) $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$ em solução a 25°C . Condições: $[\text{substrato}] = 0,99 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] = 2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 76

FIGURA 4.34- Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do complexo e variando a concentração do substrato. (a) $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 77

FIGURA 4.35- Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{substrato}] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 79

FIGURA 4.36- Estrutura dos três catalisadores descritos na tabela 40 sintetizados por Neves(a), Wegner(b) e Banu(c), respectivamente..... 81

FIGURA 4.37- Curva de padrão empregado na quantificação das reações de oxidação (Área do cromatograma correspondente vs. concentração de quinona). 82

FIGURA 4.38- Cromatogramas das alíquotas de $1 \mu\text{L}$ retiradas das reações de oxidação do 3,5-DTBC utilizando como catalisador $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$, os sinais mostrados são: em 14,3 minutos formação da 3,5-DTBQ e em 15 minutos consumo do 3,5-DTBC. 82

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1-Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os ligantes e complexos sem substituinte.....	29
TABELA 4.3-Dados de solubilidade dos compostos <i>cis</i> e <i>trans</i> tetradentados simétricos sem substituinte.	30
TABELA 4.4-Conduktividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e metanol a temperatura de 25°C.....	30
TABELA 4.5- Atribuições tentativas dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).....	33
TABELA 4.6- Atribuições tentativas dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).....	34
TABELA 4.7- Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes <i>cis</i> e <i>trans</i> -salcn e seus respectivos complexos (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; BATLEY <i>et. al.</i> , 1968; ZOLEZZI <i>et. al.</i> , 1999; SIGNORINI <i>et. al.</i> , 1996; GRUBER <i>et. al.</i> , 1968).	36
TABELA 4.8- Dados gerais de caracterização compostos com substituinte 3-Metoxi.....	38
TABELA 4.9- Dados de solubilidade dos compostos <i>cis</i> e <i>trans</i> 3-MeO tetradentados simétricos.....	39
TABELA 4.10- Conduktividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C	39
TABELA 4.11- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>t</i> -3-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).....	42
TABELA 4.12- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>c</i> -3-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).....	43
TABELA 4.13- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metoxi nas posições 3 e 3', medidos em DMSO.	45
TABELA 4.14- Atribuições tentativa para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes 3-MeO(salcn) e seus respectivos complexos	

(FELICIO <i>et. al.</i> , 1999; BATLEY <i>et. al.</i> , 1968; ZOLEZZI <i>et. al.</i> , 1999; SIGNORINI <i>et. al.</i> , 1996; GRUBER <i>et. al.</i> , 1968).	45
TABELA 4.15- Dados gerais de caracterização	47
TABELA 4.16- Dados de solubilidade dos compostos <i>trans</i> e <i>cis</i> com 4-Metoxi	47
TABELA 4.17- Condutividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C	48
TABELA 4.18- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>t</i> -4-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).	50
TABELA 4.19- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>c</i> -4-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).	50
TABELA 4.20- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metóxi nas posições 4 e 4', medidos em DMSO.	53
TABELA 4.21- Atribuições para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes <i>cis</i> e <i>trans</i> -4-MeOsalcn e seus respectivos complexos. (FELICIO <i>et. al.</i> , 1999; BATLEY <i>et. al.</i> , 1968; ZOLEZZI <i>et. al.</i> , 1999; SIGNORINI <i>et. al.</i> , 1996; GRUBER <i>et. al.</i> , 1968)	53
TABELA 4.22- Dados gerais de caracterização	55
TABELA 4.23- Dados de solubilidade dos compostos com substituinte 5-metoxi	55
TABELA 4.24- Condutividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C	56
TABELA 4.25- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>t</i> -5-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).	58
TABELA 4.26- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante <i>c</i> -5-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO <i>et. al.</i> , 1999; ARANHA <i>et. al.</i> , 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK <i>et. al.</i> , 2002).	59
TABELA 4.27- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metoxi nas posições 5 e 5', medidos em DMSO	61

TABELA 4.28- Dados espectros eletrônicos dos compostos com substituinte Metoxi nas posições 5 e 5'.....	61
TABELA 4.29- deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -salcn em CDCl ₃	63
TABELA 4.30- deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -3-MeOsalcn em CDCl ₃	64
TABELA 4.31- Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -4-MeOsalcn em CDCl ₃	65
TABELA 4.32- Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -5-MeOsalcn em CDCl ₃	66
TABELA 4.33- Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -salcn em CDCl ₃	68
TABELA 4.34- Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -3-MeOsalcn em CDCl ₃	69
TABELA 4.35- Deslocamento dos C dos ligantes <i>t</i> -4-MeOsalcn em CDCl ₃	70
TABELA 4.36- Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>trans</i> 5-MeOsalcn em CDCl ₃	71
TABELA 4.37- Constantes de Velocidade obtidas para os complexos, mantendo constante a concentração do substrato ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).....	75
TABELA 4.38- Velocidades iniciais variando a concentração dos complexos.....	76
TABELA 4.39- Constantes de Velocidade obtidas para os complexos, variando a concentração do substrato e mantendo constante a concentração do complexo ($9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).	78
TABELA 4.40- Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC promovida pelos complexos binucleares a 25°C.	79
TABELA 4.41- Comparação dos valores de K_m e k_{cat} entre compostos descritos na literatura, complexo [Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂] e IbCO.	80
TABELA 4.42- Conversão do 3,5-DTBC em 3,5-DTBQ após 24 horas.	83

RESUMO

Complexos de Cobre(II) com bases de Schiff, tipo ONNO derivados de *cis*- e (\pm)-*trans*-1,2-Ciclohexanodiamina: Síntese, caracterização e estudos como catalisadores na oxidação de catecóis. Salen complexos são uma importante classe de compostos de coordenação, os quais vêm sendo usados para catalisar uma larga variedade de reações em vários sistemas homogêneos e heterogêneos. Complexos de metais de transição são muito versáteis e tem participação em muitos processos químicos, o que torna o estudo desses muito interessantes. Pesquisas mostram que os complexos de salen [salen= N,N'-etilenobis(salicilidenoamina)] são catalisadores eficientes, sendo que, alguns compostos deste tipo foram investigados como catalisadores na oxidação de catecol. Foram sintetizados nesse trabalho três tipos de compostos, ligantes, complexos mononucleares e complexos binucleares. As séries apresentaram rendimentos satisfatórios. Os compostos sintetizados nesse trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV, espectroscopia de absorção na região do UV-vis, medidas de condutividade e solubilidades, sendo que os ligantes também foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. A partir dessas caracterizações, foram feitas comparações entre ligantes, complexos mononucleares e binucleares, e também com respeito aos efeitos dos substituintes no anel aromático levando em consideração séries sem e com substituintes Metoxi nas posições 3, 4 e 5. As cinéticas foram estudadas por meio espectrofotométrico acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*terc*-Butilcatecol em 400 nm. Também foi avaliada a porcentagem de conversão através de cromatografia gasosa. Dentre os complexos que apresentaram atividade catalítica estão os complexos *cis* e *trans* [Cu(Cu(salcn))Cl₂], $k_{\text{cat}} = 0,037 \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{cat}} = 0,035 \text{ s}^{-1}$, respectivamente; e os complexos *cis* e *trans* [Cu(Cu(5-MeOsalcN))Cl₂], $k_{\text{cat}} = 0,040 \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{cat}} = 0,060 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

ABSTRACT

Complexes of Copper (II) with Schiff bases, type ONNO derived from the *cis* and (\pm)-*trans*-1,2-cyclohexdiamine: Synthesis and Characterization Studies and as catalysts in the oxidation of catechols. Salen-type complexes are an important class of coordination compounds, which have been used to catalyze a wide variety of reactions in various homogeneous and heterogeneous systems. Complexes of transition metals are very versatile and participate in many chemical processes, which make the study of these very interesting. Research shows that the complexes of salen [salen = N, N'-ethylenebis (salicylidenoamina)] are efficient catalysts, and some compounds of this type have been investigated as catalysts in the oxidation of catechol. In this work were synthesized three types of compounds, ligands, mononuclear complexes and binuclear complexes. The three series have satisfactory yields. The compounds synthesized in this work were characterized by melting point, elemental analysis, vibrational spectroscopy in the IR region, absorption spectra in the UV-vis, conductivity measurements and solubility. The ligands were also characterized by nuclear magnetic resonance. From these characterizations, comparisons were made between ligands, mononuclear and binuclear complexes, and also with respect to the effects of the substituents on the aromatic ring taking into account series with and without methoxy substituents at positions 3, 4 and 5. The kinetics was performed using a spectrophotometer, following the formation of the product derived from oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol at 400 nm. It was also observed, the proportion of conversion by gas chromatography. Among the complexes that showed catalytic activity are the *cis* and *trans* complex [Cu(Cu(salcn))Cl₂], $k_{\text{cat}} = 0,037 \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{cat}} = 0,035 \text{ s}^{-1}$, respectively; and the *cis* and *trans* complex [Cu(Cu(5-MeOsalcN))Cl₂], $k_{\text{cat}} = 0,040 \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{cat}} = 0,060 \text{ s}^{-1}$, respectively.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OXIDAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS	1
1.1.1 Oxidação com oxigênio molecular	1
1.2 CATECOL	2
1.2.1 Catecol oxidase	3
1.2.2 Mecanismo da oxidação do catecol	4
1.3 CINÉTICA ENZIMÁTICA	6
1.4 BASES DE SCHIFF	8
1.4.1 Aplicações e complexos	10
1.5 COBRE	11
1.5.1 Complexos de cobre com Bases de Schiff	13
1.6 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ATIVIDADE CATECOLASE	13
2 OBJETIVOS	15
3 PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1 SÍNTESE DOS LIGANTES <i>TRANS</i>	16
3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES <i>CIS</i>	16
3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES	17
3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS BINUCLEARES	18
3.5 ESTUDOS CINÉTICOS	19
3.5.1 Teste da atividade oxidativa do Metanol oxigenado	19
3.5.2 Testes efeito da concentração do complexo	19
3.5.3 Testes efeito da concentração do substrato	19
3.5.4 Medida da velocidade inicial da reação	20
3.5.5 Cinética acompanhada pelo CG	20
3.6 INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES	20
3.6.1 Teste de solubilidade	20
3.6.2 Medidas de ponto de fusão	21
3.6.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	21
3.6.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	21
3.6.5 Medidas de Condutâncias	21
3.6.6 Espectros de ressonância magnética nuclear	21
3.6.7 Análises elementares	22
3.6.8 Cromatografia em fase gasosa	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Dados gerais	23
4.1.1 Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do infravermelho ..	23
4.1.2 Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do ultravioleta-	25
visível.	25
4.2 DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SEM	28
SUBSTITUINTES	28

4.2.1	Espectros vibracionais no I.V	30
4.2.2	Espectros Eletrônicos no uv-vis.....	35
4.3	DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 3	37
4.3.1	Espectros vibracionais no I.V	39
4.3.2	Espectros Eletrônicos no uv-vis.....	44
4.4	DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 4	46
4.4.1	Espectros vibracionais no I.V	48
4.4.2	Espectros eletrônicos no uv-vis	51
4.5	DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 5	54
4.5.1	Espectros vibracionais no I.V	56
4.5.2	Espectros eletrônicos no uv-vis	60
4.6	ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DOS LIGANTES ...	62
4.6.1	Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H RMN)	62
4.6.2	Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (¹³ C RMN)	67
4.7	ESTUDOS CINÉTICOS	72
4.7.1	Efeito da concentração do complexo na oxidação do 3,5-DTBC.....	73
4.7.2	Efeito da concentração do substrato na oxidação do 3,5-DTBC	76
4.7.3	Acompanhada pelo CG	81
5	CONCLUSÕES.....	85
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 OXIDAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

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

Tradicionalmente, uma quantidade estequiométrica do oxidante, como o dióxido de manganês, ácido crômico, dicromato de potássio, ou dióxido de selênio é empregado para estas transformações (HUDLICKY, 1990). A oxidação de substratos orgânicos pelo oxigênio molecular sob condições brandas é de grande interesse industrial e de processos sintéticos do ponto de vista econômico e ambiental. A síntese e pesquisa dos complexos modelos funcionais de metaloenzimas com atividade de catecol oxigenase ou de catecol oxidase é conseqüentemente de grande promessa para o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores (SATCER *et. al.*, 1995).

1.1.1 Oxidação com oxigênio molecular

Oxigênio molecular possui em seu estado fundamental dois elétrons desemparelhados com spins paralelos; seu estado fundamental é um tripleto. Os dois primeiros estados eletrônicos excitados são singletos, formados pelo tanto pelo emparelhamento quanto pela realocação, dos elétrons desemparelhados no orbital antiligante $2p\pi^*$. Os orbita $2p\pi^*$ semi-preenchidos podem acomodar dois elétrons, sendo que, quando acomoda um elétron forma o ânion superóxido e quando acomoda dois elétrons há a formação do íon peróxido (BARTON *et. al.*, 1993).

A oxidação de substratos orgânicos pelo oxigênio molecular sob condições brandas é de grande interesse. Entretanto, a capacidade de oxidação do oxigênio não é suficientemente poderosa quando usado sozinho em temperaturas

moderadas. Isso porque, a reação direta de $^3\text{O}_2$ com moléculas orgânicas (singleto), possui grande energia de ativação, devido à regra de conservação de spin. Assim, a combinação do $^3\text{O}_2$ com metais paramagnéticos, formando complexos Metal-dioxigênio, que podem reagir com moléculas orgânicas a temperaturas moderadas é de grande valor para potencializar esse tipo de reação (BARTON *et. al.* 1993).

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

1.2 CATECOL

Catecóis são substâncias que são utilizadas como matéria-prima para a produção de vários compostos. Eles são usados como reagentes para a fotografia, tingimento de peles, borracha e produção de plásticos (SCHWEIGERT *et. al.*, 2000 e 2001). Eles servem como precursores na indústria de Química-fina e podem ser usados em processos de produção farmacêutica para a produção de drogas anti-hipertensão (ENNIS & GHAZAL, 1992; HARTOG & WOUTERS, 1988; VAN SCHARRENBURG & FRANKENA, 1996). Por exemplo: catecóis que têm um substituinte na posição-3 são de particular interesse; 3-Fluorocatecol é um precursor na síntese de uma vasta gama de produtos farmacêuticos, como catecolaminas adrenérgicas e aminas biogênicas (KIRK e CREVELING, 1984). Para a produção de alguns medicamentos anti-hipertensivos, 3-nitrocatecol é essencial como um bloco de construção (ENNIS & GHAZAL, 1992; KIEBOOM *et. al.*, 2001; VAN SCHARRENBURG & FRANKENA, 1996). Além disso, os catecóis e seus derivados são substâncias químicas importantes na fabricação de aromas sintéticos, tais como vanilina (SHIRAI, 1986).

Na natureza os catecóis aparecem como produtos intermediários na degradação de produtos aromáticos e lignina por microorganismos. Em seres humanos e em outros mamíferos, podem ocorrer como metabólitos na degradação do benzeno ou estrógenos ou como compostos endógenos, como neurotransmissores e seus precursores: dopamina, L-DOPA (L-3,4-Dihidroxifenilalanina), adrenalina e noradrenalina (SCHWEIGERT *et. al.*, 2001). O

catecol é tóxico para a maioria dos sistemas biológicos, mas a causa da sua toxicidade ainda não é bem compreendida, mas o modo de ação é similar desde microorganismos até mamíferos.

A auto-oxidação do catecol não é espontânea em meio biológico, diversas enzimas em plantas, animais e bactérias desenvolveram a capacidade de catalisar a oxidação do catecol a benzoquinona. Deste modo, os químicos buscam novos compostos de coordenação que atuem como catalisadores da oxidação de catecóis a quinonas. Esse tipo de composto pode nos auxiliar a entender melhor como as enzimas funcionam e também desenvolver novos catalisadores com aplicações em escala industrial.

1.2.1 Catecol oxidase

Catecol Oxidase (CO) é uma enzima de cobre do tipo 3. Mas o que isso significa? As enzimas de cobre se dividem em três tipos, devido às suas propriedades espectroscópicas: as do tipo 1, ou enzimas azuis, são enzimas que possuem em seu sítio ativo um átomo de cobre ligado a dois nitrogênios provenientes de resíduos da histidina e a dois enxofres resíduos da cisteína e da metionina (exemplo: plastocianina); as do tipo 2, ou enzimas normais, denominadas assim por apresentarem propriedades espectroscópicas similares aos complexos de coordenação de cobre(II) (exemplo: galactose oxidase); e as do tipo 3, que contém em seu centro ativo dois átomos de cobre rodeados por três átomos de nitrogênio de resíduos da histidina. Outra característica muito importante desse tipo de enzima é a de se ligar a moléculas de oxigênio a temperaturas e pressão ambientes. Esta classe é representada por três proteínas: hemocianina, utilizada no transporte de oxigênio em certos moluscos e artrópodes; tirosinase e catecol oxidase, que efetua oxidação do catecol a sua respectiva quinona, sendo que a tirosinase também tem a capacidade de oxidar o substrato fenólico inicialmente a catecol e então oxidá-lo a quinona (KOVAL *et. al.*, 2006; SELMECZI *et. al.*, 2003). Na figura 1.1 é apresentado o esquema dos três tipos de enzimas discutidos anteriormente.

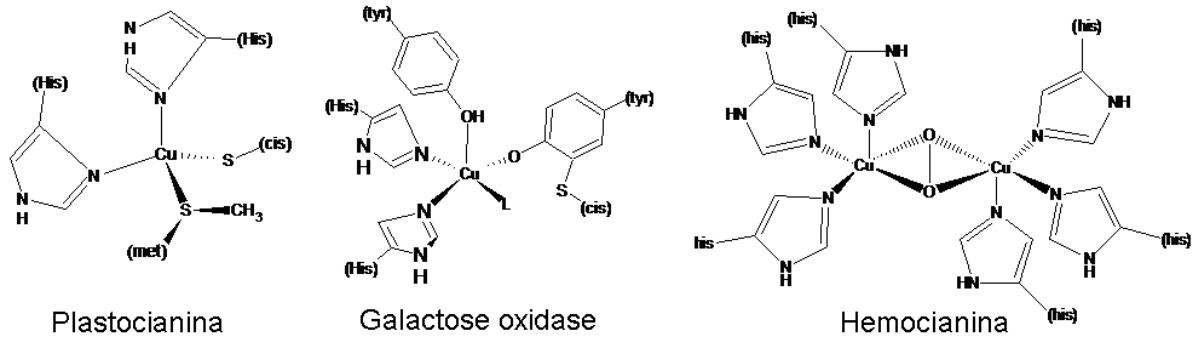


FIGURA 1.1- Esquema de três enzimas de cobre(II)

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

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

1.2.2 Mecanismo da oxidação do catecol

O mecanismo de oxidação da enzima é estudado por diversos grupos de pesquisa. Um dos trabalhos pioneiros a proporem um mecanismo para oxidação de catecóis catalisada por complexos de cobre(II) foi apresentado por Lintvedt e Thuruya em 1978. Nesse trabalho os autores promovem a oxidação do 3,5-DTBC pelo complexo bis-(1-fenil-1,3,5-hexanotriionato)dicobre(II) na presença de oxigênio molecular. Desse estudo eles concluíram que a reação é de segunda ordem em

relação ao cobre(II) e de primeira ordem em relação ao substrato, sugerindo assim a formação de um intermediário ativo dicobre-catecolato (KOVAL *et. al.*, 2006).

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

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

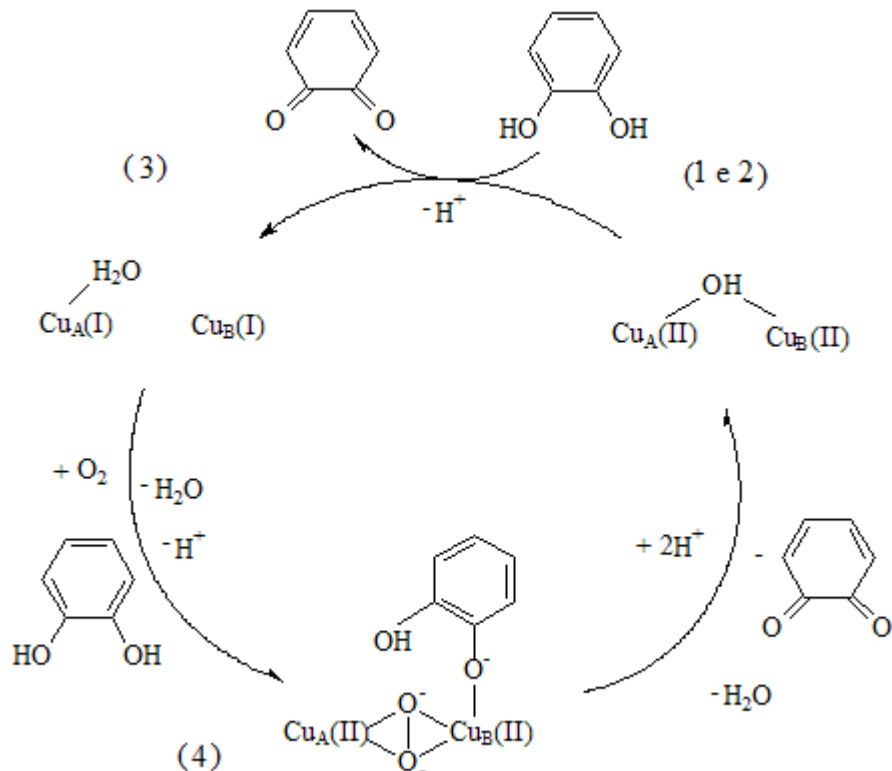


FIGURA 1.2- Mecanismo da oxidação de catecóis pela ibCO (SOLOMON *et. al.* 1996)

1.3 CINÉTICA ENZIMÁTICA

Todos os sistemas vivos requerem uma variedade de reações bioquímicas para se sustentar, e uma grande parte delas necessita de catalisadores como mediadores para uma maior velocidade e especificidade da reação. A maior parte desses mediadores são enzimas, que são biomoléculas notáveis e especializadas que aceleram as velocidades das reações em condições brandas de temperatura e pH (LEHNINGER, 1989).

Devido à complexidade inerente de processos catalíticos enzimáticos, é de fundamental importância estudo cinético das reações catalisadas por enzimas. Adrian Brown (1902) e Victor Henri (1903) propuseram, independentemente, que inicialmente há a formação de um complexo enzima-substrato. Leonor Michaelis e Maud Menten, em 1913, expandiram essa teoria em uma teoria geral da ação enzimática. Nessa teoria, inicialmente a enzima (E) combina-se, rapidamente, com o substrato (S) de forma reversível para formar um complexo enzima-substrato (ES), após determinado tempo. O complexo (ES) se quebra em uma segunda etapa, mais lenta, para produzir a enzima livre e o produto da reação (P), segundo a reação:

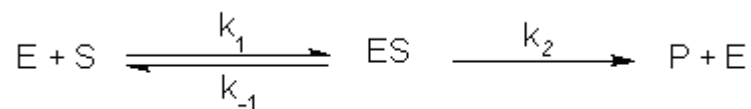


FIGURA 1.3- Esquema de reação enzimática (onde k_1 , k_{-1} e k_2 são as constantes de reação).

Assim, a equação de Michaelis-Menten expressa a velocidade inicial de uma reação catalisada por enzima (V_0) em termos da concentração do substrato [S].

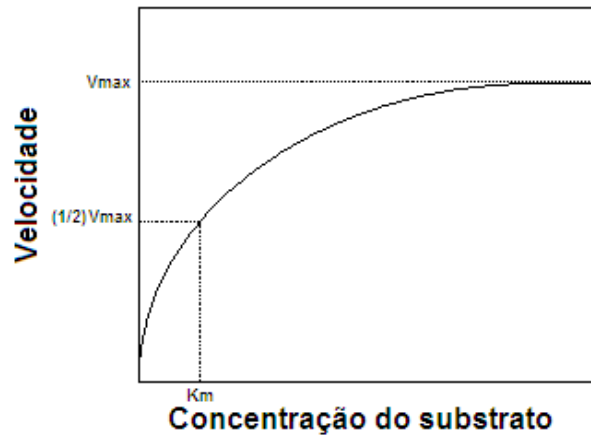


FIGURA 1.4- Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten

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

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

FIGURA 1.5- Equação de Michaelis-Menten

Onde $V_{m\acute{a}x}$ é a velocidade máxima, quando toda a enzima esta presente como ES, e K_m , é a constante de Michaelis-Menten. Essa constante possui um valor distinto para cada substrato que interage com uma mesma enzima. Essa constante representa a concentração do substrato na qual a velocidade da reação catalisada é a metade da velocidade máxima. Ela representa a afinidade do substrato pelo catalisador.

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

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

Que rearranjada se torna:

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

Essa é a chamada de equação de Lineweaver-Burk e que permite se obter um gráfico de equação $1/V_o$ versus $1/[S]$ na forma de uma reta com inclinação K_m/V_{max} e intercepto no eixo $1/V_o$ como $1/V_{max}$ e no eixo $1/[S]$, como $-1/K_m$.

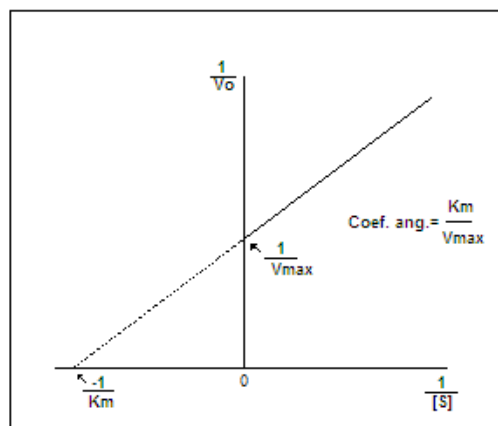


FIGURA 1.6-Gráfico duplo-recíproco de Lineweaver-Burk (LEHNINGER, 1989).

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

1.4 BASES DE SCHIFF

As bases de Schiff são compostos caracterizados pela presença de um grupo imino ($-N=CR-$), e foram apresentadas inicialmente em 1864 pelo alemão Hugo Schiff (HOLM, *et. al.* 1966), sendo que uma das classes mais bem conhecidas das bases de Schiff é do tipo salen, N,N'-etilenobis(salicilidenoamina). Este ligante é simétrico e possui grupo funcional hidroxila na posição *orto* ao grupo imino, podendo

formar, após a metalação, anéis quelatos de cinco ou seis membros, os quais contêm dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio no sítio de coordenação (PAHOR *et. al.*, 1955). As bases de Schiff são obtidas a partir da condensação de uma amina primária com um composto que contenha um grupo carbonila ativo (Figura 1.7). Estes ligantes podem ser modificados escolhendo as aminas apropriadas e os substituintes no anel aromático carbonilado.

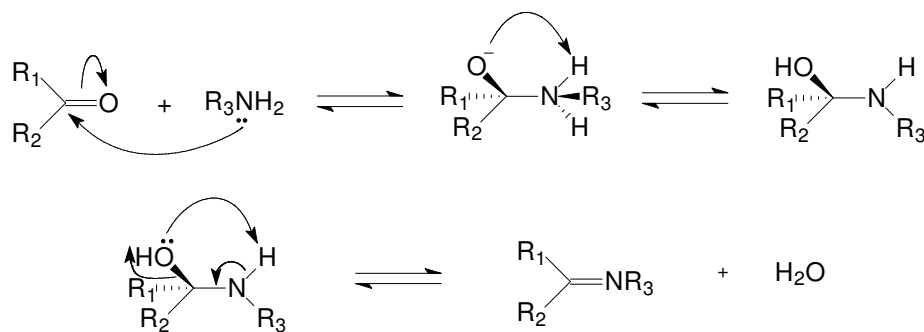


FIGURA 1.7- Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY, *et. al.*, 2000).

Por esses ligantes apresentarem grande versatilidade representam um importante papel na química de coordenação. Podem apresentar-se nas formas mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentada entre outras, além disso, podem dar origem a complexos estáveis mono ou binucleares com a maioria dos metais de transição. Também podem formar complexos com metais em vários estados de oxidação, além de controlar o desempenho dos metais em varias transformações catalíticas (COZZI, 2004).

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

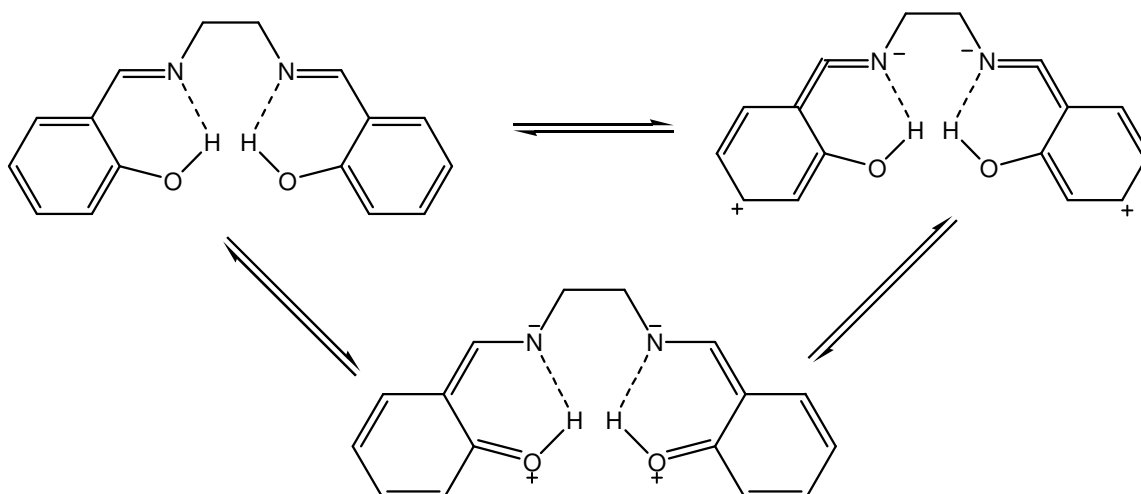


FIGURA 1.8- Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff (UENO & MATELL, 1955 e 1956)

O estudo mais aprofundado destes autores, com a adição de substituintes doadores e retiradores de elétrons, levou-os a concluir que cada substituinte pode estabilizar melhor cada uma das estruturas tautoméricas, e que as vibrações dos grupos OH, CO, e C=N podem deslocar de modo diferente do esperado devido aos efeitos indutivos de cada grupo adicionado.

Estudos mais recentes mostram que salicilaldiminas, com poucas exceções, apresentam-se na forma enol-imina em solução, e que o tautômero dominante depende do tipo de precursor carbonílico utilizado, não dependendo da estereoquímica da molécula. O equilíbrio tautomérico é afetado pelo solvente em que foi realizada a medida, uma vez que solventes polares podem favorecer a forma tautomérica enol-imina (YILDIZ *et. al.*, 1998; NAZIR *et. al.*, 2000; DEMIRELLI *et. al.*, 2006)

1.4.1 Aplicações e complexos

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

concentração “on line” de cobre e chumbo em espectrometria de absorção atômica-injeção em fluxo (DADFARNIA *et. al.*, 2005); Entre outras aplicações.

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

Como foco do nosso estudo estão as aplicações dos complexos com bases de Schiff como catalisadores, sendo que vemos aplicações com essa finalidade em diversas reações. Dentre estas reações podemos citar: (a) a catálise da oxidação de sulfetos pró-quirais à sulfóxidos por alguns complexos quirais de oxovanádio com bases de Schiff (ROMERA, 2007); (b) a epoxidação enantiosseletiva de olefinas utilizando complexos de Mn(salen) (PALUCKI *et. al.*, 1998; KATSUKI 1995); (c) oxidação de álcoois (ADAN *et. al.*, 2000); (d) as reações enantiosseletivas para glicose-manose catalisadas por complexos de níquel(II) (BRUNNER *et. al.*, 1997); (e) adição assimétrica de reagentes organometálicos a aldeídos (BANDINI *et. al.*, 2001).

1.5 COBRE

O cobre é o terceiro metal de transição mais abundante em humanos (ADAN *et. al.*, 2000) após o zinco e o ferro. A importância do cobre como elemento essencial aos seres vivos pode ser avaliada pelo grande número de proteínas e enzimas dependentes desse metal, participando de inúmeros processos biológicos, onde desempenham funções variadas (KOVAL *et. al.*, 2006). O seu papel como cofator em enzimas cruciais está bem estabelecido. Estas enzimas incluem: (a) Citocromo-C oxidase, plastocianina e a azurina (enzimas envolvidas com o transporte de elétrons e respiração) (ADAN *et. al.*, 2000; LONTIE, 1984); (b) metabolismo de oxigênio (hemocianina) (SOLOMON *et. al.*, 1996) e sua redução até água (Citocromo-C oxidase) (SOLOMON, 1996; COLLMAN *et. al.*, 2004); (c) Na

enzima Cu/Zn superóxido dismutase e ceruloplasmina, o cobre tem papel antioxidante, catalisando a dismutação de radicais superóxido (KAIN, 2003); (d) ativação de oxigênio para oxidações de substratos como catecóis e fenóis (tirosinase, catecol oxidase) levando a formação de produtos carbonílicos (aldeídos, quinonas, etc) e peróxido de hidrogênio (KOVAL *et. al.*, 2006); e, (e) Além de oxidação de outros substratos importantes (SyKES, 1999; JAZDZEWSKI, 2000; STUBBE, 1998; KLINMAN, 1996).

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

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

No estado de oxidação 2+, os compostos de cobre são coloridos e paramagnéticos (CHAMBERS & HOLLIDAY, 1975). Nesse estado o cobre possui configuração eletrônica d^9 , e em complexos tetracoordenados pode assumir diferentes configurações, tetraédrica e quadrado-planar, ambas distorcidas pelo efeito Jahn-Teller. Esse fenômeno, predito por H. A. Jahn e Edward Teller em 1937 consiste, portanto, basicamente na distorção estrutural que ocorre quando um íon que deveria ter orbitais degenerados apresenta orbitais não degenerados, servindo apenas para identificar geometrias instáveis e não para prever as geometrias preferenciais (SHRIVER *et. al.*, 1994).

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

1.5.1 Complexos de cobre com Bases de Schiff

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

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

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

1.6 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ATIVIDADE CATECOLASE

Muitos trabalhos reportam a atividade catecolase para uma série de compostos de coordenação. Serão citados alguns trabalhos onde foram obtidas constantes catalíticas razoavelmente boas e que apresentem compostos semelhantes com os do presente trabalho. Trabalhos recentes como o apresentado por Smith e colaboradores reportam atividade catalítica moderada para complexos binucleares de cobre(II) com ligantes binucleantes; um destes complexos apresentou $k_{\text{cat}} 0,25 \text{ s}^{-1}$ na oxidação do substrato 3,5-di-terc-butilcatecol (3,5-DTBC)

(SMITH *et. al.*, 2008). Outro trabalho que também reporta atividade moderada foi apresentado por Wegner e colaboradores, onde eles apresentam um composto que possui k_{cat} $2,75\text{ s}^{-1}$ para esse mesmo substrato (WEGNER *et. al.*, 2003)

Banu e colaboradores reportam o uso de bases de Schiff macrocíclicas com ótimos resultados na oxidação do 3,5-DTBC, os compostos apresentados por eles apresentaram k_{cat} variando de $2,0$ até $6,0\text{ s}^{-1}$. Eles também determinaram que a atividade de seus complexos é influenciada pelo solvente utilizado (BANU *et. al.*, 2009). Na figura 1.9 observamos a estrutura de um dos compostos estudados por Banu.

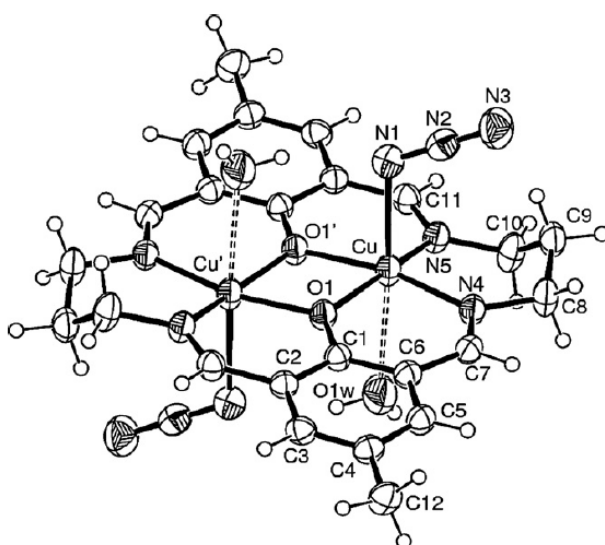


FIGURA 1.9- Exemplo de um dos compostos estudados por Banu (BANU *et. al.*, 2009)

O melhor complexo encontrado na literatura tem k_{cat} $9,0\text{ s}^{-1}$, também descrito por Banu e colaboradores (BANU *et. al.*, 2008). Diante de tudo que foi discutido anteriormente, faz-se interessante um estudo das propriedades dos complexos binucleares de cobre com bases de Schiff na oxidação do 3,5-DTBC.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo:

- Sintetizar ligantes bases de Schiff tetradentadas simétricas derivados de um salicilaldeído substituído e do *cis* ou do *trans*-(±)-1,2-diaminocicloexano na proporção 2:1. Modificar sistematicamente a substituição do anel fenólico utilizando grupos metóxi em diferentes posições.

Substituinte (R)

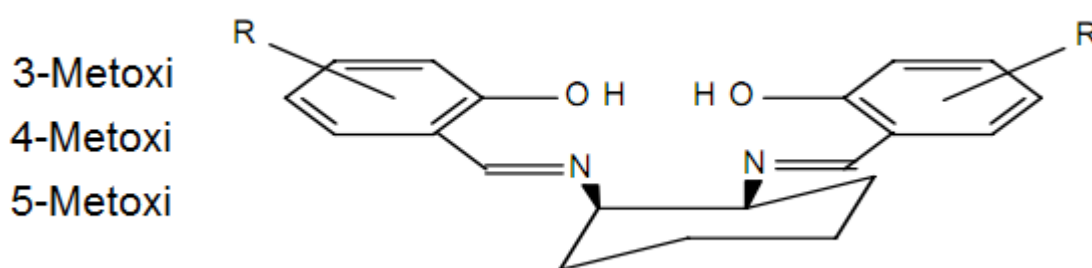


FIGURA 2.1- Estrutura química dos ligantes utilizados neste trabalho.

- Sintetizar, a partir dos ligantes, complexos mononucleares de Cu(II).
- Sintetizar, a partir dos complexos mononucleares, complexos binucleares de Cu(II).
- Caracterizar ligantes e complexos pelas técnicas:
Espectroscopia no infravermelho; Espectroscopia no Ultravioleta-visível;
Ponto de fusão; Condutividade; Solubilidade; Análise elementar; ^1H RMN – ^{13}C RMN;
- Estudar a atividade catalítica dos complexos sintetizados frente à oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol a 3,5-di-*terc*-butilbenzoquinona.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS LIGANTES *TRANS*

Todos os ligantes foram sintetizados pelo mesmo procedimento experimental, havendo modificações apenas nos salicilaldeídos e pontes utilizadas (CAVALHEIRO *et. al*, 2001).

Em 30 mL de etanol foram dissolvidos (20 mmol) de salicilaldeído, em seguida gotejou-se (10 mmol) de *trans*-1,2-diaminociclohexano. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo por 2 horas. Decorrido às 2 horas evaporou-se o solvente e lavou-se o precipitado formado com etanol gelado e água. Após o produto foi levado para o dessecador. Após seco o produto foi devidamente caracterizado. Na figura 3.1 observa o esquema dos ligantes sintetizados.

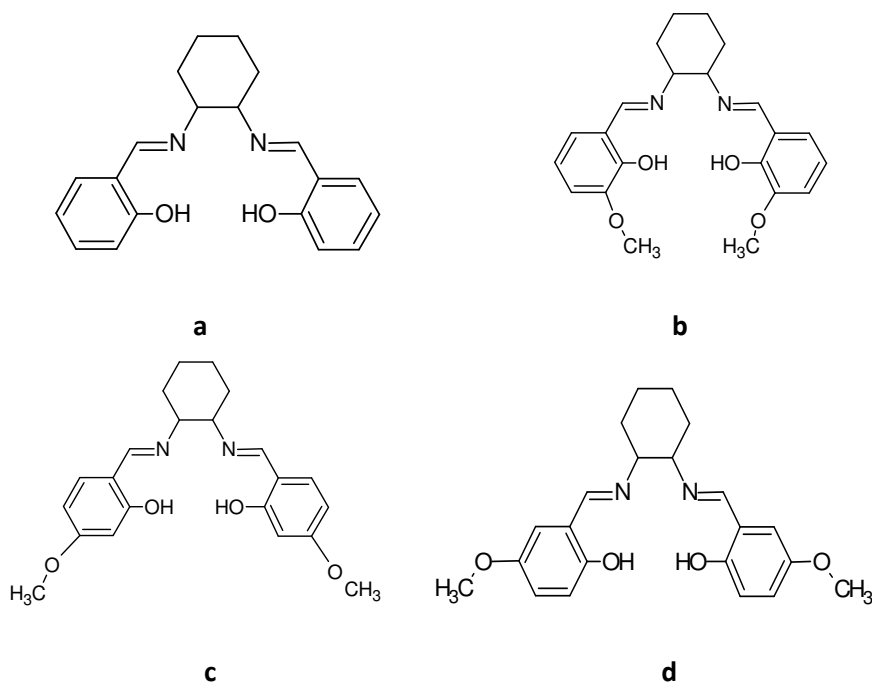


FIGURA 3.1- Estruturas propostas para os ligantes bases de Schiff: (a) salcn; (b) 3-MeOsalcn; (c) 4-MeOsalcn; (d) 5-MeOsalcn.

3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES *CIS*

Em um béquer contendo 40 mL de etanol aquecido foi adicionado 10mmol de sulfato de *cis*-1,2-diaminocicloexano (sintetizado e devidamente caracterizado anteriormente por ROMERA, 2007) e 20 mmol de acetato de sódio. Deixou-se a mistura em agitação e refluxo por 10 minutos, decorrido esse tempo adicionou-se 20 mmol de salicilaldeído. A mistura final ficou sob agitação e refluxo por mais 2 horas. Evaporou-se o solvente da mistura e o precipitado foi lavado com água. Após, o produto foi levado para o dessecador. As estruturas dos ligantes *cis*

são similares àquelas dos ligantes trans, mudando apenas a configuração. O ligante *c*-4-MeOsalcn não foi isolado. O complexo derivado desse ligante foi sintetizado *in situ*.

3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES

Os complexos mononucleares foram sintetizados de modo descrito na literatura (CAVALHEIRO *et. al.*, 2001).

5 mmol do ligante foi dissolvido em 40 mL de etanol, essa solução foi posta em agitação e refluxo. Adicionou-se, gotejando, à solução de ligante uma solução de acetato de cobre(II) contendo 5 mmol em 5 mL de água. A solução que inicialmente estava amarelada mudou de coloração com a adição do metal. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 4 horas. Decorrido as 4 horas deixou-se a mistura esfriar até a temperatura ambiente naturalmente e depois foi deixada na temperatura de aproximadamente 0° C por 24 horas. Filtrou-se o precipitado formado que foi lavado com etanol gelado e água. Após o produto foi levado para o dessecador. Na figura 3.2 observamos o esquema da obtenção do complexo mononuclear.

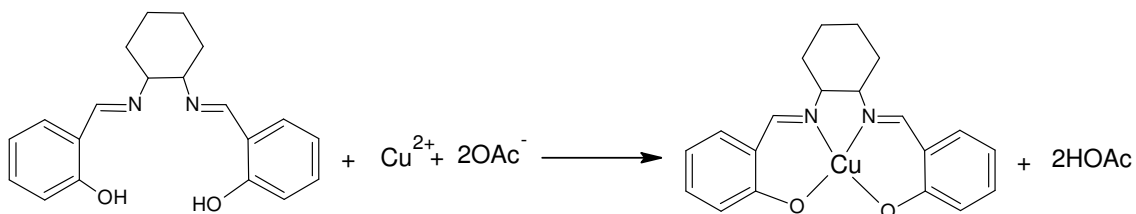


FIGURA 3.2- Esquema reacional para obtenção do complexo mononuclear

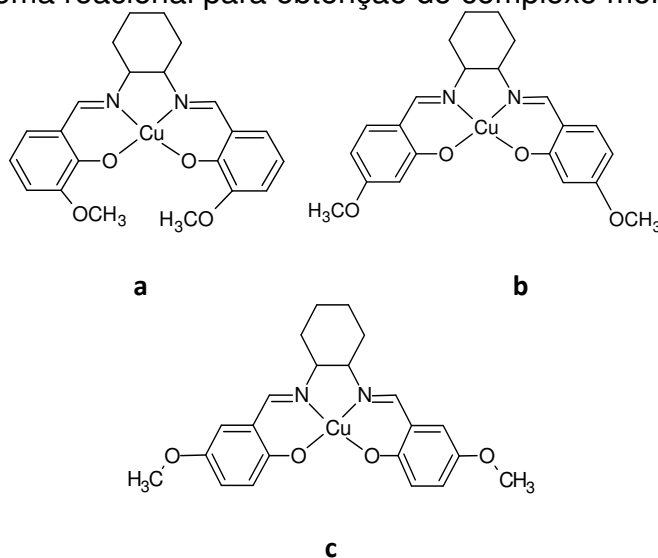


FIGURA 3.3- Estruturas propostas dos complexos mononucleares: (a) [Cu(3-MeOsalcn)]; [Cu(4-MeOsalcn)]; [Cu(5-MeOsalcn)].

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS BINUCLEARES

Os complexos binucleares foram sintetizados de maneira descrita na literatura (GRUBER *et. al.*, 1968).

2,5 mmol do complexo monometálico foi dissolvido em 100 mL de clorofórmio, a essa solução foi adicionado, gotejando e com agitação, uma solução de 2,5 mmol cloreto de cobre(II) em 5 mL de etanol. A mistura ficou sob agitação por 4 horas. O produto formado foi filtrado, lavado com clorofórmio e levado para o dessecador. Na figura 3.4 observa-se o esquema de obtenção do complexo binuclear.

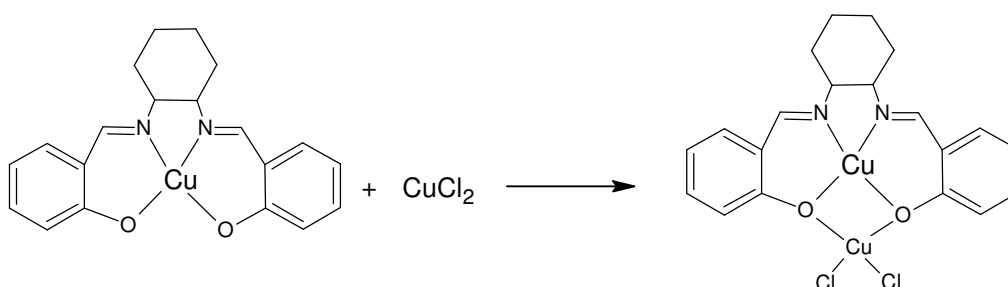


FIGURA 3.4- Esquema reacional para obtenção do complexo binuclear.

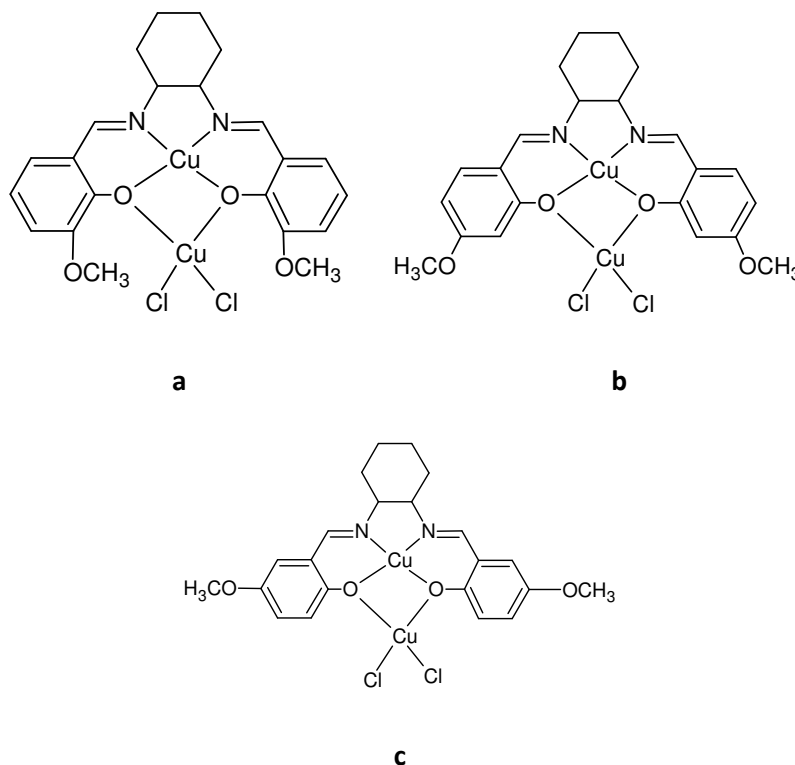


FIGURA 3.5- Estruturas propostas dos complexos binucleares: (a) $[\text{Cu}(\text{Cu}(3\text{-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$; (b) $[\text{Cu}(\text{Cu}(4\text{-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$; (c) $[\text{Cu}(\text{Cu}(5\text{-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$.

3.5 ESTUDOS CINÉTICOS

Os estudos cinéticos foram realizados em duas etapas. A primeira foi realizada em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC (Duplo feixe) acoplado a um banho termostatizado, acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*terc*-Butilcatecol em 400 nm. A segunda foi realizada em um frasco reacional e acompanhada através de um cromatógrafo gasoso SHIMADZU CG-2010, equipado com detector FID e uma coluna capilar J&W DB-5 (29 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) usando hidrogênio como gás de arraste, pelo aparecimento do pico da 3,5-di-*terc*-Butil-1,2-benzoquinona e desaparecimento do pico do 3,5-di-*terc*-Butilcatecol.

3.5.1 Teste da atividade oxidativa do Metanol oxigenado

Preparou-se 10mL de uma solução (10^{-2} mol L⁻¹) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e oxigenou-a durante 5 minutos através do borbulhamento de oxigênio. Retirou-se uma alíquota de 2 mL que foi colocada em uma cubeta no espectrofotômetro. Mediu-se então as absorvâncias a cada 20 segundos durante 360 min, em 400 nm.

3.5.2 Testes efeito da concentração do complexo

Da mesma maneira, preparou-se 10 mL de uma solução (10^{-3} mol L⁻¹) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e oxigenou-a durante 5 min. Em seguida, em uma das celas adicionou-se 2 mL da solução preparada anteriormente do 3,5-di-*terc*-butilcatecol e mais 5 μ L de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L⁻¹). Mediu-se então as absorvâncias a cada 20 s durante 360 minutos, a 400 nm.

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

3.5.3 Testes efeito da concentração do substrato

Neste sub-item preparou-se soluções nas concentrações 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹ do 3,5-di-*terc*-butilcateco, as quais foram oxigenadas durante 5 minutos. Posteriormente se fez adições de 20 μ L de uma solução (10^{-3} mol L⁻¹), do

complexo, em 2,0 mL de solução preparada anteriormente. Mediu-se então as absorvâncias a cada 20 s durante 360 minutos, a 400 nm.

3.5.4 Medida da velocidade inicial da reação

A determinação das velocidades foi realizada utilizando as mesmas metodologias descritas anteriormente, mudando apenas o tempo de monitoramento e o tempo entre as medidas de absorvância, os quais passaram a ser 2 minutos (tempo total) e de um em um segundo (tempo entre as leituras de absorvância). As velocidades iniciais foram obtidas diretamente do gráfico da concentração do produto versus o tempo.

3.5.5 Cinética acompanhada pelo CG

Inicialmente foi realizada a reação sem catalisador. A reação foi realizada em um frasco reacional a 25° C pela mistura de 0,0022 g (1,0 mmol) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol em 10 mL de metanol saturado com oxigênio molecular, fez-se o monitoramento da reação por injeções a cada 30 minutos nas primeiras duas horas, injeções de uma em uma hora da terceira até a quinta hora e uma injeção transcorrido 24 horas do início da reação.

Os testes com a presença do catalisador foram realizados da mesma maneira descrita anteriormente, exceto pelo fato de adicionarmos 100 µL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do catalisador em estudo no frasco reacional. A razão substrato/catalisador no início da reação é 100:1.

A formação do produto de oxidação foi calculada a partir da área do pico da 3,5-di-*terc*-Butil-1,2-benzoquinona no cromatograma.

3.6 INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES

3.6.1 Teste da solubilidade

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

3.6.2 Medidas de ponto de fusão

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

3.6.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FTIR MB 102 do Departamento de Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 300 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, seguindo a proporção 1:100 amostra:KBr. O sal foi mantido em estufa a 120 °C e triturado antes de ser utilizado.

3.6.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC (Duplo feixe) acoplado a um computador. Os compostos foram preparados em soluções de DMSO e metanol, dependendo da solubilidade, com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1,0 cm na faixa de 260 a 1100 nm, quando foi utilizado DMSO como solvente e na faixa de 200-1100 nm quando utilizado metanol.

3.6.5 Medidas de Condutâncias

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

3.6.6 Espectros de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4T do Departamento de Química da UFSCar e utilizando como solvente CDCl_3 e TMS como referência interna.

3.6.7 Análises elementares

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

3.6.8 Cromatografia em fase gasosa

O cromatográfico utilizado para identificação foi o CG-2010-SUMADZU.

Deteção: FID

Coluna capilar DB-5 de polaridade intermediária 30 m x 0,25 mm ID;

$d_1=0,25 \mu\text{m}$

Temperatura inicial coluna: 50 °C

Temperatura final da coluna: 240 °C

Temperatura do detector 250 °C

Temperatura do injetor: 250 °C

Gás de arraste: Hidrogênio

Volume de injeção da amostra: 1 μL

Rampa aquecimento: 50-240 °C (10 °C/min)

240 °C (3 min)

Os cromatogramas foram registrados por um computador acoplado ao cromatógrafo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DADOS GERAIS

Todos os compostos foram sintetizados com mais de 60% de rendimento. Foram devidamente caracterizados utilizando algumas técnicas como absorção no infravermelho, ultravioleta-visível, RMN, e a atividade catalítica sob a oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol foi testada para alguns dos complexos.

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

Os espectros vibracionais de compostos semelhantes serão discutidos nessa seção. As atribuições das bandas para nossos compostos foram realizadas de forma comparativa com estes compostos descritos na literatura. Podemos constatar que os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho na região compreendida entre 4000 e 300 cm^{-1} , apresentam varias bandas (ARANHA *et. al.*, 2007). Nos ligantes do tipo base de Schiff, espera-se a presença de uma banda forte na região de 3800–3300 cm^{-1} , correspondente ao estiramento O-H por possuir em sua estrutura o grupo hidroxila (OH) ligado a um anel benzênico. Quando observamos os espectros de infravermelho para estes compostos observamos a ausência dessa banda nessa região, isso é causado pelo deslocamento dessa banda para região de menor energia, 2554-2603 cm^{-1} , devido à possibilidade de ocorrência de uma ligação de hidrogênio causado pela interação $\text{OH} \cdots \text{N}=\text{C}$; essa interação causa o enfraquecimento da ligação OH que pode chegar até o desaparecimento (UENO, 1956; ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Porém analisando os espectros dos ligantes, observa-se a ausência desta banda, exceto para o ligante *cis*-3-metoxi-(salcn) onde é encontrada esta banda em 3447 cm^{-1} .

Nos complexos espera-se a ausência das bandas referentes ao estiramento do OH ligado ao anel benzênico, uma vez que após o processo de coordenação esse hidrogênio é abstraído pelos íons acetato e o oxigênio se liga com o centro metálico. Entretanto, em alguns espectros dos complexos ainda observa-se a existência das bandas referentes aos estiramentos do grupo OH, na região de 3650–3450 cm^{-1} , mas, essas bandas se referem à água coordenada, sendo que alguns compostos podem apresentar duas bandas nessa região, uma estreita e uma

alargada, correspondentes às vibrações do grupo hidroxila em ligações de hidrogênio intermolecular (SILVERSTEIN *et. al.*, 1979).

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

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

Em ligantes similares, a frequência do estiramento da ligação C=N, ocorre na região de 1630 cm^{-1} , quando não coordenado. Após a coordenação este estiramento é observado na região de 1625 cm^{-1} , sendo que esse deslocamento se deve à diminuição da ordem da ligação C=N, causado pela coordenação do centro metálico com o nitrogênio do grupo imina (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; FELÍCIO *et. al.*, 1999 e 2001; TEYSSIE & CHARETTE, 1964). Outro fato importante a ser destacado é que a banda correspondente à vibração da ligação C=N para alguns complexos aparece na forma de dubletes, ou com um ombro, os quais são atribuídos às deformações assimétricas e simétricas da ligação C=N (SAHU *et. al.*, 1990), podendo ser também devido ao acoplamento com as vibrações das ligações C-H_{im} (DZIMBOWSKA, 2005). As vibrações da ligação C=C, quando em compostos de anéis aromáticos conjugados com dupla ligação ocorrem na região 1500-1600, na forma de três bandas característica desse tipo de composto (TEYSSIE & CHARETTE, 1964).

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

O estiramento da ligação C-O em compostos semelhantes aparece na região de 1280 cm^{-1} , para ligantes, e na região de 1320 cm^{-1} para os complexos mononucleares de cobre (II) (CAVALHEIRO *et. al.*, 2001). Outros trabalhos também reportam o aparecimento dessas bandas na região 1280-1300 cm^{-1} para ligantes, e em 1290-1330 cm^{-1} , para complexos (FELÍCIO *et. al.*, 1999; MIDÕES *et. al.*, 2007; ARANHA *et. al.*, 2007; ZAMIAN & DOCKAL, 1996).

Na região do espectro entre 350-700 cm^{-1} podemos observar estiramentos referentes às ligações Metal-ligante. Na literatura encontramos, para a ligação Cu-N, valores entre 520-530 cm^{-1} , 375-385 cm^{-1} (FELÍCIO *et. al.*, 1999), 421-320 cm^{-1} (LEVER & MANTOVANI, 1971), 610-625 cm^{-1} (BEHERA & PRADHAN, 1989), 455-428 cm^{-1} (DEMIRELLI *et. al.*, 2006), e para a ligação Cu-O foram encontradas as regiões de 450-485 cm^{-1} (FELÍCIO *et. al.*, 1999), 440-455 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1986), 395-491 cm^{-1} (PUSZKO *et. al.*, 2007), estas bandas geralmente são fracas e podem ser sobrepostas por outras bandas.

Na última região do espectro entre 325-344 cm^{-1} NIZHNIK e colaboradores observam-se evidências dos estiramentos Cu-Cl terminais (NIZHNIK *et. al.*, 2008), e PUSZKO e colaboradores observaram essas bandas em 299-339 cm^{-1} . Para os complexos binucleares, nesse trabalho, essas bandas foram observadas na região de 330-300 cm^{-1} .

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

As atribuições tentativas foram feitas de maneira comparativa com dados descritos na literatura para compostos semelhantes. Os espectros eletrônicos dos ligantes e dos complexos mono e binucleares foram obtidos em solução de DMSO e metanol, registrados na região de 270-1100 nm e 250-1100 nm, respectivamente. Os espectros em solução de DMSO apresentaram melhor resolução e por isso serão os apresentados nesse trabalho.

Ligantes do tipo salen apresentam um anel benzênico, o qual apresenta três bandas características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=C (ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Estes ligantes também apresentam um grupo OH ligado ao anel, esse grupo é chamado auxocrômico, e possui um par de elétrons livres e o compartilha com o sistema eletrônico π do anel, facilitando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, causando deslocamento do comprimento e na intensidade da absorção (PAVIA *et. al.*, 2010). Devido à coordenação nos complexos, essas bandas sofrem deslocamentos para regiões de menor energia.

Outro grupo que também se encontra ligado ao anel aromático é o C=N-, esse grupo não possui absorção no ultravioleta próximo, a menos que esteja em conjugação. Nas bases de Schiff esse grupo apresenta uma transição em 320-

410 nm (SZLYK *et. al.*, 2002), 317-370 nm (ARANHA *et. al.*, 2007; SIGNORINI *et. al.*, 1996; ZOLEZZI *et. al.*, 1999)

Bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, não puderam ser observadas, pois aparecem em comprimentos de ondas menores que 180 nm e como utilizamos o DMSO como solvente, foram observadas apenas as bandas acima de 270 nm devido ao limite de detecção desse solvente (KATO *et. al.*, 1964).

As bandas referentes à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N) foram observadas apenas nos ligantes em uma região entre 380 e 435nm, esse tipo de transição é geralmente de baixa absorvidade e é observada nos espectros eletrônicos de compostos que contém elétrons não ligantes em átomos de nitrogênio, oxigênio, halogênio ou enxofre. As transições para orbitais antiligantes π^* estão associadas somente a centros insaturados nas moléculas. Requerem energias menores e aparecem em comprimentos de onda maiores (DYER, 1969). Essas transições foram observadas por FELÍCIO *et. al.* 1999, na região de 385-420 nm. Devido à coordenação do centro metálico (Cu(II)) com o par de elétrons do N do grupo imina essa banda não pode ser observada nos complexos.

Bandas $d-d$ foram observadas nos complexos na região entre 550 e 950 nm. Observou-se apenas uma banda $d-d$ para cada complexo mononuclear e duas para os complexos Bi, o que é esperado para centros metálicos d^9 , como é o caso do Cu(II), onde cada centro metálico em um mesmo ambiente químico, possui apenas uma absorção. Nessa configuração não há diferença de campo fraco e forte, e temos somente uma transição permitida, sendo que a energia associada ao $\lambda_{\text{máx}}$ corresponderá aproximadamente ao Δ_o , devido à distorção de Jahn-Teller que ocorre em complexos com essa configuração eletrônica (SHRIVER *et. al.*, 1994). A energia de transição eletrônica é diretamente influenciada pela geometria apresentada pelo centro metálico; complexos tetraédricos possuem menor energia do que compostos planares. Nos complexos monometálicos o aumento da cadeia central, aumenta o caráter tetraédrico, e diminui a energia de transição do centro metálico. Quando mantêm inalterada a cadeia e adiciona-se um novo centro metálico, esse novo centro causa uma maior planaridade no primeiro centro, e um conseqüente aumento da energia de transição. A transição eletrônica do segundo cobre é observada na região de 854-1075 nm (GRUBER *et. al.*, 1968).

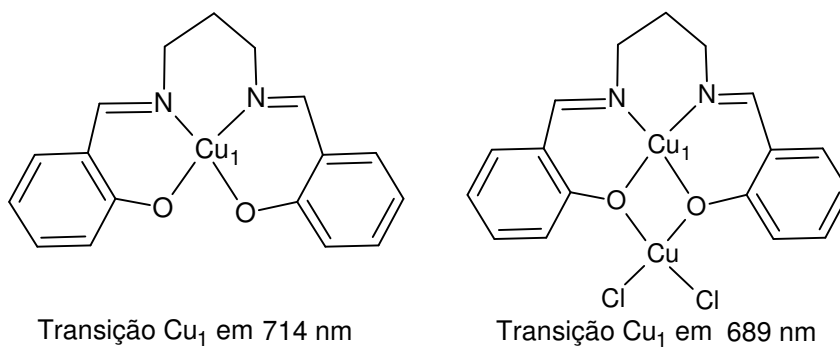


FIGURA 4.1- Complexo mononuclear e binuclear com seus respectivos comprimentos de onda de transição (GRUBER *et. al.*, 1968).

4.2 DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SEM SUBSTITUINTES

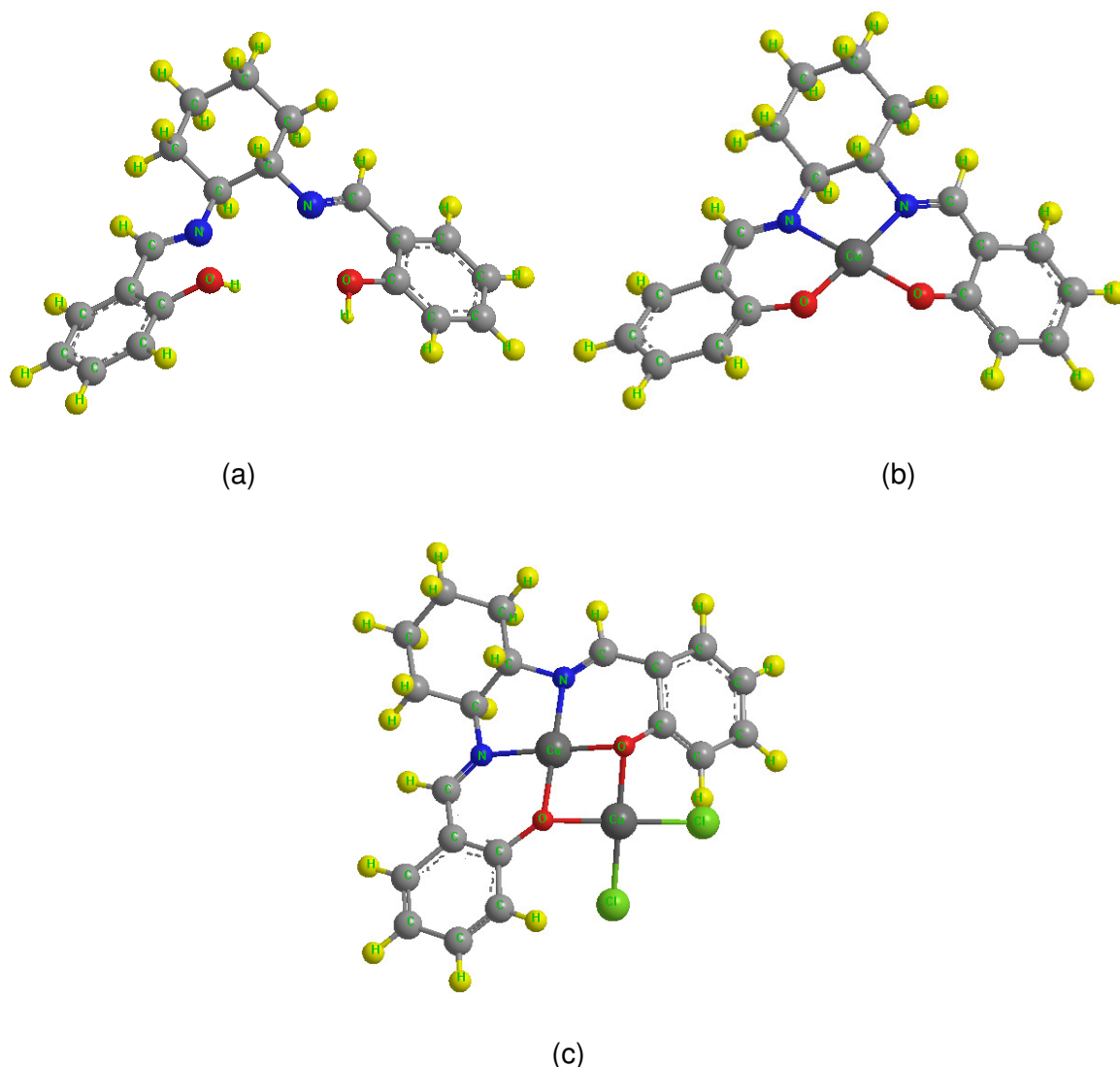


FIGURA 4.2- Visão esquemática dos compostos sem substituinte: (a) Ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear

O ligante *t*-salcn foi obtido sem muita dificuldade, com rendimento consideravelmente alto. Já a síntese do composto *c*-salcn, apresentou alguma dificuldade, já que a reação é mais lenta e há a formação de um subproduto na reação (Na_2SO_4). Para esse ligante, reduziu-se o volume da mistura reacional e extraiu o ligante formado com clorofórmio. Deixou-se evaporar o clorofórmio e obteve-se o ligante precipitado. Esses ligantes apresentam coloração amarelada e pontos de fusão bem definidos. Embora os dois ligantes apresentarem mesmo peso molecular, seus pontos de fusão são diferentes, o que pode ser explicado pelo

diferente empacotamento das moléculas no sistema cristalino, diferença ocasionada devido a fatores estereoquímicos relacionados a diferentes geometrias.

As sínteses dos complexos mononucleares e os binucleares apresentaram bons rendimentos. Não foi observado ponto de fusão para estes compostos e sim decomposição. Estes compostos possuem coloração Roxa e Vermelha, para os mononucleares e binucleares respectivamente. As medidas de análise elementar mostram que a formulação obtida é condizente com a esperada. A tabela 4.1 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão e análise elementar dos ligantes e seus respectivos complexos.

TABELA 4.1-Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os ligantes e complexos sem substituinte.

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	Ponto de Fusão (°C)	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
<i>t</i> -Salcn	322,41	Amarelo	115-116	83	74,51	6,88	8,69
$C_{20}H_{22}N_2O_2$					(74,18)	(6,61)	(8,69)
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	383,95	Roxo	>300 d	78	62,57	5,25	7,30
$CuC_{16}H_{14}N_2O_2$					(62,03)	(5,11)	(7,22)
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	518,39	Vermelho	>280 d	87	46,34	3,89	5,40
$Cu_2C_{20}H_{20}N_2O_2Cl_2$					(46,05)	(3,83)	(5,63)
<i>c</i> -Salcn	322,41	Amarelo	140-141	83	74,51	6,88	8,69
$C_{20}H_{22}N_2O_2$					(73,12)	(7,06)	(8,57)
[Cu(<i>c</i> -salcn)]	383,95	Roxo	>270 d	78	62,57	5,25	7,30
$CuC_{16}H_{14}N_2O_2$					(61,94)	(5,38)	(7,42)
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	518,39	Vermelho	>280 d	65	46,34	3,89	5,40
$Cu_2C_{20}H_{20}N_2O_2Cl_2$					(41,42)	(3,74)	(5,28)

Os resultados dos testes de solubilidade são mostrados na tabela 4.3. Os compostos apresentam solubilidades bastante variadas devido às diferentes polaridades das moléculas. Podemos observar que os ligantes são insolúveis em água e solúveis nos outros solventes utilizados. Observamos também, que para os complexos a solubilidade em solventes mais apolares diminui. Esse fato que é mais evidenciado quando observamos os complexos binucleares, por exemplo, os complexos mononucleares são solúveis em clorofórmio, após a complexação do segundo cobre os complexos se tornam insolúveis nesse solvente. Todos os complexos são insolúveis em água e solúveis em DMSO.

TABELA 4.2- Dados de solubilidade dos compostos *cis* e *trans* tetradentados simétricos sem substituinte.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
<i>t</i> -Salcn	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	I	PS	S	S	S	S	S	S
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	I	PS	PS	PS	I	S	PS	I
<i>c</i> -Salcn	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>c</i> -salcn)]	I	S	S	S	I	S	S	S
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	I	S	S	S	I	S	S	I

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

Os valores encontrados para as medidas de condutividades dos ligantes e dos complexos são apresentados na tabela 4.4. As medidas de condutividade foram obtidas para soluções dos compostos de concentração aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura de 25°C e em dois solventes, uma vez que todos os compostos são solúveis em DMSO, podendo assim comparar toda a série e em metanol, uma vez que os testes catalíticos foram realizados em metanol. Os dados apresentados nos mostram que as condutividades dos ligantes e complexos mononucleares estão dentro da faixa do solvente puro, portanto são neutros em solução. Os complexos binucleares apresentam condutividade entre 22-25 $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para DMSO e de 66-75 $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para o metanol, apresentando assim caráter de eletrólito 1:1 (GEARY, 1971); essa característica se deve a labilidade do íon cloreto ligado ao segundo cobre da molécula.

TABELA 4.3-Conduktividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e metanol a temperatura de 25°C

Composto	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Condutividade metanol ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
<i>t</i> -Salcn	1,47	-
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	2,80	2,42
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	25,11	66,53
<i>c</i> -Salcn	0,84	-
[Cu(<i>c</i> -salcn)]	0,93	2,37
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	22,13	75,52

4.2.1 Espectros vibracionais no I.V

Os espectros no infravermelho para a série sem substituinte *trans* e *cis* foram interpretados com base em estudos de compostos semelhantes disponíveis na literatura (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002), a discussão dos dados obtidos para

esses compostos foi realizada conjuntamente uma vez que apresentam espectros muito similares. Nas figuras 4.3 e 4.4 e nas tabelas 4.5 e 4.6 exibidas abaixo podem ser vistos os espectros ampliados bem como as atribuições dos principais picos observados para os ligantes e seus respectivos complexos. Observamos que os espectros exibem várias bandas na região de 300-4000 cm^{-1} . Uma discussão geral das bandas no infravermelho apresentadas para este tipo de composto já foi apresentada anteriormente. Nesse item mostraremos através da comparação dos espectros dos ligantes e dos complexos algumas mudanças notáveis que podem ser encaradas como evidências da formação dos complexos.

Após o processo de complexação observamos que no complexo monometálico há o desaparecimento da banda alargada referente à ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o nitrogênio imínico na região de 2600 cm^{-1} . As bandas referentes à deformação axial da ligação C-O em 1280 cm^{-1} , desloca-se para uma região de maior frequência nos complexos mononucleares (1328 cm^{-1}) e para uma região de menor frequência nos complexos binucleares (1307 e 1282 cm^{-1}), sendo que nos complexos binucleares observamos duas bandas referentes a essa ligação, que foram atribuídas à deformação assimétrica e a simétrica. Para as bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=N em 1628 cm^{-1} , não foi observado grandes deslocamentos, mas podemos notar que houve um leve deslocamento da banda referente ao estiramento simétrico para menores números de onda.

Observamos também após a formação dos complexos o aparecimento de bandas, na região de 600-400 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O. Sendo que para os complexos mononucleares aparecem duas bandas referente à ligação Cu-N (609 e 562 cm^{-1}), e para os complexos binucleares essas bandas sofrem desdobramento, provavelmente pelo novo arranjo estrutural causado pela adição de um novo centro metálico (615, 607 e 566,554 cm^{-1}). Também observou-se um pequeno aumento da frequência de estiramento da ligação Cu-O após a coordenação do segundo centro metálico, assim como, o aparecimento de uma banda referente ao estiramento da ligação Cu-Cl na região próxima de 300 cm^{-1}

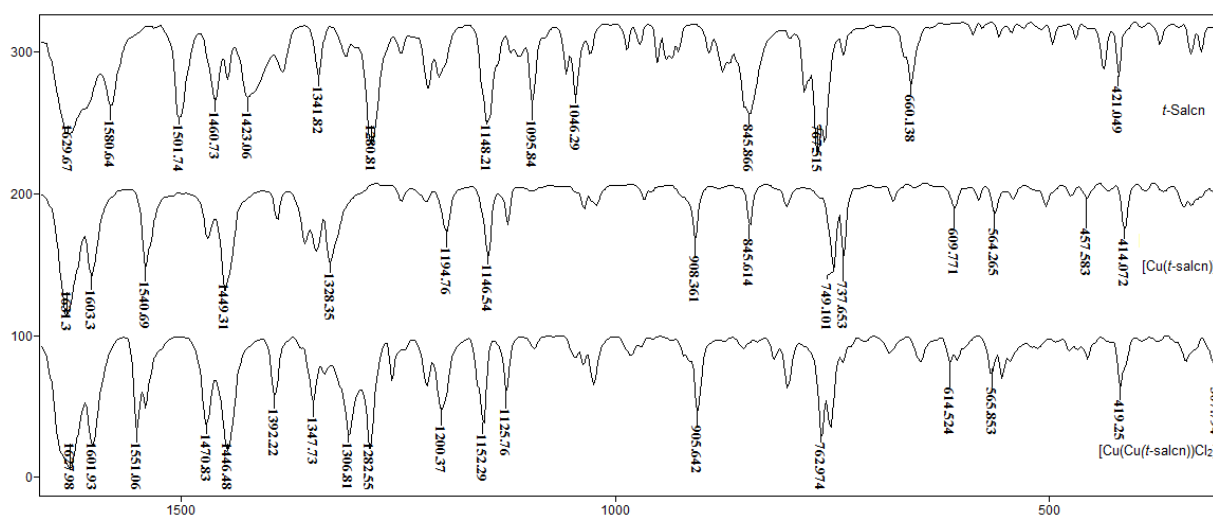


FIGURA 4.3- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante *t*-salcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

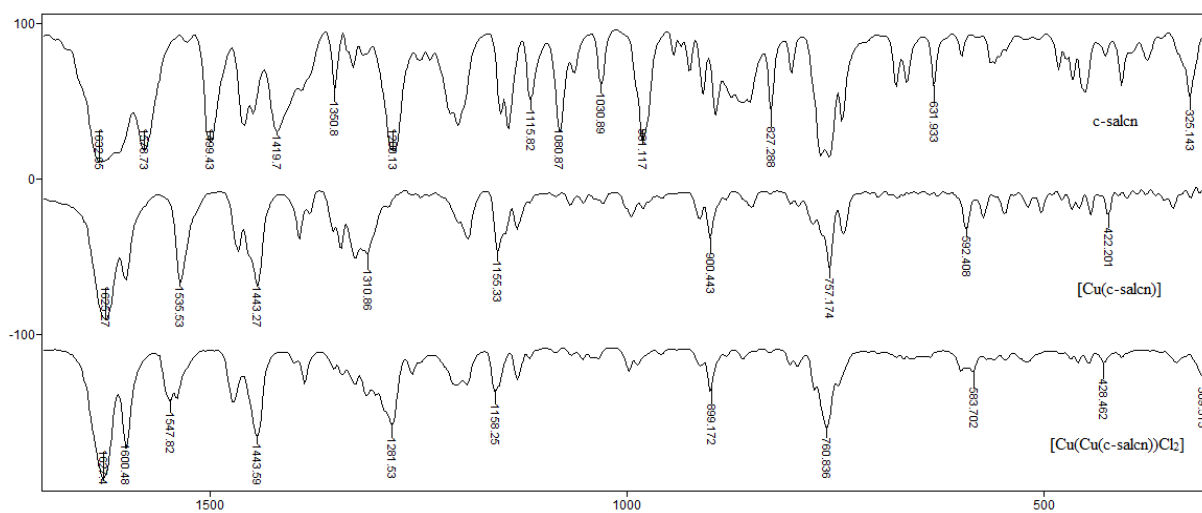


FIGURA 4.4- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante *c*-salcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

TABELA 4.4- Atribuições tentativas dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002).

<i>t</i> -Salcn	[Cu(<i>t</i> -salcn)]	[Cu ₂ (<i>t</i> -salcn)Cl ₂]	Atribuição
	3433s	3446m	$\nu(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$
3049f		3055mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3013f	3023f	3019mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}=\text{CH-}}$
2939mf	2931s	2930s	
2921mf			$\nu(\text{CH})_{\text{al}}$
2846mf	2855m	2856m	
2662ma			$\nu\text{OH}^{\cdots}\text{N}$
1628mF	1630mF	1627s	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$
1610m	1603m	1601ms	$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$
1580m	1541m	1552m	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1501mF		1540m	
1460m	1470m	1471m	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
1446mf	1449ms	1446m	
1423mf			$\delta\text{O-H}$
1383mf	1389f	1392mf	$\nu\text{C-N}$
1341mf	1356mf	1348mf	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
1310mf	1344mf		
1280mF	1328mf	1307m	νCO
		1282m	
1246mf	1247f	1257mf	
1215mf	1219f	1216mf	
1202mf	1195mf	1199m	$\nu(\text{N-C}), \nu(\text{C-C})$
1148m	1148m	1152m	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
1120f	1124m	1126mf	
1056mf	1095f	1046f	
1046m	1036f	1036f	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
1029mf	1022f	1024mf	$\nu(\text{CC})_{\text{al}}$
951mf		921f	
941mf	908mf	906mf	
876m		853f	$\delta(\text{CH}_2)$
845m	845mf	817f	
799f	803mf	802mf	$\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$
767mF	749m	763m	$\nu\delta_{\text{ar}}\text{CC}$
759mF	738m	754m	$\rho(\text{CH}_2)$
660m	680mf	684f	$\gamma(\text{C-C})$
	665f	648f	
	609mf	615f	$\nu_{\text{as}}\text{Cu-N}$
		607f	
588f	583f		$\gamma(\text{C-C})$
	562f	566mf	$\nu_{\text{s}}\text{Cu-N}$
		554mf	
544f	541f	545f	$\gamma(\text{C-H})$
510f	505f	514f	
496f			$\tau(\text{C-C})$
	459f	459f	$\nu\text{Cu-O}$
438mf			$\tau(\text{C-C})$
421mf	399f	395f	
	414mf	418mf	$\nu\text{Cu-O}$
		307f	$\nu\text{Cu-Cl}$

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca; ma= média alargada

TABELA 4.5- Atribuições tentativas dos picos observados para os compostos na região do infravermelho comparando valores com os encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002).

c-salcn	[Cu(c-salcn)]	[Cu ₂ (c-salcn)Cl ₂]	Atribuição
	3436mf		v(O-H) H ₂ O
3064f	3078f	3046	v(CH) _{ar}
3049f	3043f		
3008f	3020f	3022	v(C-H) _{im} =CH-
2932mf	2935f	2995f	
2867mf	2890f	2927mf	v(CH ₂) _{al}
2857mf	2858f	2859	
2637ma			vOH...N
1632mF	1625F	1627F	v _{as} C=N
	1601mF	1600mF	v _s C=N
1578m	1535mF	1548m	v(CC) _{ar}
1499m		1539m	
1458m	1466m	1472m	δ(CH ₂) _{al}
1447mf	1443mF	1443mF	
1419mf			δO-H
1390mf	1393mf	1399f	vC-N
1350mf	1352mf	1351mf	δ(CH ₂) _{al}
1328f	1343mf	1341mf	
1280mF	1325m	1326mf	vCO
	1311m	1312m	
		1281mF	
1248mf	1255f	1257mf	
1203mf	1246f	1205mf	v(N-C), v(C-C)
1151m	1190mf	1192mf	δ(CH ₂) _{al}
1141m	1155m	1158mf	
1080m	1067f	1085f	
1062mf	1052f	1053f	δ(CH) _{ar}
1030mf	1029f	1034f	v(CC) _{al}
981m	994f	977mf	
943f	980f	987f	
861mf	880f	861f	δ _{ar} anel
827m	850f	804f	
803f	803f	795f	γ(C-H) _{ar}
767m	776mf	775mf	v _{ar} CC
755m	757m	760m	ρ(CH ₂)
742mf	740mf	747mf	
677mf	698f		δ(C-C)
664mf	676f		
	593mf	599mf	v _{as} Cu-N
		585mf	
561f	572f	559f	γ(C-C)
	546f	546f	v _s Cu-N
	519f	519f	γ(C-H)
481f	478f	446f	τ(C-C)
465f	466f	406f	
	457f	459f	vCu-O
	423f	427f	vCu-O
		309f	vCu-Cl

v estiramento; δ deformação angular no plano; γγ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca, ma= média alargada

4.2.2 Espectros Eletrônicos no uv-vis

Pela observação dos espectros eletrônicos exibidos na figura 4.5, é possível identificar as transições referentes aos cromóforos C=N do grupo imínico nos itens (a) e (b) para os ligantes e os complexos mono e binucleares, *trans* e *cis*, respectivamente, com concentração da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹. Observamos que essa transição desloca-se para comprimentos de onda maior após a complexação.

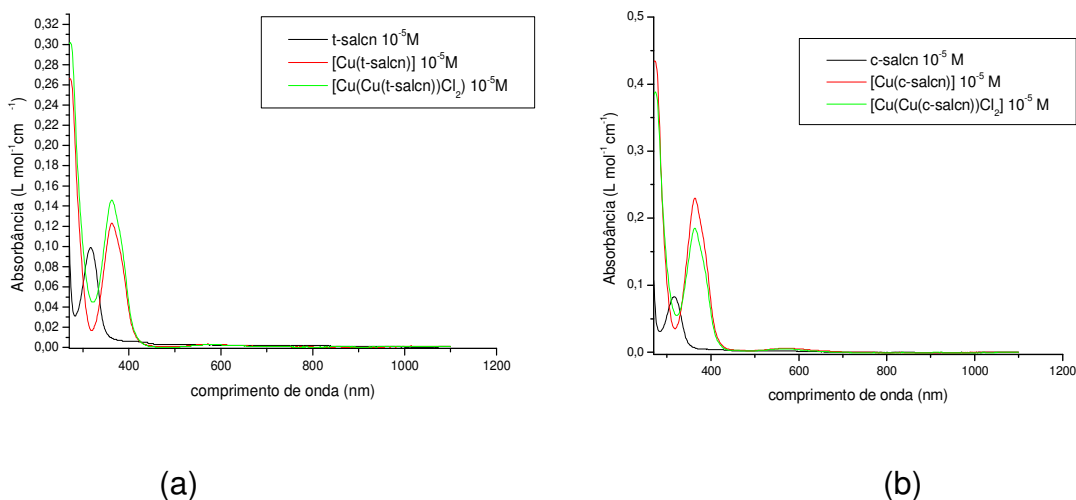


FIGURA 4.5- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os ligantes salcn e seus respectivos complexos de cobre (II): (a) compostos *trans* (b) compostos *cis*.

Pela observação dos espectros eletrônicos exibidos na figura 4.6, podemos identificar nos itens (c) e (d) as transições *d-d*, para os complexos mono e binucleares *trans* e *cis*, respectivamente. Os espectros foram realizados em duas concentrações, aproximadamente 10^{-5} e 10^{-3} mol L⁻¹.

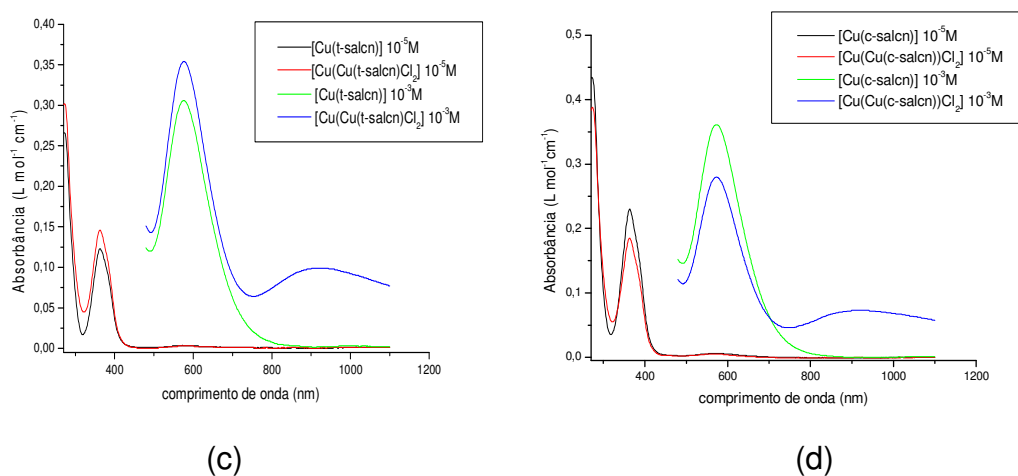


FIGURA 4.6- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos [Cu(salcn)] e [Cu(Cu(salcn))Cl₂] em duas concentrações: (c) complexos *trans* (d) complexos *cis*.

TABELA 4.6- Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes *cis* e *trans*-salcn e seus respectivos complexos (FELICIO *et. al.*, 1999; BATLEY *et. al.*, 1968; ZOLEZZI *et. al.*, 1999; SIGNORINI *et. al.*, 1996; GRUBER *et. al.*, 1968).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ $\lambda(\epsilon_{max})$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ $\lambda(\epsilon_{max})$	<i>d-d</i> $\lambda(\epsilon_{max})$	<i>d-d</i> $\lambda(\epsilon_{max})$
<i>t</i> -Salcn	316(9320)	409(237)		
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	363(11460)		575(306)	
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	362(13590)		576(354)	922(99)
<i>c</i> -Salcn	316 (8330)	408 (315)		
[Cu(<i>c</i> -salcn)]	363 (23000)		573 (361)	
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	363 (18500)		573 (280)	921(73)

A tabela 4.7 mostra as atribuições tentativas para as bandas de absorção na região do UV-vis para os ligantes e complexos obtidos em solução de DMSO e seus respectivos valores de absorvidades molares máximos (ϵ_{max}). Os valores de absorvidade molares para as transições $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ foram calculadas com soluções $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, as demais transições foram calculadas com soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Diante desses resultados podemos concluir que o deslocamento da banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ e o desaparecimento da banda referente a transição $n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$, estão diretamente relacionados com o processo de formação do complexo devido a coordenação do nitrogênio pelo par de elétrons livres, o que provoca o deslocamento da transição eletrônica para uma região de menor energia (FELICIO, 1999).

Podemos observar também o aparecimento de uma banda de baixa intensidade para os complexos mononucleares referente à transição *d-d*, a qual permanece no complexo binuclear. Para o complexo binuclear há o aparecimento de uma segunda transição *d-d*, referente ao segundo cobre da molécula. A segunda transição *d-d* aparece em uma região de menor energia, sugerindo que o segundo cobre encontra-se em um ambiente tetraédrico (GRUBER *et. al.*, 1968). As duas transições *d-d* dos complexos binucleares aparecem em diferentes regiões do espectro uma vez que as geometrias e também os ligantes em torno de cada cobre são diferentes.

4.3 DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 3

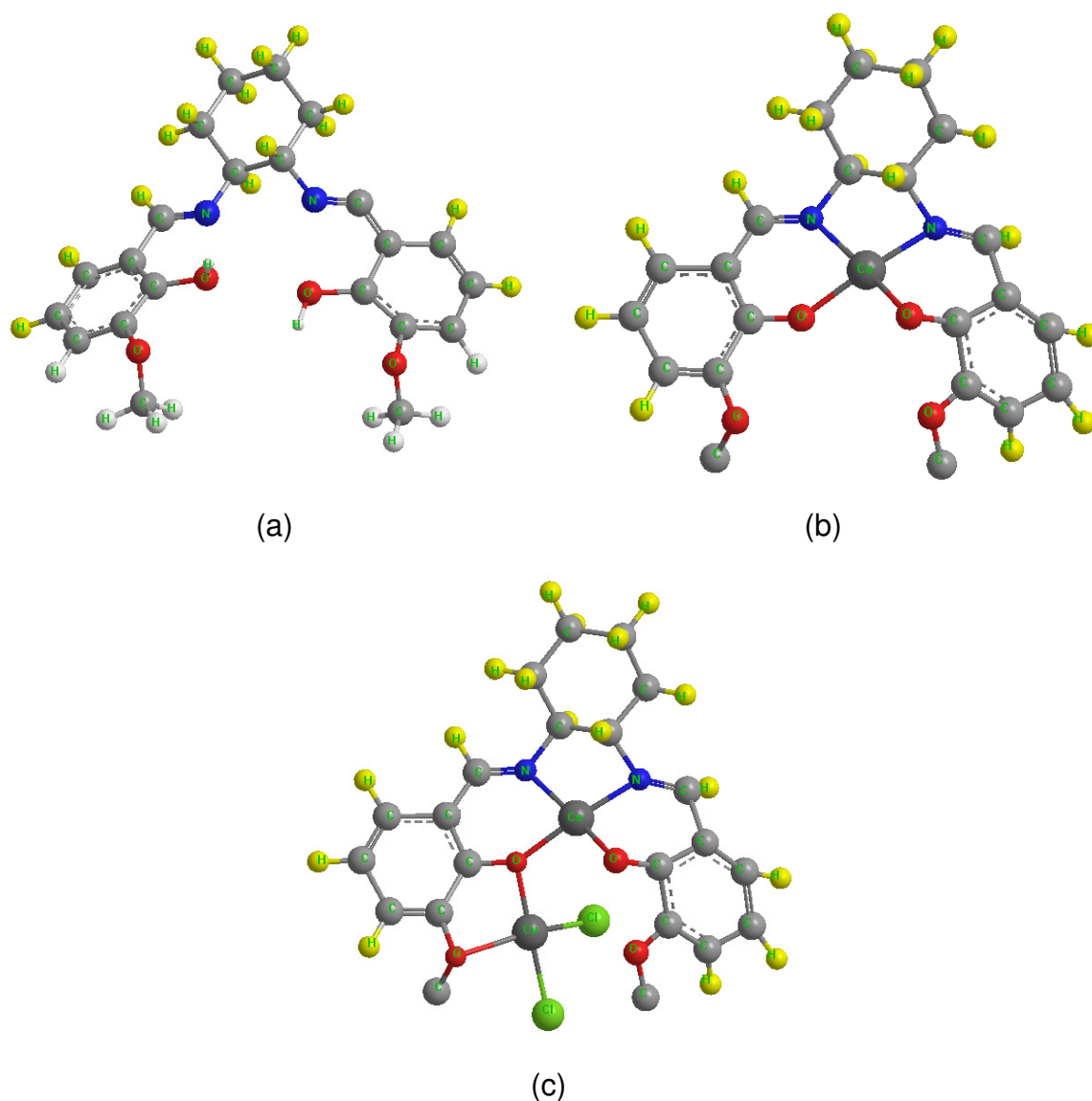


FIGURA 4.7- Visão esquemática dos compostos com substituinte Metoxi nas posições 3 e 3': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear

A obtenção dos ligantes com substituição do grupo doador de elétrons Metoxi em ambos os anéis aromáticos nas posições 3 e 3' foi similar aos ligantes sem substituinte. Estes ligantes também são amarelos e possuem o ponto de fusão um pouco maior do que seus correspondentes sem substituinte, provavelmente devido ao maior peso molecular e ao melhor empacotamento. Os complexos apresentam colorações diferentes entre mono e binuclear.

Os complexos com o grupo metoxi nas posições 3 e 3' podem possuir dois modos de coordenação diferentes, uma vez que o oxigênio desse grupo pode coordenar com o cobre. Para o composto binuclear *trans*, foi proposto que a coordenação do segundo cobre ocorre por um dos oxigênios do grupo fenólico e por um oxigênio do grupo metóxi. Tal proposição foi feita a partir das observações feitas nos espectros de infravermelho e também pela diferente constante catalítica apresentada por este composto. Para o composto binuclear *cis*, o modo de coordenação proposto ocorrer através dos dois oxigênios dos grupos fenólicos, uma vez que suas características espectroscópicas são similares aos outros compostos binucleares.

TABELA 4.7- Dados gerais de caracterização compostos com substituinte 3-Metoxi

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	Ponto de Fusão (°C)	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
<i>t</i> -3-MeO(salcn) C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	Amarelo	154-155	90	69,09 (68,92)	6,85 (6,91)	7,32 (7,47)
[Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Roxo	>300 d	92	59,52 (58,92)	5,45 (5,45)	6,31 (5,99)
[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Marrom	>300 d	74	45,68 (45,54)	4,18 (4,46)	4,84 (5,10)
<i>c</i> -3-MeOsalcn C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	Amarelo	155-156	90	69,09 (68,46)	6,85 (6,64)	7,32 (7,23)
[Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Verde	>250 d	79	59,52 (59,69)	5,45 (5,48)	6,31 (6,74)
[Cu(Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Marrom	>290 d	76	45,68 (43,53)	4,18 (4,19)	4,84 (4,66)

Os ligantes mostram-se solúveis em quase todos os solventes testados, exceto em água. Os complexos apresentam solubilidades bem diferentes. Analisando a tabela, podemos observar que os complexos *trans* apresentam baixa solubilidade em quase todos solventes testados.

TABELA 4.8- Dados de solubilidade dos compostos *cis* e *trans* 3-MeO tetradentados simétricos.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
<i>t</i> -3-MeO(salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn)]	I	I	I	I	PS	I	S	S
[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	I	PS	PS	PS	PS	S	S	I
<i>c</i> -3-MeOsalcn	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn)]	I	PS	PS	S	I	S	S	S
[Cu(Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	I	S	S	S	I	S	S	S

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

As medidas de condutividade mostram novamente o mesmo perfil observado para os compostos sem substituinte, os compostos mononucleares, assim como os ligantes, são não eletrólitos. Já os compostos binucleares são eletrólitos 1:1 em soluções dos dois solventes utilizados.

TABELA 4.9- Condutividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C

Composto	Condutividade DMSO (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Condutividade metanol (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
<i>t</i> -3-MeO(salcn)	2,50	-
[Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn)]	3,50	2,32
[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	25,78	73,96
<i>c</i> -3-MeOsalcn	0,87	-
[Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn)]	1,01	2,45
[Cu(Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	18,48	69,61

4.3.1 Espectros vibracionais no I.V

Diferenças estruturais são bem avaliadas pelo uso de técnicas como Espectroscopia no infravermelho; estas diferenças podem ser observadas nas figuras 23 e 24 e nas tabelas 10 e 11, que trazem os dados do infravermelho para os compostos com substituinte 3-Metoxi.

Os espectros dos ligantes *trans* e *cis* 3-MeOsalcn e de seus complexos, assim como os compostos sem substituinte, também apresentam várias bandas na região de 4000 a 300 cm⁻¹. Encontramos o estiramento C=N na região de 1624-1639 cm⁻¹; estes estiramentos sofrem pouca influência da adição do grupo metoxi, quando comparado com os ligantes sem substituinte. Por meio de comparação entre os espectros, pode-se notar um deslocamento na banda referente à ligação C=N no ligante desloca-se pouco em consequência da coordenação do nitrogênio.

Comparando o estiramento CO, observamos que há um deslocamento para região de menor energia e alargamento da banda, quando comparamos os

ligantes sem substituinte e com substituinte na posição 3, o substituinte Metoxi apresenta uma ligação C-O-C e a mistura dessas vibrações pode produzir tais alterações. Foi observado ainda, um deslocamento da banda da ligação C-O para uma região de maior energia assim como uma melhor definição para as bandas correspondentes ao modo vibracional C-O-C no complexo mononuclear. Para o complexo binuclear *trans* a banda da ligação C-O sofre um deslocamento para menor energia, há a o aparecimento de uma banda por volta de 1280 cm^{-1} e também o desdobramento da banda referente ao estiramento assimétrico das ligações C-O-C, sugerindo que o segundo cobre se liga através do grupo Metoxi.

Outra característica importante que evidencia a formação dos complexos é o aparecimento das bandas em $550\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ e $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O, respectivamente. Estas ligações também sofrem deslocamentos e desdobramentos após a coordenação do segundo centro metálico. Também houve o aparecimento de uma banda por volta de 320 cm^{-1} referente à ligação Cu-Cl para os complexos binucleares.

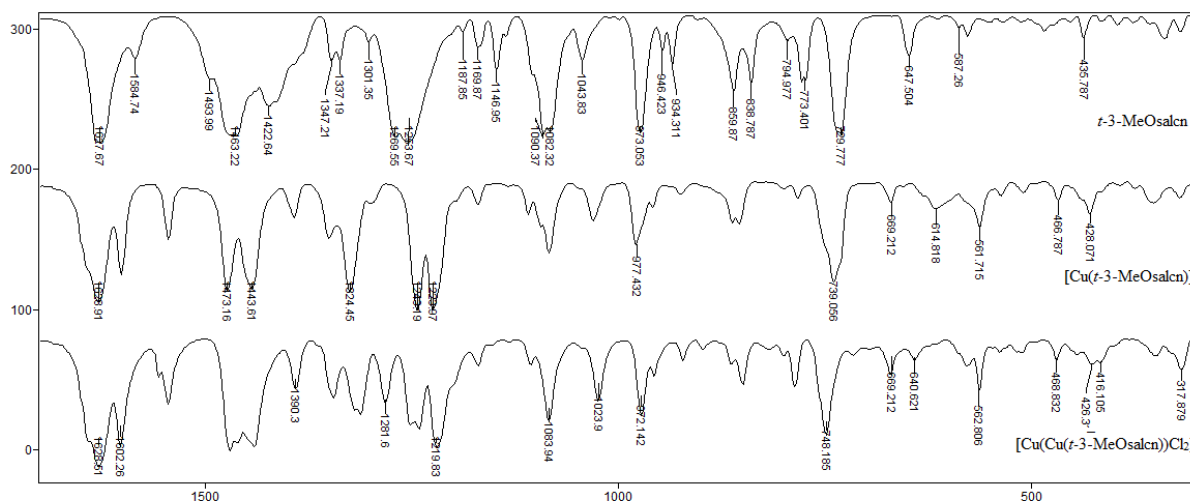


FIGURA 4.8- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante *t*-3-MeOsalcN juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

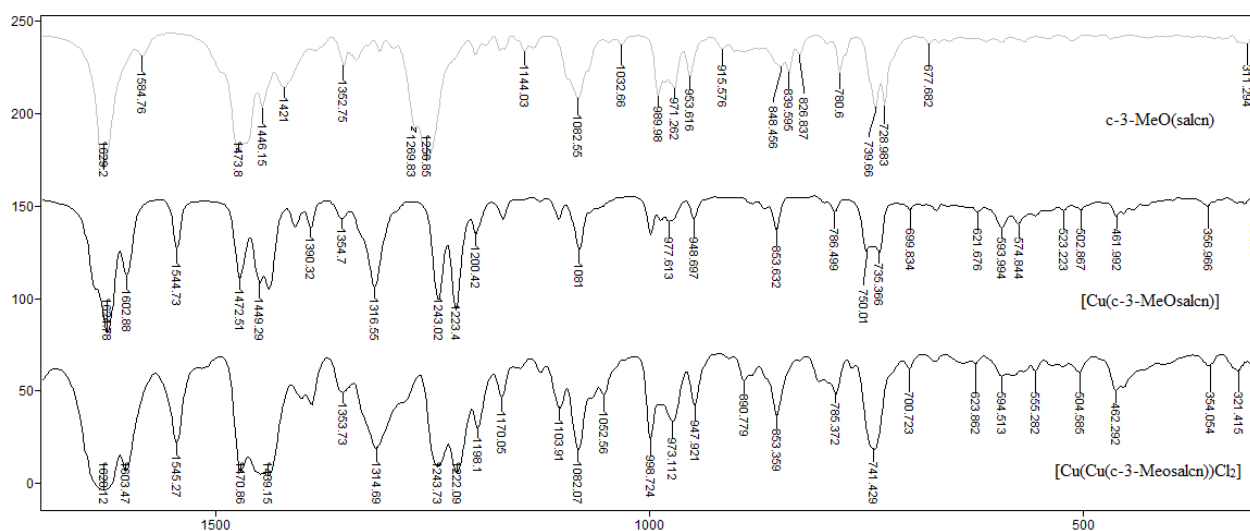


FIGURA 4.9- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante *c*-3-MeOsalcN juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

TABELA 4.10- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante *t*-3-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002)

<i>t</i> -3-MeOsalcn	[Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn)]	[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	Atribuição
	3538F	3327F	v(O-H); H ₂ O
	3502F		
3058mf	3051f	3059mf	v(C-H) _{ar}
3008m			v(C-H) _{im=CH-}
2937F	2931m	2940F	v(CH ₂) _{al}
2855F	2853mf	2842m	
	2356f		vO-CO (CO ₂)
	2329f		
2666ma			vOH...N
1629F	1626F	1628F	v _{as} C=N
1585f	1601mF	1602F	v _s C=N
	1544mF	1545m	vC=C
1468F	1473mF	1470mF	δ(CH ₂) _{al}
	1444mF	1440mF	
1424m			δO-H
1392mf	1395m	1391m	vC-N
1346mf	1349m	1344m	δ(CH ₂) _{al}
1272F	1324m	1318m	vCO
		1312m	
		1280m	vCO
1254F	1243m	1250m	v _{as} C-O-C
		1241m	
	1224m	1220mF	v _s C-O-C
1170mf	1170f	1169mf	
1148mf	1108f	1105mf	v _{ar} CC, vNC,
1092m	1083m	1084m	δ _{al} CH ₂
1082m	1029mf	1023m	
973m	977m	971m	δ(CH) _{ar}
947mf	957f	955mf	v(CC) _{al}
933mf	922f	921f	
861m	861mf	897f	δanel
839m	853mf	861f	
		849mf	
777m	783f	798f	γ(C-H)
735m	739m	785mf	v(CC) _{al}
		748m	ρ(CH ₂)
	668f	670f	v _{as} Cu-N
649mf		640f	δ(CC)
	618f	622f	
577f		610f	
	562f	563mf	v _s Cu-N
	537f	538f	γ(CH ₂)
487f	508f	513f	
	467f	469f	v Cu-O
436f	439f	445f	τ(C-C)
	428f	425mf	vCu-O
	389f	396	
	358f	383f	δ(C-H) _{anel}
		317	vCu-Cl

v estiramentos; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca; ma=média alargada

TABELA 4.11- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante c-3-MeOsalcN e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002)

c-3-MeOsalcN	[Cu(c-3-MeOsalcN)]	[Cu(Cu(c-3-MeOsalcN))Cl ₂]	Atribuição
	3572mF	3443m	v(O-H); H ₂ O
	3519mF	3356m	
3447m	3438m		
3059f	3055f	3055f	v(C-H) _{ar}
3012f	3006f		v(C-H) _{im} =CH-
2931F	2936mF	2932F	
2860mF	2861mf	2858f	v(CH ₂) _{al}
	2834f		
2595mf			vOH...N
1629F	1624F	1626F	v _{ass} C=N
1584mf	1602m	1603m	v _s C=N
	1544m	1544m	vC=C
1473mF	1472m	1470m	δ(CH ₂) _{al}
1446m	1449m	1438mF	
1421m	1438m		
	1408mf	1400mf	
1384f	1390mf	1389mF	vC-N
1352mf	1354f	1352f	δ(CH ₂) _{al}
1269m	1316mF	1315m	vCO
1256mF	1243mF	1244mF	v _{ass} C-O-C
	1233mF	1222mF	v _s C-O-C
1200mf	1200mf	1197mf	
1188f		1170f	
1172f	1168f		vNC, δ _{al} CH ₂
1144f		1126f	v _{ar} CC
1134f	1104f	1104f	
1082m	1081mf	1082mf	
1032f		1052mf	
	998mf	998mf	
989mf	986mf		δ(CH) _{ar}
971mf	977mf	973mf	v(CC) _{al}
953mf	948mf	948mf	
893f	881f	890f	
848mf	853mf	853f	δ _{anel}
794f	786f	784f	
780mf	750mf	741m	γ(C-H) _{ar}
739mf	735mf		v(CC) _{ar}
728mf	699f	700f	ρ(CH ₂)
	669f	670f	v _{as} Cu-N
		639f	δ(CC)
	621f	623f	v _s Cu-N
594f	593f	594f	γ(C-C)
512f	575f	582f	γ(CH)
	553f	555f	
	461f	462f	vCu-O
423f	452f	453f	δ(C-H) _{anel}
	356f	355f	
		321f	vCu-Cl

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca

4.3.2 Espectros Eletrônicos no uv-vis

Através da observação da figura 4.10, itens (a) e (b), que mostram os eletrônicos em DMSO dos compostos com substituição nas posições 3 e 3', podemos notar o mesmo comportamento observado para os complexos sem substituinte. A transição eletrônica referente ao cromóforo C=N desloca-se para maiores comprimentos de onda.

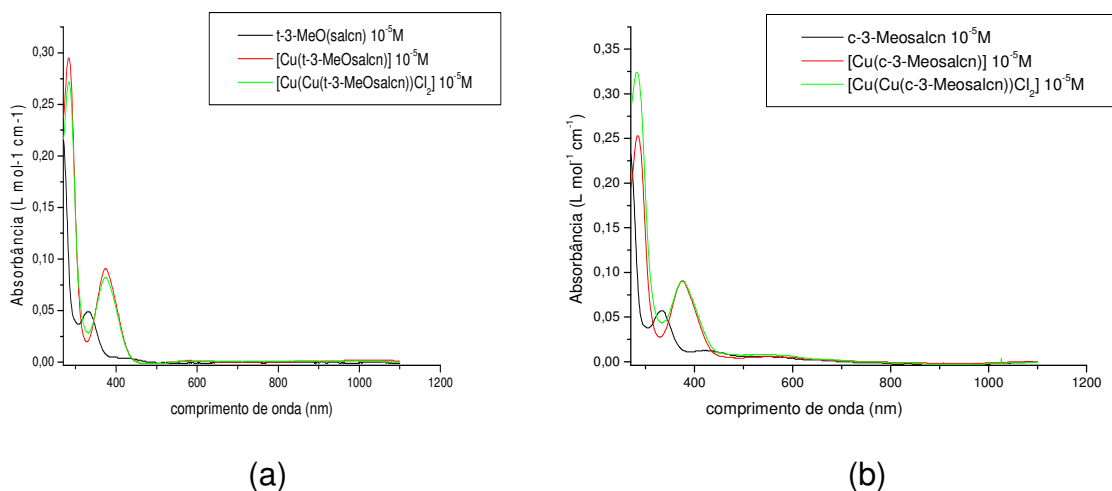


FIGURA 4.10- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligantes 3-MeO(salcn) e seus respectivos complexos de cobre(II): (a) compostos *trans* (b) compostos *cis*

Na figura 4.11, item (c) e (d), observamos as transições *d-d*, para os complexos mono e binucleares.

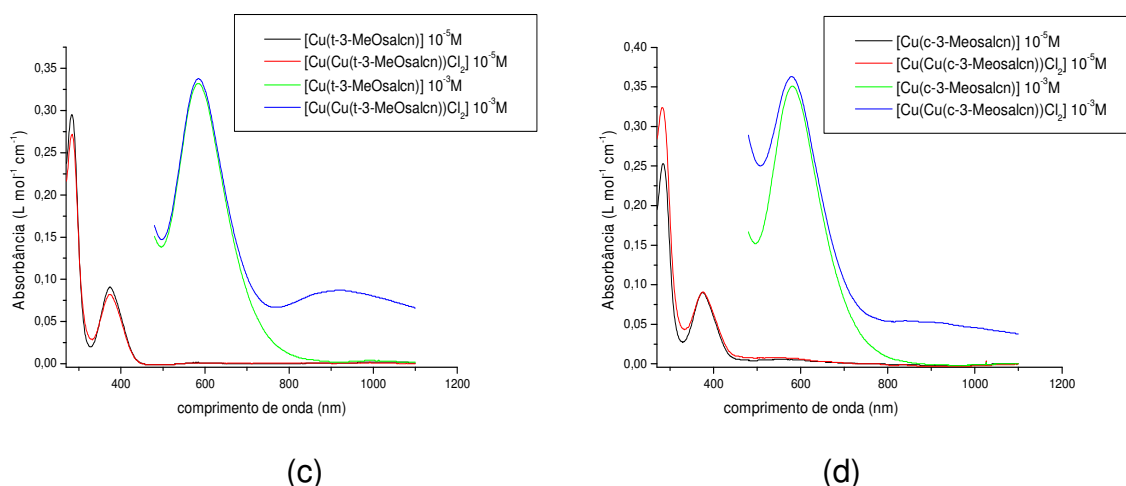


FIGURA 4.11- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos [Cu(3-MeOsalcN)] e [Cu(Cu(3-MeOsalcN))Cl₂] em duas concentrações: (c) complexos *trans* (d) complexos *cis*

Comparando os espectros eletrônicos dos ligantes sem e com substituinte 3-MeO observamos que a adição de grupos auxocrômicos desloca o comprimento de onda de absorção. Isso pode ser observado pelo deslocamento batocrômico das transições referentes ao cromóforo C=N ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$), tabela 4.13.

TABELA 4.12- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metoxi nas posições 3 e 3', medidos em DMSO.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
<i>t</i> -salcn	316(9320)	409(237)
<i>t</i> -3-MeO(salcn)	332(4890)	422(501)
<i>c</i> -salcn	316 (8330)	408 (315)
<i>c</i> -3-MeO(salcn)	332 (5530)	420 (782)

Na tabela 4.14 podemos observar que as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=N, aparecem em 322 nm para os ligantes, e em aproximadamente 370 nm para os complexos. Para os complexos também observamos uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ referente ao cromóforo C=C por volta de 280 nm. O aparecimento dessa banda assim como o deslocamento da banda em 322 nm se deve a coordenação do íon metálico. Outra grande evidência de coordenação é o desaparecimento da banda $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N, devido à coordenação do nitrogênio imínico.

Outro fator a ser observado é o aparecimento da banda no complexo de cobre referente às transições *d-d*, de baixa absorvidade molar, por volta de 580 nm e também o aparecimento da banda em 922 nm referente à transição *d-d* do segundo cobre do complexo binuclear.

TABELA 4.13- Atribuições tentativa para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes 3-MeO(salcn) e seus respectivos complexos (FELICIO *et. al.*, 1999; BATLEY *et. al.*, 1968; ZOLEZZI *et. al.*, 1999; SIGNORINI *et. al.*, 1996; GRUBER *et. al.*, 1968).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	<i>d-d</i>	<i>d-d</i>
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
<i>t</i> -3-MeO(salcn)		332(4890)	422(501)		
[Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn)]	283(29500)	373(8390)		584(332)	
[Cu(Cu(<i>t</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	284(27200)	372(8470)		584(338)	922(87)
<i>c</i> -3-MeOsalcn		332 (5530)	420 (782)		
[Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn)]	284 (25300)	375 (8740)		581 (351)	
[Cu(Cu(<i>c</i> -3-MeOsalcn))Cl ₂]	282 (32400)	375 (7880)		580 (363)	~850(54)

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹);

4.4 DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 4

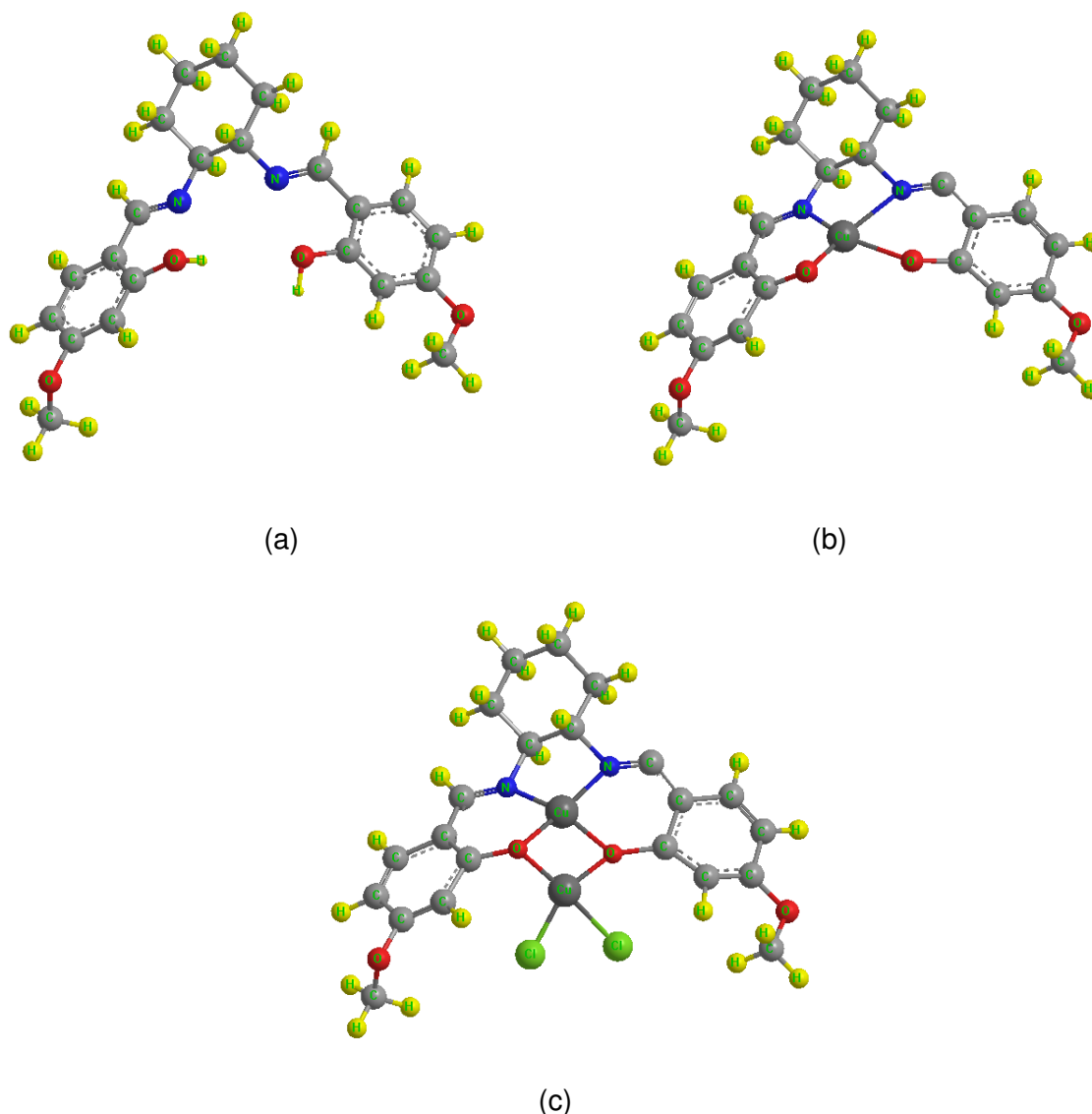


FIGURA 4.12- Visão esquemática dos compostos com substituinte Metóxi nas posições 4 e 4': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear

A obtenção dos ligantes com substituição do grupo doador de elétrons Metóxi em ambos os anéis aromáticos nas posições 4 e 4' foi similar aos ligantes sem substituinte para o composto *trans*. O ligante *cis* não foi isolado, por dificuldade de precipitação, sendo que a reação de complexação foi realizada *in situ*. O ligante *t*-4-MeO(salcn) é amarelo e possui o ponto de fusão um pouco abaixo do correspondente sem substituinte. Os complexos apresentam colorações e solubilidades diferentes. O rendimento do complexo [Cu(*c*-4-MeOsalc)] foi calculado

levando em consideração que a reação de formação do ligante obteve rendimento de 100%. A tabela 4.15 mostra os dados obtidos para rendimentos, coloração e análise elementar para os compostos.

TABELA 4.14- Dados gerais de caracterização

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	Ponto de Fusão (°C)	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
(<i>t</i> -4-MeOsalcn) C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	Amarelo	114-115	77	69,09 (68,89)	6,85 (7,05)	7,32 (7,30)
[Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Roxo	>285 d	90	59,52 (59,22)	5,45 (5,27)	6,31 (6,44)
[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Preto	>290 d	75	45,68 (45,52)	4,18 (4,17)	4,84 (5,15)
(<i>c</i> -4-MeOsalcn) C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	-	-	-	-	-	-
[Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Roxo	>285 d	90	59,52 (59,24)	5,45 (5,55)	6,31 (5,33)
[Cu(Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Roxo	>270 d	70	45,68 (43,53)	4,18 (4,19)	4,84 (4,66)

O ligante *t*-4-MeOsalcn foi solúvel em quase todos solventes utilizado, menos em água. Os complexos *trans* menor solubilidade do que os complexos *cis*, sendo que a solubilidade em solventes menos polares é diminuída quando há a complexação do segundo cobre.

TABELA 4.15- Dados de solubilidade dos compostos *trans* e *cis* com 4-Metoxi

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
(<i>t</i> -4-MeOsalcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn)]	I	PS	S	S	PS	S	S	S
[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	I	PS	PS	PS	I	S	S	I
(<i>c</i> -4-MeOsalcn)	-	-	-	-	-	-	-	-
[Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn)]	I	S	S	S	I	S	S	S
[Cu(Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	I	S	S	S	I	S	S	I

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

As medidas de condutividade mostram novamente o mesmo perfil observado para os compostos sem substituinte, os compostos mononucleares, assim como os ligantes, são não eletrólitos. Já os compostos binucleares são eletrólitos 1:1 em soluções dos dois solventes utilizados.

TABELA 4.16- Condutividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C

Composto	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Condutividade metanol ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
(<i>t</i> -4-MeOsalcn)	2,27	-
[Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn)]	2,06	2,33
[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	23,91	70,84
(<i>c</i> -4-MeOsalcn)	-	-
[Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn)]	0,96	2,12
[Cu(Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	24,98	77,32

4.4.1 Espectros vibracionais no I.V

Avaliando os compostos com substituinte metóxi na posição 4, podemos identificar alguns deslocamentos das ligações C-O e C=N, quando comparado com os sem substituinte. Identificamos também nos espectros destes compostos o aparecimento dos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo C-O-C, assim como observado para os compostos com substituinte na posição 3. Como não foi possível isolar o ligante *c*-4-MeOsalcn a discussão para os compostos *cis* que se segue é apenas dos complexos mononucleares e binucleares.

Comparando ligantes, complexos mono e bi, observa-se o deslocamento para maior energia da banda referente à ligação C-O, em 1288 cm^{-1} , do ligante para o complexo mononuclear e o deslocamento para menor energia da banda referente a essa ligação quando comparamos mono e binuclear. Este último fato se deve a coordenação do segundo cobre ao oxigênio dessa ligação, o que diminui a densidade eletrônica na ligação C-O.

Outra característica importante é o aparecimento das bandas referentes à ligação metal-ligante no complexo. A ligação Cu-N possui uma banda na região de $661\text{-}584 \text{ cm}^{-1}$ e a ligação Cu-O na região de $467\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$ para os complexos mononucleares. E para os complexos binucleares, as bandas referentes estas ligações, sofrem pequenos deslocamentos e desdobramentos. Também há o aparecimento de uma banda por volta de 320 cm^{-1} referente à ligação Cu-Cl.

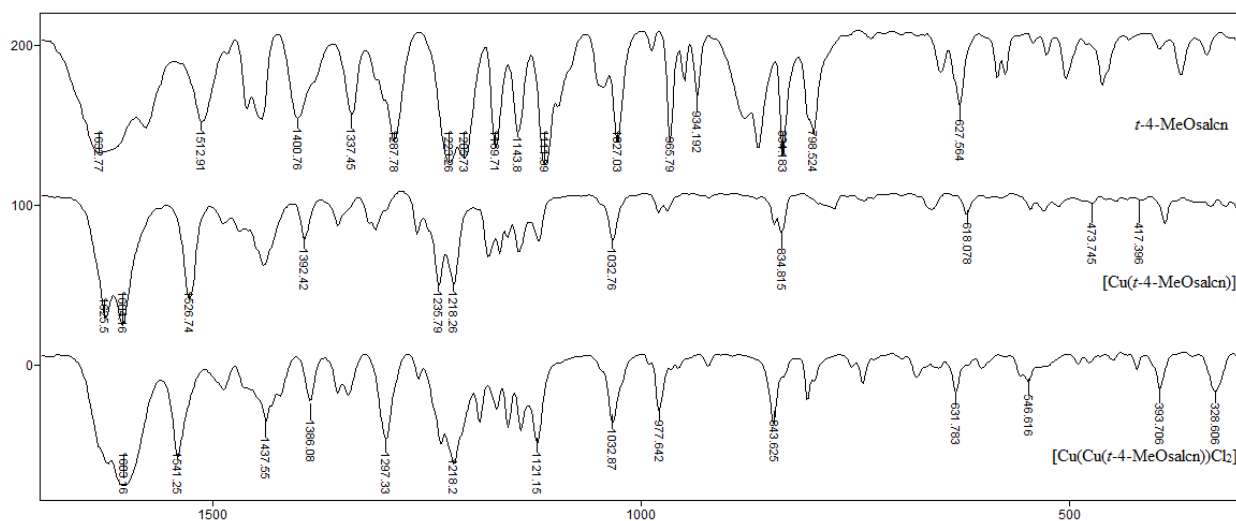


FIGURA 4.13- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹ para o ligante *t*-4-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

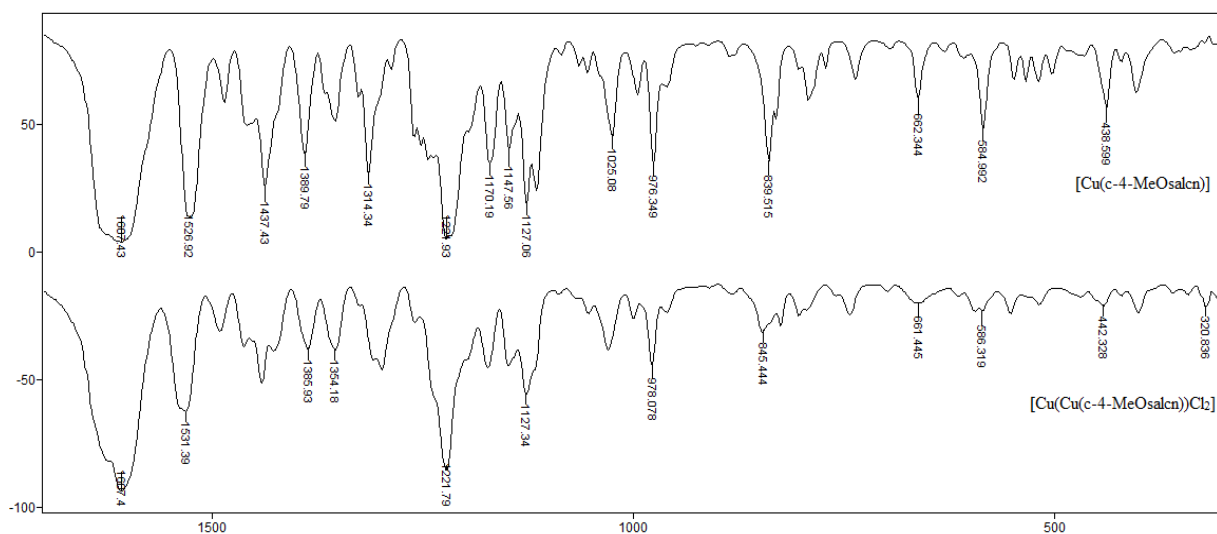


FIGURA 4.14- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹ para o ligante *c*-4-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

TABELA 4.17- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante *t*-4-MeOsalcN e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002).

<i>t</i> -4-MeOsalcN	[Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcN)]	[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcN))Cl ₂]	Atribuição
	3444s	3461s	v(O-H); H ₂ O
3069m			v(C-H) _{ar}
3009m	3005f	3015mf	v(C-H) _{im} =CH-
2934F	2932F	2967mf	
2847m	2855m	2932F	v(CH ₂) _{al}
	2833m	2853m	
2364f	2357mf		vO-CO (CO ₂)
2344f	2339mf		
2670ma			vOH...N
1628F	1625F	1624F	v _{ass} C=N
	1604F	1608F	v _s C=N
1575mF	1527mF	1541mF	N(CC) _{ar}
1512mF			
	1487mf	1488m	
1460m	1466mf	1461m	δ(CH ₂) _{al}
1443mF	1440m	1438m	
1401m	1392m	1387m	vC-N
1338m	1353m	1353m	δ(CH ₂) _{al}
		1343	
1288m	1309m	1298m	v _{ass} CO
	1260m	1259m	v _s CO
1222mF	1235mF	1233mF	v _{ass} C-O-C
1205mF	1219mF	1219m	v _s C-O-C
1169m	1177m	1187m	
1142m	1165m	1168m	
1111m	1155m	1155mf	v(NC), v(CC)
1096m	1142m	1140mf	δ(CH ₂) _{al}
1045m	1119m	1121m	
1026m	1033m	1033m	
965m	978mf	978mf	δ(CH) _{ar}
948mf	969f	956f	v(CC) _{al}
933mf	922f	921f	
877m		892f	
862m	844mf	845mf	δanel
835m	836mf	805mf	
798m	790f	798f	γ(C-H) _{ar}
731f	737f	752f	v(CC) _{ar}
		741f	ρ(CH ₂)
	663f	667f	v _{as} Cu-N
650mf	621f	651f	δ(CC)
626m		632f	
	545f	557, 547f	v _s Cu-N
	474f	476f	vCu-O
	416f	420f	
525f	387f	528f	
502mf		488f	δ(C-H) _{anel}
		449f	
		328f	vCu-Cl

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca

TABELA 4.18- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante *c*-4-MeOsalcN e seus respectivos complexos mono e

binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002)

[Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcN)]	[Cu(Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcN))Cl ₂]	Atribuição
3415m	3440m	v(O-H); H ₂ O
3005f	3000f	v(C-H) _{im} =CH-
2955f		
2930m	2934m	v(CH ₂) _{al}
2872f	2856f	
2834f		
1624s	1622s	v _{ass} C=N
1607s	1607s	v _s C=N
1526mF	1531mF	v(CC) _{ar}
1485f	1490f	
1457mf	1462mf	δ(CH ₂) _{al}
1437m	1439m	
1387m	1385m	vC-N
1364mf	1354mf	δ(CH ₂) _{al}
1355mf		
1314mF	1306	vCO
	1297	
1221m	1221m	v _{ass} C-O-C
1170m	1172	
1147m	1147m	
1127m	1127m	v(NC), v(CC),
1114m		δ _{al} CH ₂
1086f	1087f	
1064f	1068f	
1055f	1052mf	
1025m	1030m	
994mf	1000mf	
976m	978m	δ(CH) _{ar}
959mf	958mf	v(CC) _{al}
883f	881f	
839m	845mf	δanel
830mf	825mf	
802f	803f	
790f	794f	γ(C-H)
770f	742f	v(CC) _{al}
736f		ρ(CH ₂)
662f	665f	v _{as} Cu-N
	659f	
584f	595f	v _s Cu-N
	586f	
548f	552f	
534f		γ(C-C)
518f		v _{ar} CC
502f	518f	
467f	469f	vCu-O
420f	421f	vCu-O
	320f	vCu-Cl

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca

4.4.2 Espectros eletrônicos no uv-vis

Através da observação da figura 4.15, que mostra os espectros eletrônicos em DMSO dos compostos com substituição nas posições 4 e 4',

podemos notar o mesmo comportamento observado para os complexos sem substituinte, deslocamento para a região de menor energia das transições.

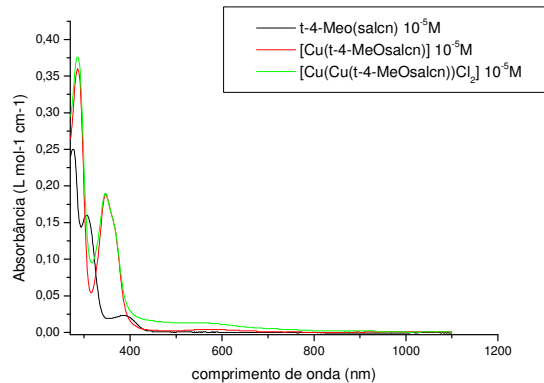
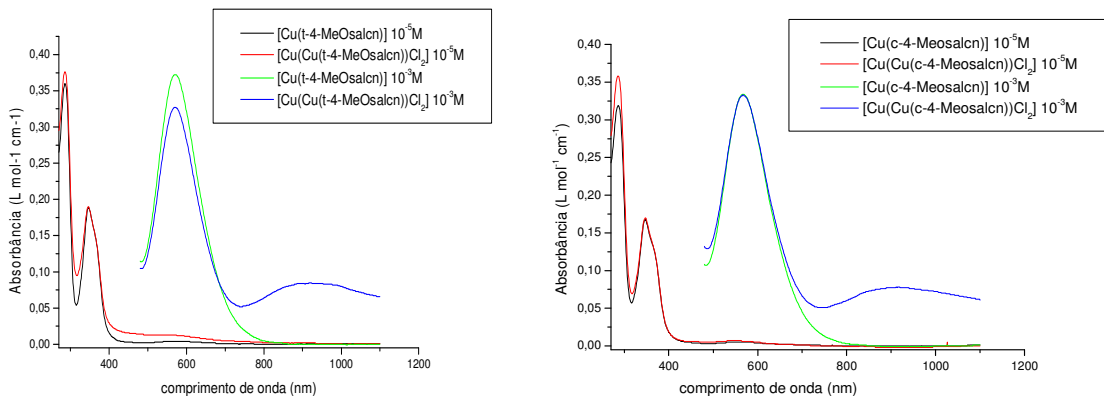


FIGURA 4.15- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta- visível para o ligante *t*-4-MeOsalcn e seu respectivos complexos de cobre.

Abaixo observamos os espectros eletrônicos para os complexos mono e binucleares, vemos novamente a existência de duas bandas *d-d* para os complexos binucleares e apenas uma banda para os complexos mononucleares, figura 4.16, item (a) e (b).



(a)

(b)

FIGURA 4.16- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta- visível para o complexo [Cu(4-MeOsalcn)] e [Cu(Cu(4-MeOsalcn))Cl₂] em duas concentrações: (a) complexos *trans* (b) complexos *cis*.

Comparando os espectros dos compostos sem substituintes com os com substituinte metóxi nas posições 4 e 4', observamos um deslocamento hipsocrômico das bandas referentes ao cromóforo C=N, tabela 4.20.

TABELA 4.19- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metóxi nas posições 4 e 4', medidos em DMSO.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$
	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$
<i>t</i> -salcn	316(9320)	409(237)
<i>t</i> -4-MeO(salcn)	307(15260)	388(2039)

Para os compostos com o substituinte metóxi na posição 4 observamos uma transição eletrônica que não aparecia nos espectros dos outros compostos. Essa nova transição eletrônica é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=C do anel benzênico. Observamos também deslocamento batocrômico das transições referentes aos cromóforos C=C e C=N após a complexação e o aparecimento das transições *d-d* para os complexos.

TABELA 4.20- Atribuições para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes *cis* e *trans*-4-MeOsalcn e seus respectivos complexos. (FELICIO *et. al.*, 1999; BATLEY *et. al.*, 1968; ZOLEZZI *et. al.*, 1999; SIGNORINI *et. al.*, 1996; GRUBER *et. al.*, 1968)

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	<i>d-d</i>	<i>d-d</i>
	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$
(<i>t</i> -4-MeOsalcn)	277(22700)	307(15260)	388(2039)		
[Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn)]	286(36000)	347(18900)		572(372)	
[Cu(Cu(<i>t</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	286(37600)	346(16920)		570(327)	919(85)
(<i>c</i> -4-MeOsalcn)	-	-	-	-	-
[Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn)]	286 (31900)	347 (16800)		567 (333)	
[Cu(Cu(<i>c</i> -4-MeOsalcn))Cl ₂]	286 (35800)	347 (17000)		567 (333)	917 (78)

4.5 DADOS GERAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 5

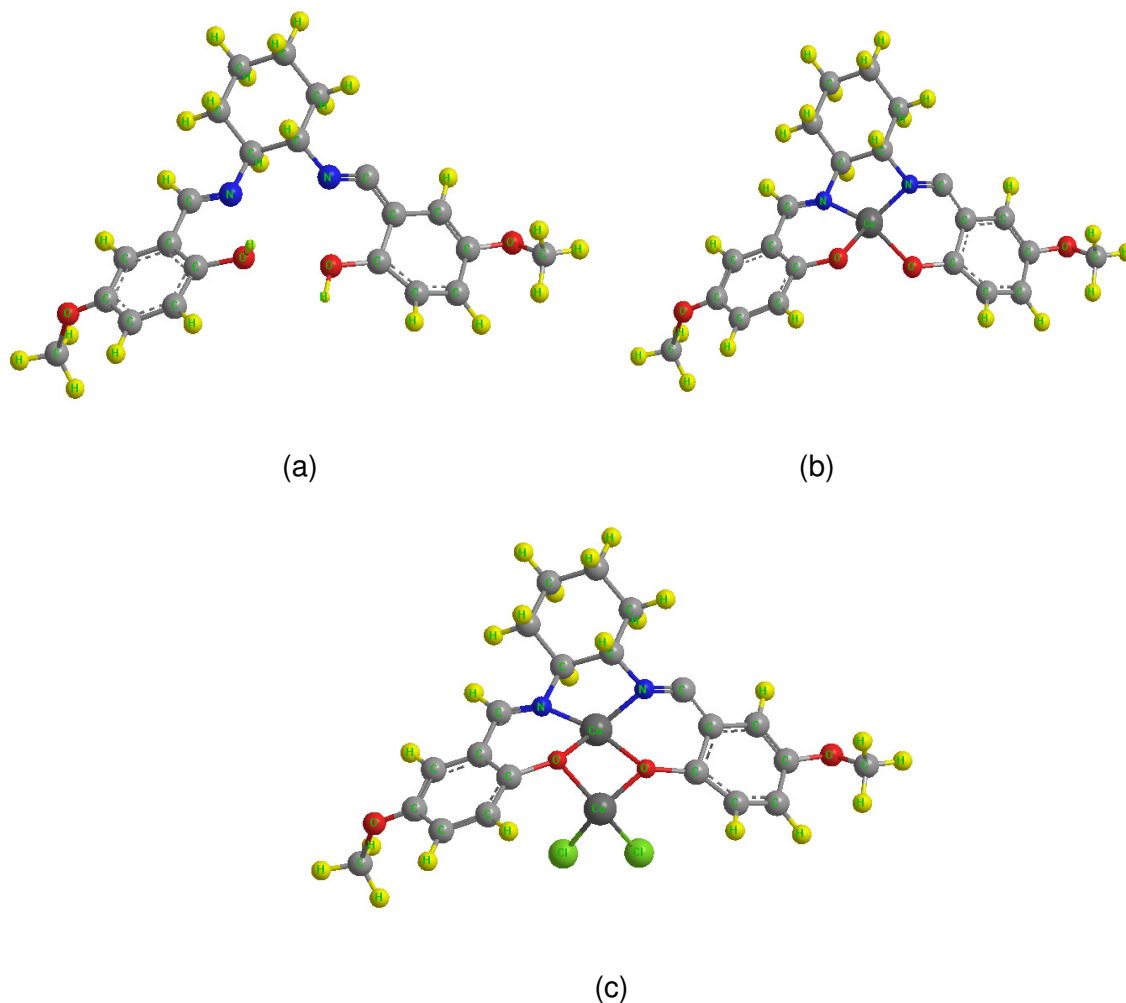


FIGURA 4.17- Visão esquemática compostos com substituinte Metóxi nas posições 5 e 5': (a) ligante (b) complexo mononuclear (c) complexo binuclear

A obtenção dos ligantes com substituição do grupo doador de elétrons Metoxi em ambos os anéis aromáticos nas posições 5 foi similar aos ligantes sem substituinte. Estes ligantes também são amarelos e possuem o ponto de fusão um pouco maior do que seus correspondentes sem substituinte, provavelmente devido ao maior peso molecular e ao melhor empacotamento. Os complexos apresentam colorações diferentes entre mono e binuclear. Todos os compostos foram sintetizados com mais de 79% de rendimento.

TABELA 4.21- Dados gerais de caracterização

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	Ponto de Fusão (°C)	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
(<i>t</i> -5-MeOsalcn) C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	Amarelo	164-165	84	69,09 (69,88)	6,85 (6,89)	7,32 (7,47)
[Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Verde	>290 d	90	59,52 (59,63)	5,45 (5,08)	6,31 (6,15)
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Azul	>300 d	83	45,68 (45,18)	4,18 (4,19)	4,84 (5,05)
(<i>c</i> -5-MeOsalcn) C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	382,46	Amarelo	135-136	84	69,09 (68,80)	6,85 (7,58)	7,32 (7,33)
[Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn)] CuC ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	443,73	Marrom	>260 d	79	59,52 (58,68)	5,45 (5,48)	6,31 (6,51)
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂] Cu ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	578,44	Verde	>270 d	84	45,68 (46,45)	4,18 (4,07)	4,84 (5,19)

Os testes de solubilidade mostraram que os ligantes são solúveis em quase todos os solventes testados. Os complexos mononucleares, principalmente os complexos *trans*, apresentam menor solubilidade em alguns solventes. Sendo que, os complexos binucleares apresentam menor solubilidade em solventes mais apolares.

TABELA 4.22- Dados de solubilidade dos compostos com substituinte 5-metoxi.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
(<i>t</i> -5-MeOsalcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn)]	I	I	PS	PS	PS	S	I	S
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	I	PS	PS	PS	I	S	S	I
(<i>c</i> -5-MeOsalcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn)]	I	S	S	S	PS	S	S	S
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	I	I	S	PS	I	S	S	I

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

Nos testes de condutividade em soluções de DMSO e metanol observamos mais uma vez que os complexos mononucleares e os ligantes são não eletrólitos. Quando realizamos o teste para o complexo [Cu(Cu(*t*-5-MeOsalcn))Cl₂] observamos que ele apresenta-se não eletrólito em solução de DMSO, mas quando o teste foi realizado com metanol ele se mostrou eletrólito 1:1, isso pode indicar uma maior estabilização do complexo binuclear quando possui um grupo doador de elétrons na posição 5 do anel benzênico.

TABELA 4.23- Condutividades Molares obtidas para soluções dos ligantes e complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em metanol a temperatura de 25°C

Composto	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Condutividade metanol ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
(<i>t</i> -5-MeOsalcn)	2,26	-
[Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn)]	1,58	2,25
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	2,69	70,01
(<i>c</i> -5-MeOsalcn)	1,45	-
[Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn)]	1,18	2,62
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	23,88	85,45

4.5.1 Espectros vibracionais no I.V

O substituinte Metoxi na posição 5, conduz a carga negativa para as posições *o* e *p* em relação a essa posição, essa carga irá posicionar-se sobre o carbono do grupo fenólico, afetando a ligação C-O. Com isso, a banda referente a essa ligação nos ligantes *cis* e *trans* que, aparece por volta de 1280 cm^{-1} , sofre deslocamento para região de menor frequência, nos ligantes *cis* e *trans* 5-MeOsalcn esta banda cai por volta de 1270 cm^{-1} .

O processo de complexação desloca as bandas referentes aos estiramentos C-O para regiões de maior energia para os complexos mononucleares e para uma região de menor energia nos complexos binucleares.

Outra característica importante é o aparecimento das bandas referentes à ligação metal-ligante nos complexos. A banda referente à ligação Cu-N aparece em cerca de 630 e 638 cm^{-1} para os complexos mono e binuclear, respectivamente. Podemos observar a banda referente à ligação Cu-O na região de 462 cm^{-1} e 415 cm^{-1} . Nos complexos binucleares também observamos o aparecimento da banda referente à ligação Cu-Cl em 312 cm^{-1} e 320 cm^{-1} para os complexos *trans* e *cis*, respectivamente.

As figuras 4.18 e 4.19 nos mostram os espectros vibracionais para estes compostos. As Tabelas 4.25 e 4.26 nos mostram as atribuições tentativas das principais bandas de absorção na região do infravermelho para os ligantes e complexos.

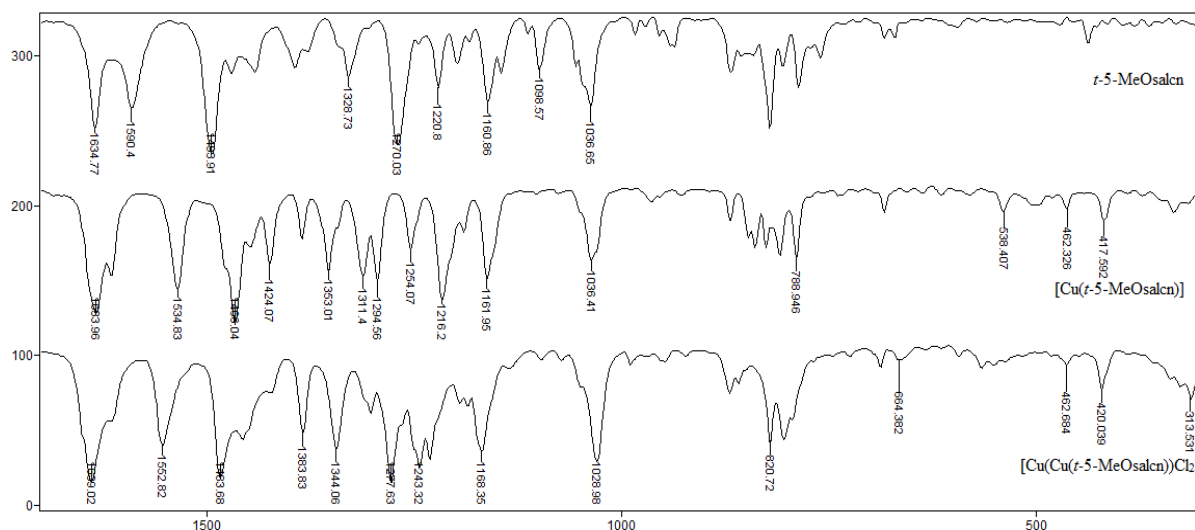


FIGURA 4.18- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹ para o ligante *t*-5-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

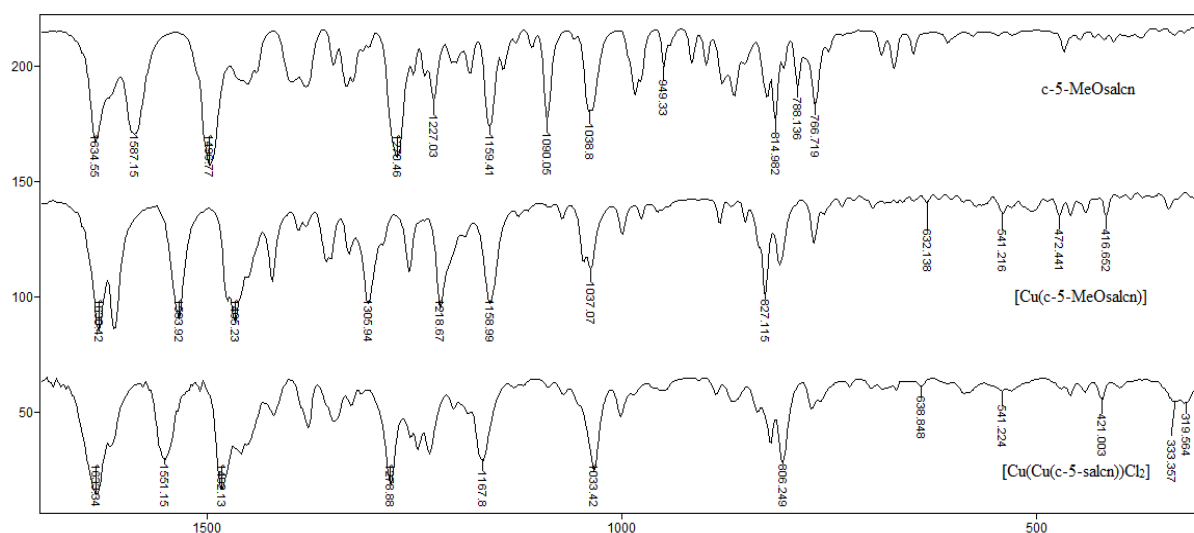


FIGURA 4.19- Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹ para o ligante *c*-5-MeOsalcn juntamente com seus respectivos complexos mono e binuclear de cobre (II).

TABELA 4.24- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante t-5-MeOsalcN e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002).

t-5-MeOsalcN	[Cu(t-5-MeOsalcN)]	[Cu(Cu(t-5-MeOsalcN))Cl ₂]	Atribuição
	3425F	3461mF	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3009m	3024mf	3026mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} = \text{CH-}$
2930F	2932F	2932m	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
2857m	2900m	2901m	
2838mf	2855m	2856f	
	2830m	2832f	
2682ma			$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2362f	2358mf		$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2345f	2339mf		
1636mF	1635F	1639F	$\nu_{\text{ass}}\text{C=N}$
	1614F	1615F	$\nu_{\text{s}}\text{C=N}$
1591m	1541F	1553mF	$\nu\text{C=C}$
1494mF	1467F	1483F	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
1470mf	1447m	1457m	
1443mf	1422m	1422m	
1395mf	1383m	1383m	
1379mf			$\delta(\text{CH}_2)_{\text{al}}$
1327mf	1350m	1344m	$\nu\text{C-O}$
1270m	1310m	1301m	
	1293m	1277m	
	1256mf	1243m	$\nu_{\text{ass}}\text{C-O-C}$
1221m	1216m	1229m	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1198f	1190mf	1194mf	$\nu\text{NC}, \delta_{\text{al}}\text{CH}_2$ $\nu_{\text{ar}}\text{CC}$
1160m	1162m	1168m	
1145mf		1133f	
1098mf	1097f	1097f	
		1071f	
1036m	1032m	1029m	
980f	959mf	989mf	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
942f		946f	$\nu(\text{CC})_{\text{al}}$
	927f	922f	
869mf	838m	869m	δ_{anel}
821mf	821m	859mf	
805f	810m	820f	
785mf	789m	792m	$\gamma(\text{C-H}), \nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ $\rho(\text{CH}_2)$
758f	685mf	724m	
682f	644f	687f	$\delta(\text{CC})$
668f	614f	664f	
591f		613f	
	538f	549f	
	516f	479f	$\nu\text{Cu-N}$
	479f		$\gamma(\text{CH})$
	462mf	462f	$\nu\text{Cu-O}$
	414mf	420f	$\nu\text{Cu-O}$
435f	383f	447f	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$
335f		394f	$\tau(\text{C-C})$
		312f	$\nu\text{Cu-Cl}$

ν deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ρ rock; ()_{ar} = aromático; ()_{im} = imínico; F = forte; mF = média forte; m = média; mf = média fraca; f = fraca

TABELA 4.25- Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante *c*-5-MeOsalcn e seus respectivos complexos mono e binuclear (FELÍCIO *et. al.*, 1999; ARANHA *et. al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et. al.*, 2002).

<i>c</i> -5-MeOsalcn	[Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn)]	[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	Atribuição
	3439m		v(O-H); H ₂ O
3071f	3044f	3056f	v(C-H) _{ar}
2990f	3022f	3029f	v(C-H) _{im} =CH-
2941F	3000f		
2930F	2988f	2997f	v(CH ₂) _{al}
2886mf	2922m	2941m	
2861F	2849mf	2857mf	
2612ma			vOH...N
1634F	1630F	1633F	v _{ass} C=N
1587F	1611F	1617m	v _s C=N
1496F	1533F	1551mF	vC=C
		1508f	
1451m	1465mF	1482mF	
1399m	1420m	1458m	δ(CH ₂) _{al}
1380m	1389f	1419m	
137mf	1380f	1378m	vC-N
1331m	1355f	1347mf	δ(CH ₂) _{al}
1324m	1329mf	1326mf	
1270F	1305m	1278m	vCO
1251mf	1256m	1254f	v _{ass} C-O-C
1237m		1246mf	
1227m	1218mF	1231mf	v _s C-O-C
1204mf	1188f	1202f	
1183m		1185f	
1159mF	1158mF	1167m	vNC, δ _{al} CH ₂
1142f	1124f	1070mf	v _{ar} CC
1127f	1071f	1033m	
1090mF	1046mf		
1039mF	1037mf		
984m	999f	1001m	δ(CH) _{ar}
977m	976f	984f	v(CC) _{al}
949mf	957f	947f	
898mf	882mf	886f	
864m	851mf	865f	δ _{anel}
824m	827m	836mf	
814m	809m	820mf	
788m	768m	770mf	γ(C-H), v(CC) _{ar}
766m			ρ(CH ₂)
687f	697f	698f	δ(CC)
	632f	638f	v _{as} Cu-N
576f	572f	587f	γ(CH)
	541f	542f	v _s Cu-N
	470f	472f	vCu-O
466f	459f	459f	δ(C-H) _{anel}
447f	440f	441f	τ(C-C)
	416f	420f	vCu-O
		321f	vCu-Cl

v deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} =aromático; ()_{im} =imínico; F =forte; mF= média forte; m =média; mf =média fraca; f =fraca; ma= media alargada

4.5.2 Espectros eletrônicos no uv-vis

Na figura 4.20, item (a) e (b) novamente pode se observar o deslocamento da banda referente ao cromóforo C=N para uma região de menor energia como resultado da formação do complexo.

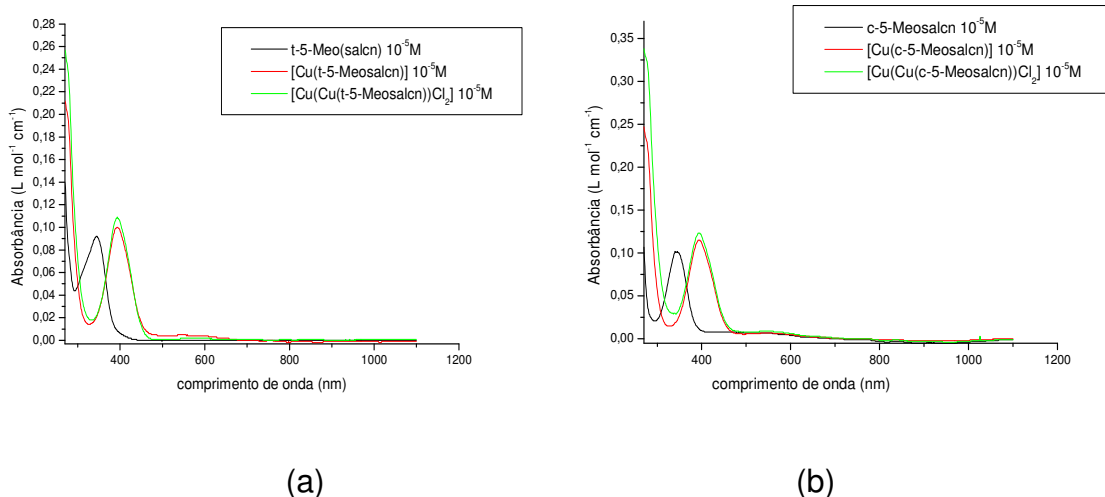


FIGURA 4.20- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta- visível para o ligante 5-MeOsalcn e seus respectivos complexos de cobre: (a) compostos *trans* (b) compostos *cis*.

Observamos também o aparecimento das bandas *d-d* para os complexos mono e binucleares, figura 4.21, item (c) e (d).

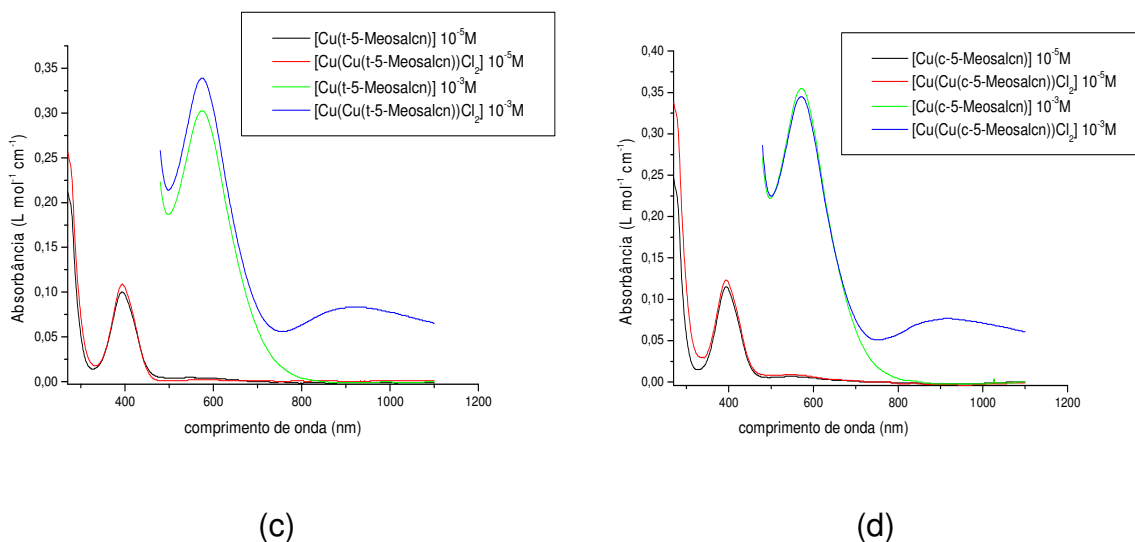


FIGURA 4.21- Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta- visível para o complexo [Cu(5-MeOsalcn)] e [Cu(Cu(5-MeOsalcn))Cl₂] em duas concentrações: (c) compostos *trans* (d) compostos *cis*.

Comparando as transições eletrônicas dos ligantes sem substituinte e dos com substituinte metoxi nas posições 5 e 5' podemos observar, novamente, deslocamento batocrômico, decorrente da adição de grupos auxocrômicos nestes ligantes, tabela 4.27.

TABELA 4.26- Comparação entre as atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes sem e com substituinte Metoxi nas posições 5 e 5', medidos em DMSO

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ (ϵ_{max})	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ (ϵ_{max})
<i>t</i> -salcn	316(9320)	409(237)
<i>t</i> -5-MeO(salcn)	345(8040)	432(89)
<i>c</i> -salcn	316 (8330)	408 (315)
<i>c</i> -5-MeO(salcn)	344 (9510)	426 (327)

As evidências de coordenação são deslocamento para menores frequências da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N, assim como desaparecimento da banda referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ e o surgimento das bandas *d-d* para os complexos mono e binucleares, tabela 4.28.

TABELA 4.27- Dados espectros eletrônicos dos compostos com substituinte Metoxi nas posições 5 e 5'.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ (ϵ_{max})	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ (ϵ_{max})	<i>d-d</i> λ (ϵ_{max})	<i>d-d</i> λ (ϵ_{max})
(<i>t</i> -5-MeOsalcn)	345(8040)	432(89)		
[Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn)]	393(9670)		574(303)	
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	393(10920)		574(339)	923(83)
(<i>c</i> -5-MeOsalcn)	344 (9510)	426 (327)		
[Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn)]	393 (11000)		571 (355)	
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	394(11000)		572 (345)	918 (77)

As transições *d-d*, específicas do centro metálico não sofreram influência da inclusão do substituinte.

4.6 ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DOS LIGANTES

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

Devido ao paramagnetismo do íon metálico Cu(II), não foi possível o estudo dos complexos por RMN ^1H e ^{13}C ; porém, estes estudos foram realizados para todos os ligantes livres.

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

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

De acordo com a literatura, atribui-se ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ os sinais na região entre 8,4 e 8,10 ppm, nos espectros de ^1H RMN dos ligantes. Os sinais na região de 7,3 a 6,3 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático, condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 7,6 a 6,8 ppm à região dos aromáticos. O sinal na região de cerca de 3,2 ppm foi atribuído aos hidrogênios ligado ao carbono do cicloexano vizinho ao nitrogênio imínico e os sinais entre 1,47-2,03 foram atribuídos aos outros hidrogênios do cicloexano. Observou-se também um singlete em cerca de 13,5 ppm e atribui-se aos hidrogênios ligados ao oxigênio. Nos espectros de ^1H RMN dos compostos com substituinte surge um sinal em 3,78 ppm referente aos hidrogênios do grupo OCH_3 . Abaixo estão representados os espectros de ^1H RMN dos ligantes e cada tabela corresponde à figura anterior a ela.

SpinWorks 2.5: PROTON CDCI3 C:\NMRData nmrsu

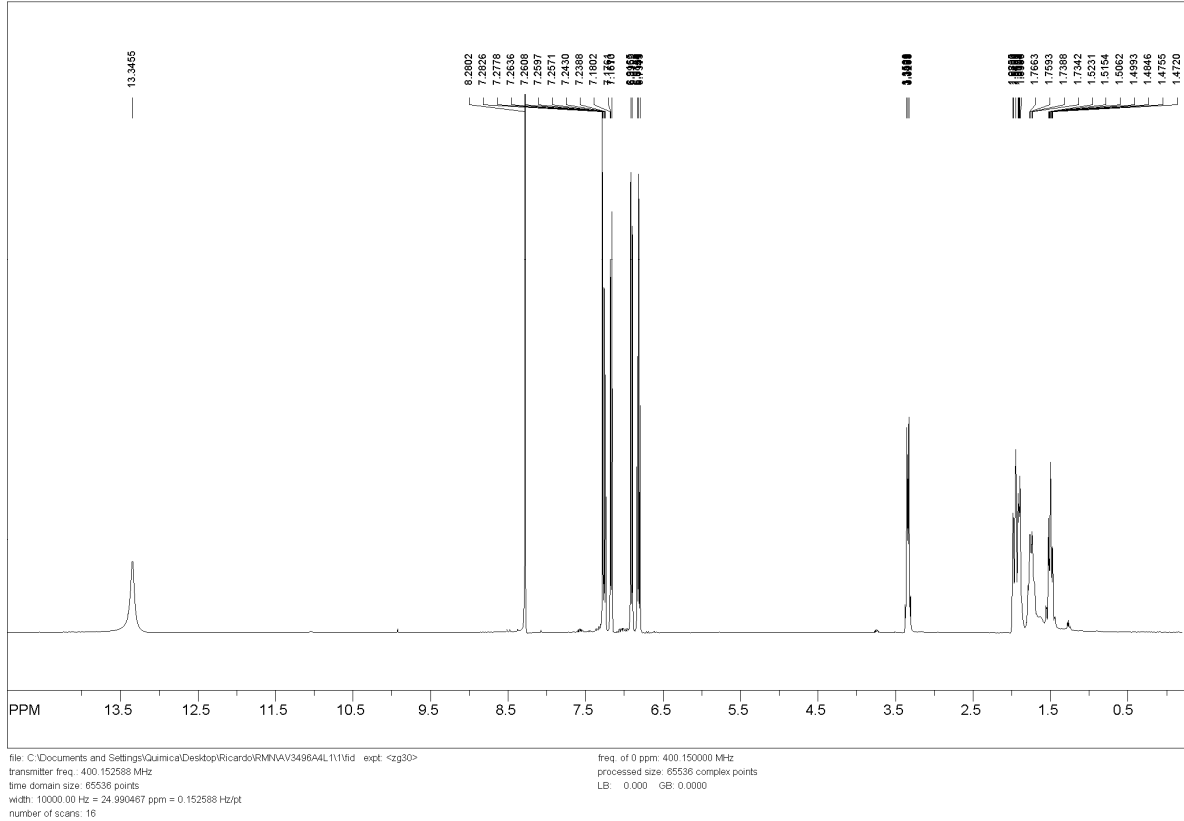


FIGURA 4.22- Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-salcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

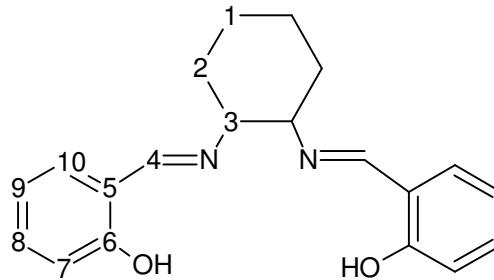


TABELA 4.28- deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-salcn em CDCl_3 .

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>trans</i> -salcn	13,34(s)	8,28(s)	6,77-7,28(m)	3,28-3,35(m)	1,47-1,98 (m)
<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)

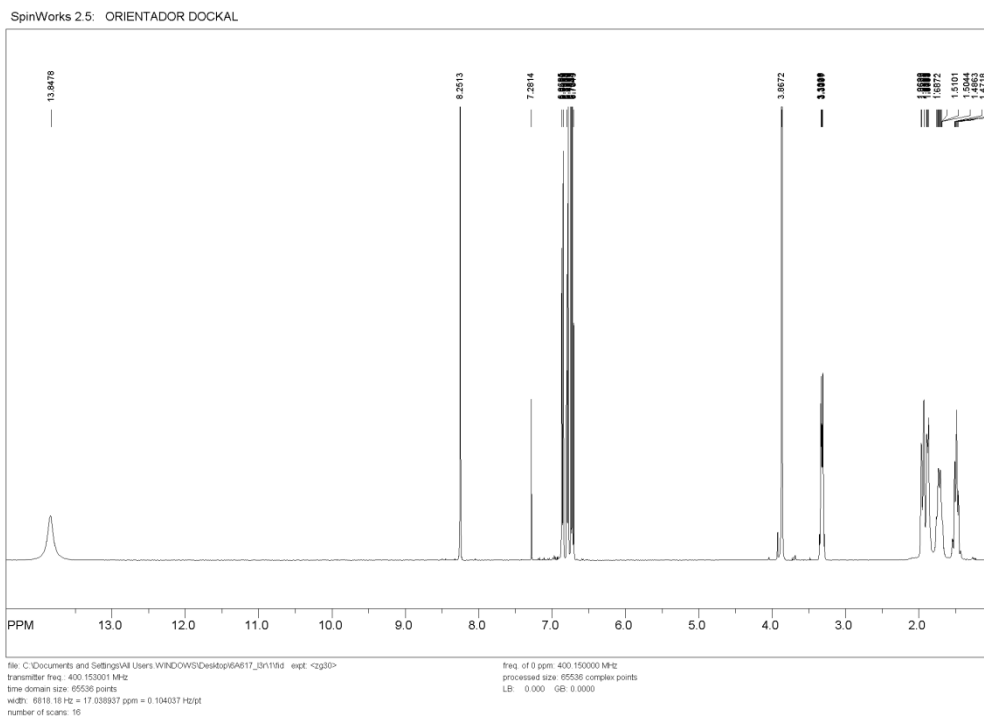


FIGURA 4.23- Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-3-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

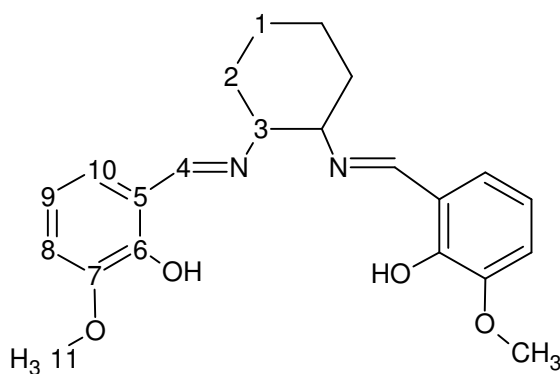


TABELA 4.29- deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-3-MeOsalcn em CDCl_3

	δOH	$\delta \text{C4-H}$	δfenil	$\delta \text{O-CH}_3$	$\delta \text{C3-H}$	$\delta \text{C2-C1-H}$
<i>t</i> -3-MeOsalcn	13,82(s)	8,25(s)	6,70-7,28(m)	3,86(s)	3,33-3,30(m)	1,46-1,96 (m)
<i>c</i> -3-MeOsalcn	13,92(s)	8,31(s)	6,72-6,90 (m)	4,08(s)	3,66-3,68(m)	1,44-1,97(m)

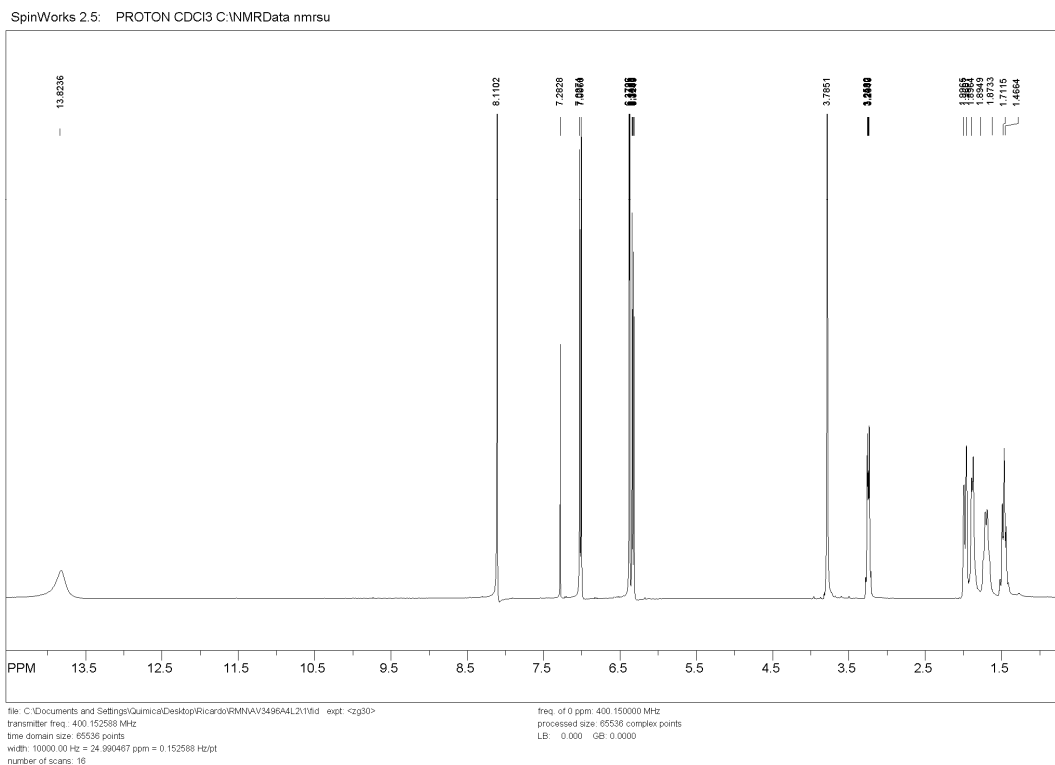


FIGURA 4.24- Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-4-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

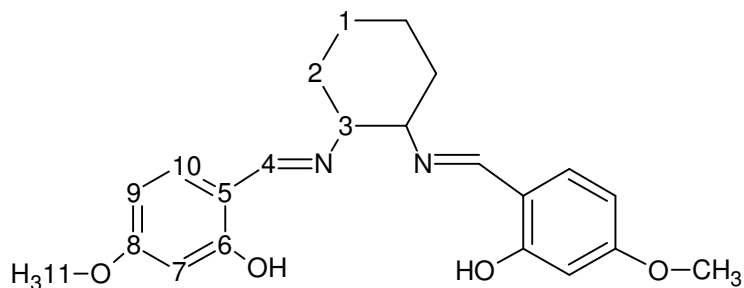


TABELA 4.30- Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-4-MeOsalcn em CDCl_3

	δOH	$\delta \text{C4-H}$	δfenil	$\delta \text{O-CH}_3$	$\delta \text{C3-H}$	$\delta \text{C2-C1-H}$
<i>t</i> -4-MeOsalcn	13,82(s)	8,11(s)	6,31-7,02(m)	3,78(s)	3,23-3,35(m)	1,46-1,99 (m)

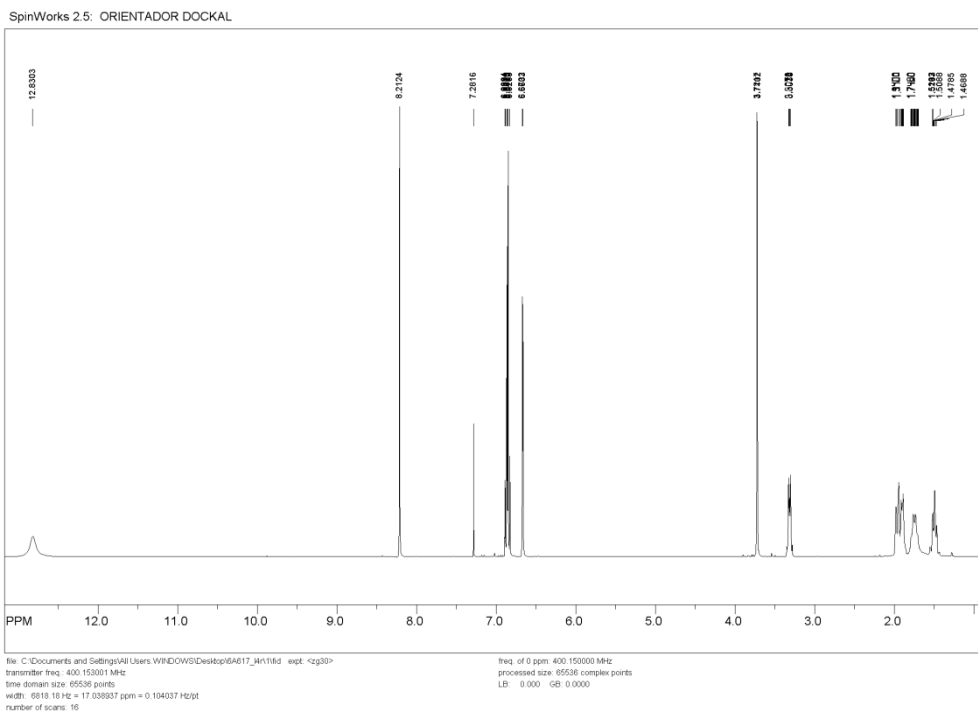


FIGURA 4.25- Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-5-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

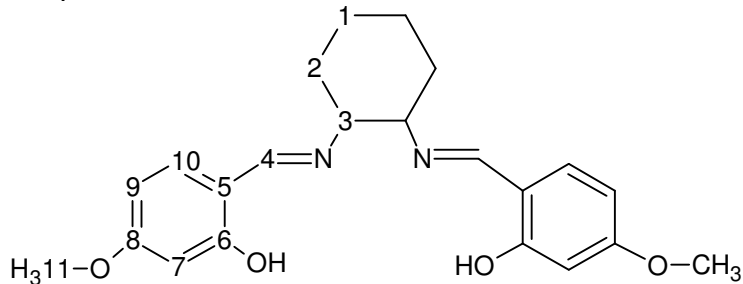


TABELA 4.31- Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-5-MeOsalcn em CDCl_3

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ O-CH ₃	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>t</i> -5-MeOsalcn	12,82(s)	8,21(s)	6,66-6,88(m)	3,72(s)	3,30-3,32(m)	1,46-1,97 (m)
<i>c</i> -5-MeOsalcn	12,91(s)	8,32(s)	6,76-6,93(m)	3,77(s)	3,62-3,64(m)	1,59-2,03 (m)

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

Os espectros de ^{13}C RMN para os ligantes livres foram obtidos em CDCl_3 , sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (TOZZO, 2008; ROZWADOWSKI, 2002; FELÍCIO, 1999; ROMERA, 2007). Nas tabelas encontramos valores de deslocamentos químicos bem próximos quando comparamos *cis* e *trans*. Analisando os compostos de maneira comparativa com e sem substituinte observamos deslocamentos químicos diferentes para os mesmos carbonos. Os sinais dos carbonos 1, 2, 3 e 4 permanecem quase inalterados. Os sinais dos carbonos 5, 7 e 9 deslocam para região de maior deslocamento químico, e os sinais dos carbonos 6, 8 e 10 para regiões de menor deslocamento químico. Também podemos observar o aparecimento do sinal em 55,3 ppm.

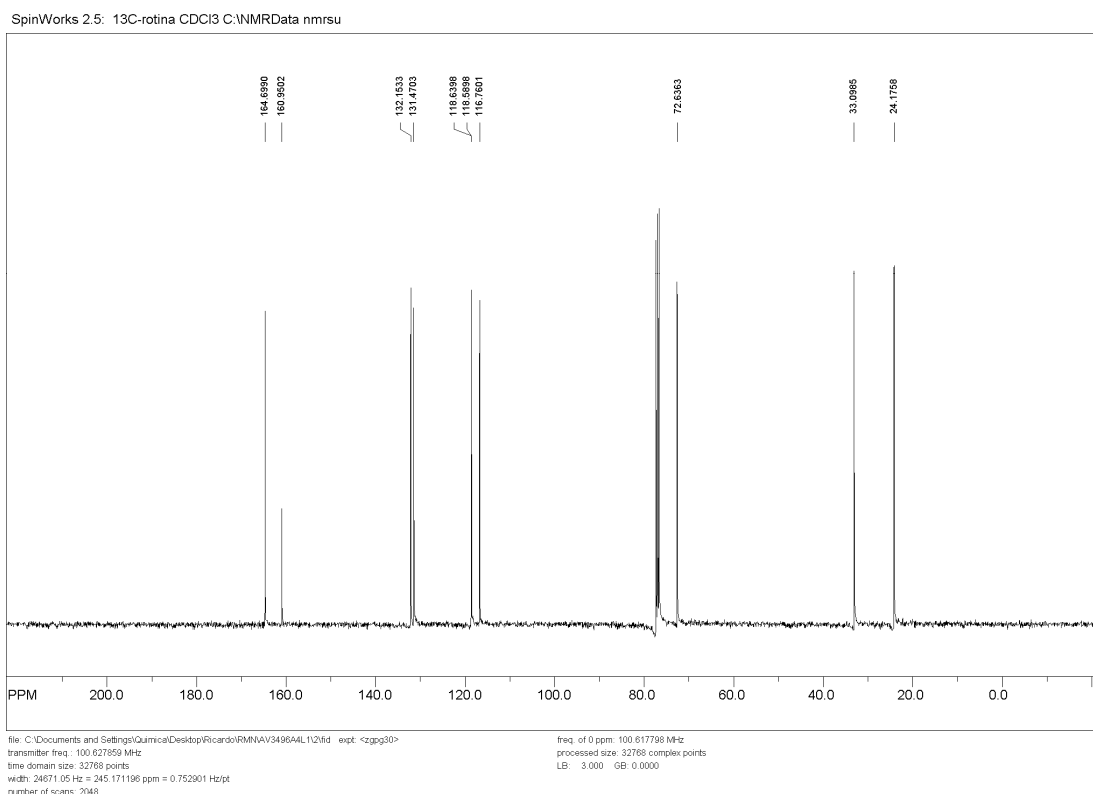
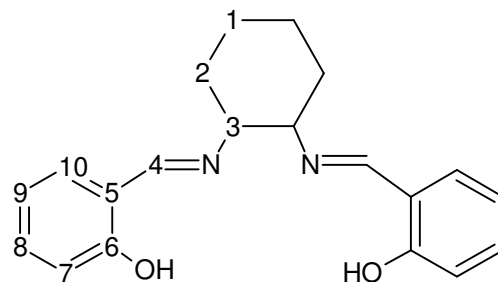
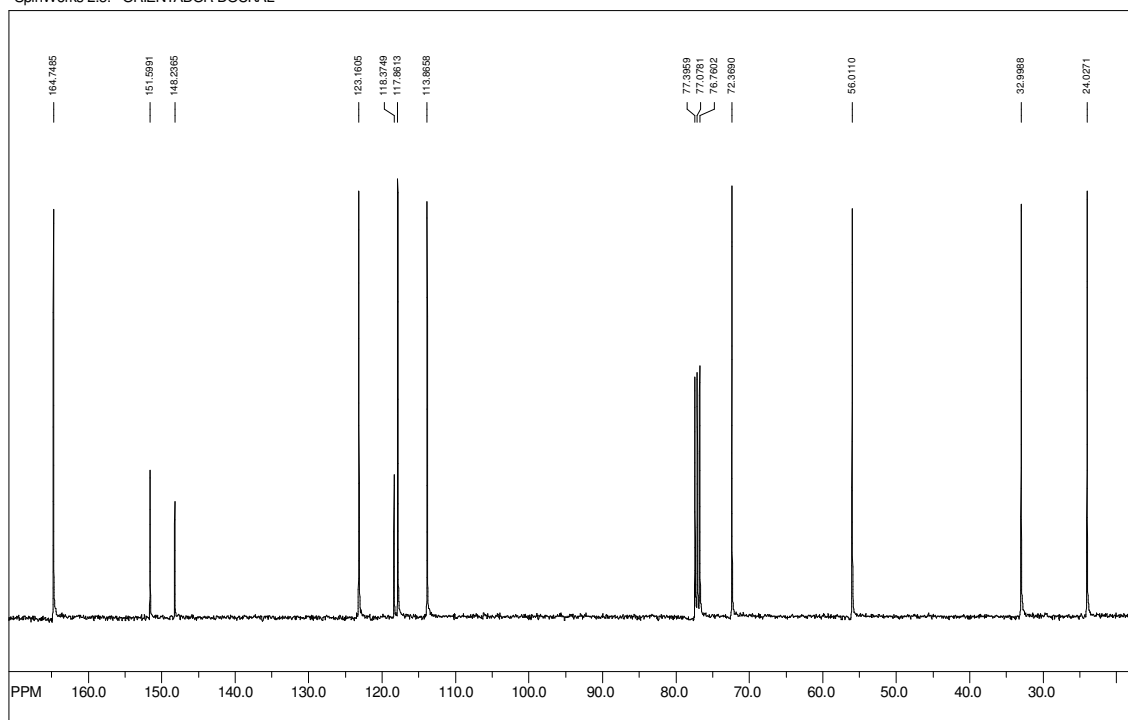


FIGURA 4.26- Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-salcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

TABELA 4.32- Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *t*-salcn em CDCl_3 .

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

SpinWorks 2.5: ORIENTADOR DOCKAL



file: C:\Documents and Settings\All Users\WINDOWS\Desktop\6A617_3n2fcd exp1 -<zzgg30>
 transmitter freq.: 100.627859 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 24671.05 Hz = 245.171196 ppm = 0.752901 Hz/pt
 number of scans: 1024

freq. of 0 ppm: 100.617798 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

FIGURA 4.27- Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-3-MeOsalcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

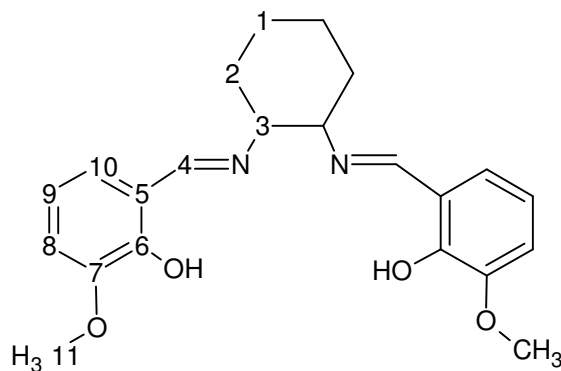


TABELA 4.33- Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *t*-3-MeOsalcN em CDCl₃.

C	<i>Trans</i> $\delta^{13}\text{C}$	<i>Cis</i> $\delta^{13}\text{C}$
1	24,0	22,4
2	32,9	30,3
3	72,3	68,9
4	164,7	164,1
5	118,3	118,7
6	151,5	152,1
7	148,2	147,6
8	113,8	115,4
9	117,8	117,7
10	123,1	123,2
11	56,0	64,4

SpinWorks 2.5: 13C-rotina CDCl3 C:\NMRData nmrsu

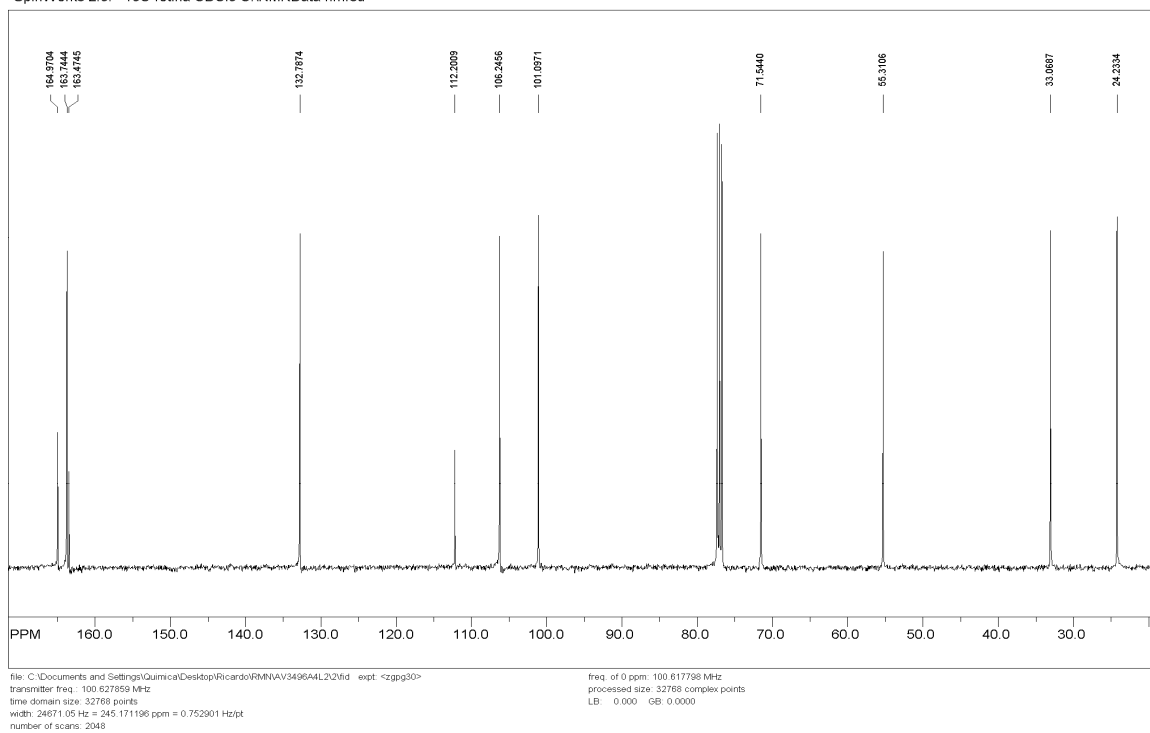
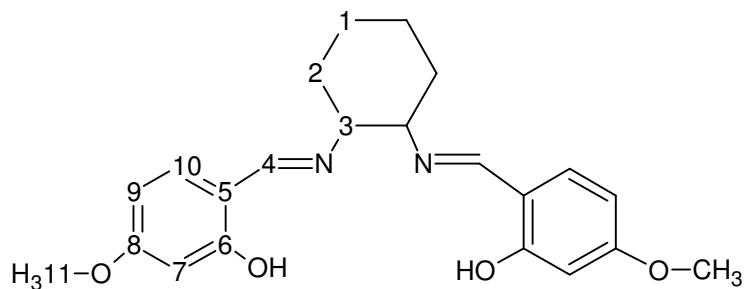
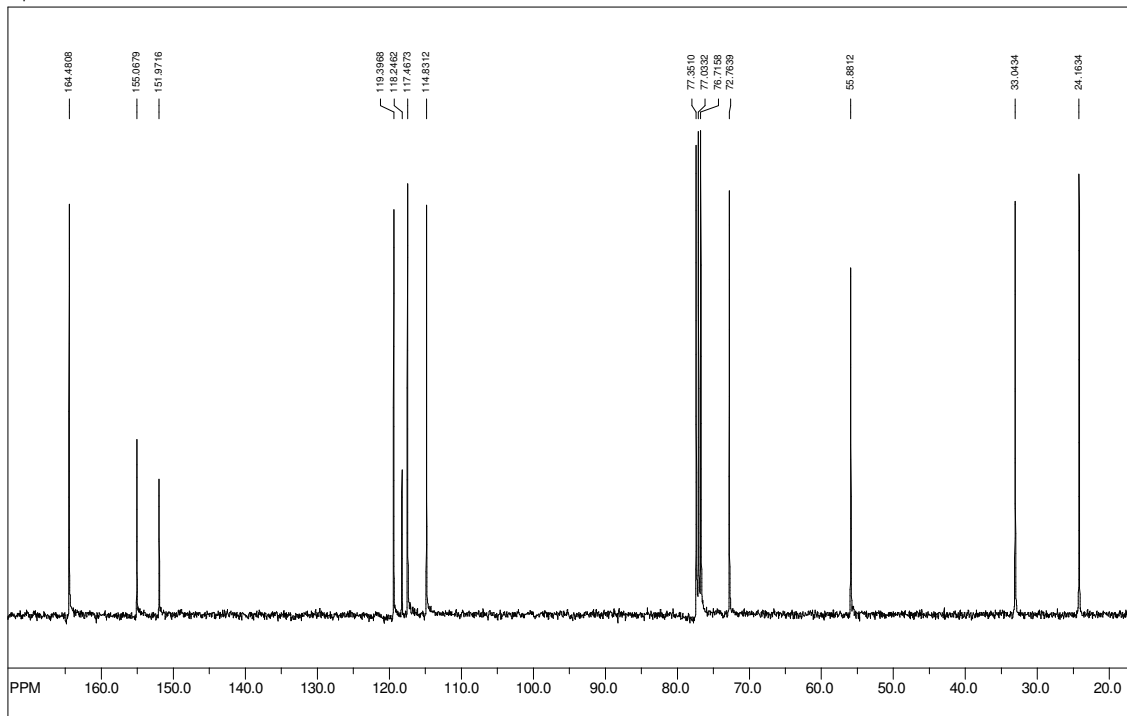


FIGURA 4.28- Espectro de RMN ¹³C do ligante *t*-4-MeOsalcN utilizando como solvente CDCl₃ e como padrão interno TMS.

TABELA 4.34- Deslocamento dos C dos ligantes *t*-4-MeOsalcN em CDCl_3 .

C	Trans $\delta^{13}\text{C}$
1	24,2
2	33,0
3	71,5
4	164,9
5	112,2
6	163,4
7	101,0
8	163,7
9	106,2
10	132,7
11	55,3

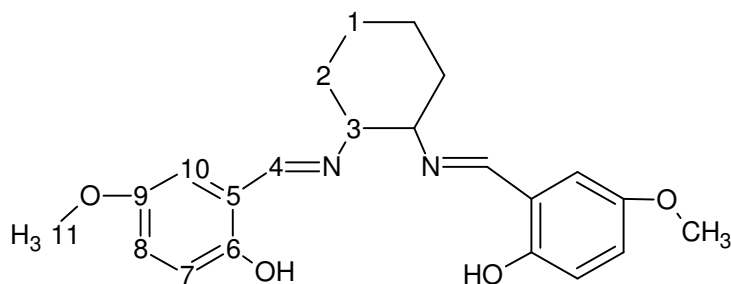
SpinWorks 2.5: ORIENTADOR DOCKAL



file: C:\Documents and Settings\All Users\WINDOWS\Desktop\6A617_4r\2fid exp1 <zggg30>
 transmitter freq.: 100.627859 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 246571.05 Hz = 245.171196 ppm = 0.752901 Hz/pt
 number of scans: 1024

freq. of 0 ppm: 100.617798 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

FIGURA 4.29- Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-5-MeOsalcN utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

TABELA 4.35- Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *trans* 5-MeOsalcn em CDCl₃

C	<i>Trans</i> δ¹³C	<i>Cis</i> δ¹³C
1	24,1	22,5
2	33,0	30,6
3	72,7	69,5
4	164,4	163,8
5	114,8	114,9
6	155,0	155,3
7	118,2	118,4
8	117,4	117,7
9	151,9	151,9
10	119,3	119,4
11	55,8	55,9

Analisando os dados anteriormente descritos nas tabelas 32, 33, 34 e 35 que foram atribuídos de forma comparativa com dados da literatura, observamos que os sinais referentes aos carbonos do cicloexano aparecem entre 22 e 72 ppm. O sinal para o carbono do grupo imina foi observado na região de 164 ppm e não sofre deslocamento considerável quando comparamos os ligantes. Os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos aparecem na região de 113 a 163 ppm, sendo que estes deslocamentos químicos dependem se há ou não substituinte e em qual posição ele se encontra. Por exemplo, o carbono aromático ligado ao grupo metóxi possui maior deslocamento químico do que um carbono que não possui grupo substituinte. O carbono do grupo OCH₃ aparece na região de 55 a 64 ppm, sendo que o maior deslocamento apresentado é para o ligante *cis* com substituinte na posição 3.

4.7 ESTUDOS CINÉTICOS

Os experimentos de cinética foram realizados com dois complexos mononucleares e com os complexos binucleares. Como os complexos binucleares sintetizados possuem dois centros metálicos próximos, apresentam ligantes lábeis, e sendo os centros metálicos cobre(II), podendo ser reduzidos durante o processo de catálise, eles são potencialmente bons para oxidação do catecol. Diante dessas propriedades dos complexos, como potenciais catalisadores, avaliou-se a atividade catecolase dos complexos a qual pode ser comparada com outros trabalhos encontrados na literatura.

Utilizamos o substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC) para estudo da atividade dos nossos complexos. Tal substrato é usado devido ao seu baixo potencial redox para o par catecol-quinona, o que o torna fácil oxidar para sua correspondente quinona, além disso, os grupos *terc*-butil tornam outras reações de oxidação e de abertura de anel mais lentas (NEVES *et. al.*, 2002; BELLE *et. al.*, 2000). A 3,5-di-*terc*-butil-o-benzoquinona é um produto considerado estável e apresenta forte absorção em 400 nm ($1900 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (NEVES *et. al.*, 2002; BELLE *et. al.*, 2000; FERNANDES *et. al.* 2001).

As cinéticas foram realizadas em condição de pseudo-primeira ordem, onde em um primeiro momento manteve-se constante a concentração do substrato ($9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), e variou-se a concentração do complexo ($9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Depois, variou-se a concentração do substrato ($4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e manteve-se constante a concentração do complexo ($9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Para a determinação dos parâmetros cinéticos, usou-se o método das velocidades iniciais, onde observa-se a formação do produto durante dois minutos de reação nas mesmas condições de reação mostradas anteriormente.

Para critério de comparação, inicialmente mediu-se a velocidade de reação apenas com o substrato catecol; assim podemos avaliar se nosso complexo está ou não catalisando a reação. A figura 4.31 mostra a cinética de oxidação do substrato 3,5-DTBC ($k=2,27 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) pelo O_2 , não catalisada. E na figura 4.30 podemos observar o esquema ilustrativo da reação de oxidação do 3,5-DTBC catalisada por um complexo.

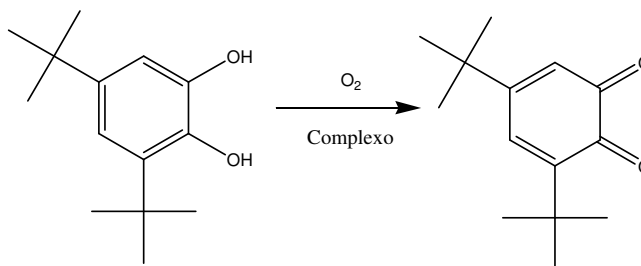


FIGURA 4.30- Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC (SELMECZI *et. al.*, 2003)

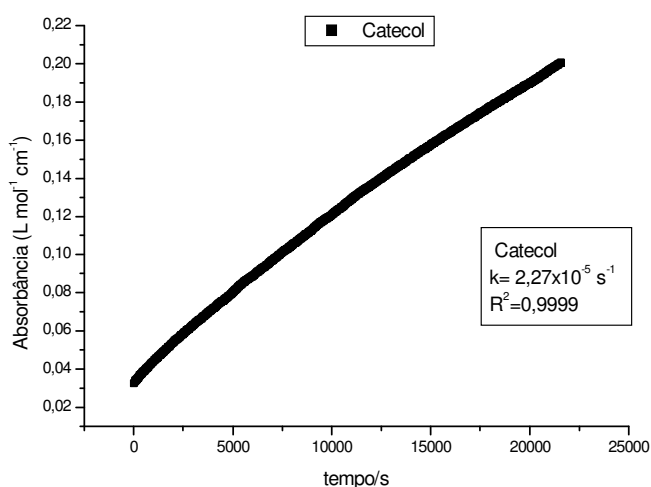


FIGURA 4.31- Cinética de oxidação não catalisada do substrato 3,5-DTBC em metanol a 25°C.

4.7.1 Efeito da concentração do complexo na oxidação do 3,5-DTBC

O efeito da concentração do complexo na oxidação do substrato foi avaliado para dois complexos mononucleares e para todos os complexos binucleares. Para os complexos binucleares foram realizados experimentos para a medição da velocidade inicial. Para os complexos [Cu(*t*-salcn)], [Cu(*c*-salcn)], [Cu(Cu(*t*-salcn))Cl₂], [Cu(Cu(*c*-salcn))Cl₂], [Cu(Cu(*t*-5-MeOsalcN))Cl₂] e [Cu(Cu(*c*-5-MeOsalcN))Cl₂] foram realizados experimentos de 6 horas e a partir desses experimentos obtivemos as constantes de velocidade da reação. Abaixo podemos observar a cinética para o composto [Cu(Cu(*t*-salcn))Cl₂]. Os gráficos das cinéticas dos outros complexos estão no apêndice A.

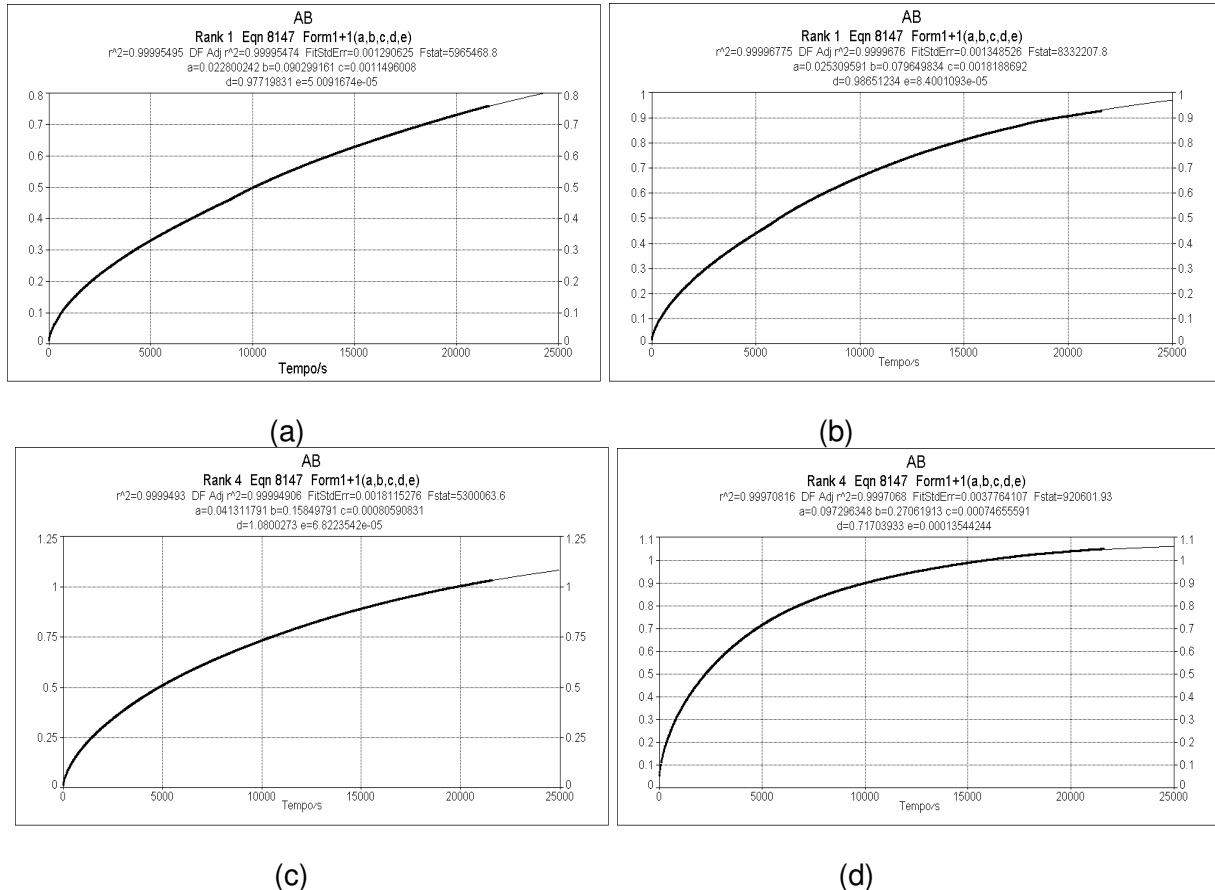


FIGURA 4.32- Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do substrato 3,5-DTBC e variando a concentração do complexo. (a) $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Os dados foram obtidos através do programa computacional Jadel Table Curve 2D. Usando os dados obtidos por esse programa podemos supor que a reação ocorre em duas etapas (forma 1+1), ou seja, apresenta duas reações consecutivas. Por isso apresenta duas constantes de velocidade. A auto oxidação do 3,5-DTBC foi calculada utilizando a forma 1, uma vez que ela depende apenas da concentração do catecol.

$$\text{Forma 1, } y = a + b(1 - e^{-cx})$$

$$\text{Forma 1+1, } y = a + b(1 - e^{-cx}) + d(1 - e^{-ex})$$

Na tabela 4.37 estão expostos os valores das constantes de velocidade para alguns complexos variando a concentração do complexo e mantendo constante a concentração do substrato.

TABELA 4.36- Constantes de Velocidade obtidas para os complexos, mantendo constante a concentração do substrato ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em .

	k/s^{-1}			
	5 μL ($2,43 \times 10^{-6} \text{ M}$)	10 μL ($4,97 \times 10^{-6} \text{ M}$)	15 μL ($7,44 \times 10^{-6} \text{ M}$)	20 μL ($9,90 \times 10^{-6} \text{ M}$)
[Cu(<i>t</i> -salcn)]				$2,97 \times 10^{-5}$ $3,84 \times 10^{-5}$
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	$1,14 \times 10^{-3}$ $5,01 \times 10^{-5}$	$1,82 \times 10^{-4}$ $8,40 \times 10^{-5}$	$8,05 \times 10^{-4}$ $6,82 \times 10^{-5}$	$7,47 \times 10^{-4}$ $1,35 \times 10^{-4}$
[Cu(<i>c</i> -salcn)]				$2,66 \times 10^{-5}$ $3,42 \times 10^{-5}$
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	$8,99 \times 10^{-4}$ $5,63 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-3}$ $7,01 \times 10^{-5}$	$7,32 \times 10^{-4}$ $7,67 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-3}$ $1,35 \times 10^{-4}$
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	$1,04 \times 10^{-3}$ $4,75 \times 10^{-5}$	$7,31 \times 10^{-4}$ $7,12 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-3}$ $8,35 \times 10^{-5}$	$8,94 \times 10^{-4}$ $1,17 \times 10^{-4}$
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	$8,37 \times 10^{-4}$ $5,21 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-3}$ $7,93 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-3}$ $9,10 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-3}$ $1,83 \times 10^{-4}$

Por meio da análise dos dados acima podemos observar que quando comparamos os valores da constante de velocidade para os complexos com o valor obtido considerando apenas a atividade oxidativa do oxigênio dissolvido no solvente, observamos que todos os complexos possuem constantes maiores do que a apresentada sem complexo. Sendo assim, considera-se que os complexos atuam como catalisadores da reação. Para as constantes apresentadas pelos complexos mononucleares observamos apenas um pequeno incremento de velocidade. Já para os complexos binucleares, observamos incrementos de até duas ordens de grandeza nas constantes de velocidade, demonstrando assim a superioridade dos complexos binucleares frente aos complexos mononucleares.

Com o intuito de se ter um maior conhecimento sobre o mecanismo de oxidação promovido por nossos complexos binucleares realizamos os experimentos de velocidade inicial para dois dos complexos. Na figura 4.33 podemos observar o comportamento da velocidade inicial de oxidação com o aumento da concentração do complexo para os complexos testados.

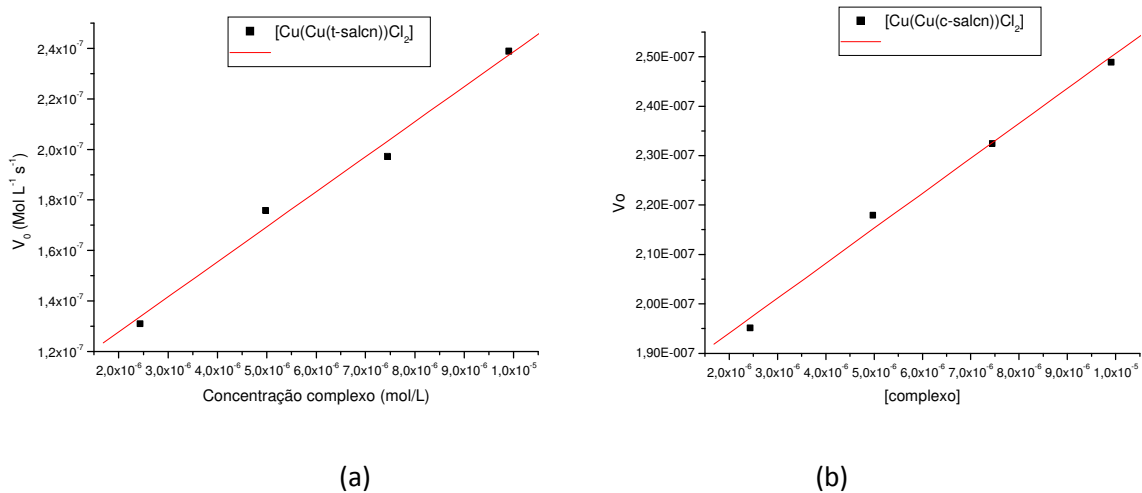


FIGURA 4.33- Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração dos complexos (a) $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$ em solução a 25°C. Condições: $[\text{substrato}] = 0,99 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] = 2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 4.37- Velocidades iniciais variando a concentração dos complexos

	V_0 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)			
	$2,43 \times 10^{-6}$ (mol L^{-1})	$4,97 \times 10^{-6}$ (mol L^{-1})	$7,44 \times 10^{-6}$ (mol L^{-1})	$9,90 \times 10^{-6}$ (mol L^{-1})
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$	$1,31 \times 10^{-7}$	$1,76 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$	$2,39 \times 10^{-7}$
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$	$1,95 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-7}$	$2,325 \times 10^{-7}$	$2,49 \times 10^{-7}$

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

4.7.2 Efeito da concentração do substrato na oxidação do 3,5-DTBC

O efeito da concentração do substrato foi avaliado para os mesmos complexos anteriormente descritos, dois complexos mononucleares e para todos os complexos binucleares. Para os complexos binucleares foram realizados experimentos para a medição da velocidade inicial. Para os complexos $[\text{Cu}(\text{t-salcn})]$, $[\text{Cu}(\text{c-salcn})]$, $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$ foram realizados experimentos com duração de 6 horas e a partir desses experimentos obtivemos as constantes de velocidade da reação.

Abaixo podemos observar a cinética para o composto $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$ variando-se a concentração do substrato. Os gráficos das cinéticas dos outros complexos estão no apêndice B.

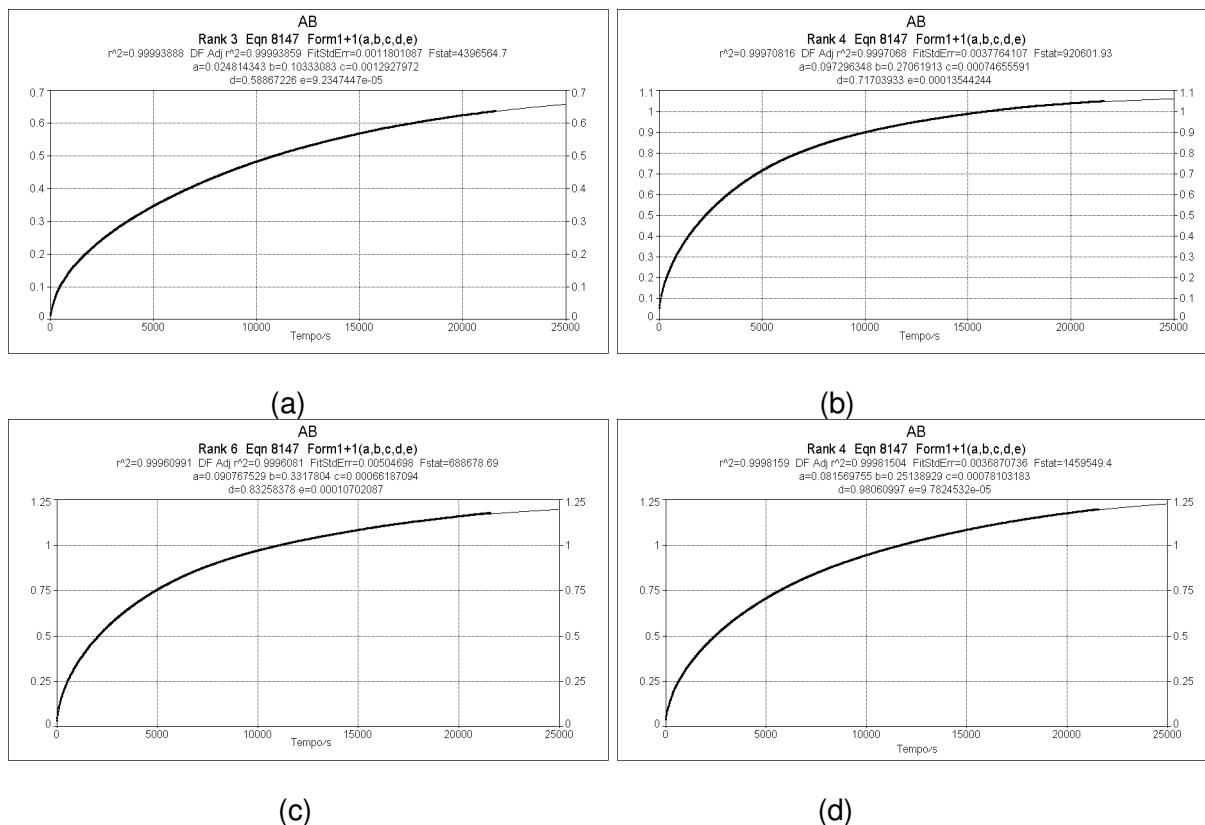


FIGURA 4.34- Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do complexo e variando a concentração do substrato. (a) $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Comparando a constante de velocidade obtida sem complexo e as obtidas com complexos observamos que a reações feitas na presença dos complexos possuem maiores constantes de velocidade, comprovando mais uma vez que os complexos testados são catalisadores da reação.

TABELA 4.38- Constantes de Velocidade obtidas para os complexos, variando a concentração do substrato e mantendo constante a concentração do complexo ($9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

	k/s^{-1}			
	$4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
[Cu(<i>t</i> -salcn)]		$2,97 \times 10^{-5}$		
		$3,84 \times 10^{-5}$		
[Cu(Cu(<i>t</i> -salcn))Cl ₂]	$1,29 \times 10^{-3}$	$7,47 \times 10^{-4}$	$6,62 \times 10^{-4}$	$7,81 \times 10^{-4}$
	$9,23 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$9,78 \times 10^{-5}$
[Cu(<i>c</i> -salcn)]		$2,66 \times 10^{-5}$		
		$3,42 \times 10^{-5}$		
[Cu(Cu(<i>c</i> -salcn))Cl ₂]	$1,22 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$
	$1,83 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$7,65 \times 10^{-5}$
[Cu(Cu(<i>t</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	$8,82 \times 10^{-4}$	$8,94 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-3}$
	$1,60 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-4}$
[Cu(Cu(<i>c</i> -5-MeOsalcn))Cl ₂]	$5,47 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$5,90 \times 10^{-4}$	$7,28 \times 10^{-4}$
	$8,82 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$7,67 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-4}$

Com o intuito de se ter um maior conhecimento sobre o mecanismo de oxidação promovido por nossos complexos binucleares realizamos os experimentos de velocidade inicial para todos os complexos. Na figura 4.35, podemos observar o comportamento da velocidade inicial de oxidação com o aumento da concentração do substrato utilizando como catalisador o complexo [Cu(Cu(*t*-salcn))Cl₂].

Na figura 4.35 observamos que com o aumento da concentração do substrato, a velocidade inicial medida tende a um patamar, evidenciando assim tendência a um perfil de saturação. Esta dependência da velocidade com a concentração do substrato sugere que a reação de oxidação ocorre com a formação de um intermediário complexo substrato. Este tipo de sistema pode ser tratado com o modelo de Michaelis-Menten (BANU, *et. al.*, 2008) fazendo ajuste dos dados pelo método de linearização de Lineweaver-Burk, obtendo os parâmetros cinéticos listados na tabela 4.40. O gráfico de duplo recíproco ($1/V_o$ vs $1/[\text{substrato}]$) para o sistema catalisado pelo complexo [Cu(Cu(*t*-salcn))Cl₂] é apresentado na figura 4.35.

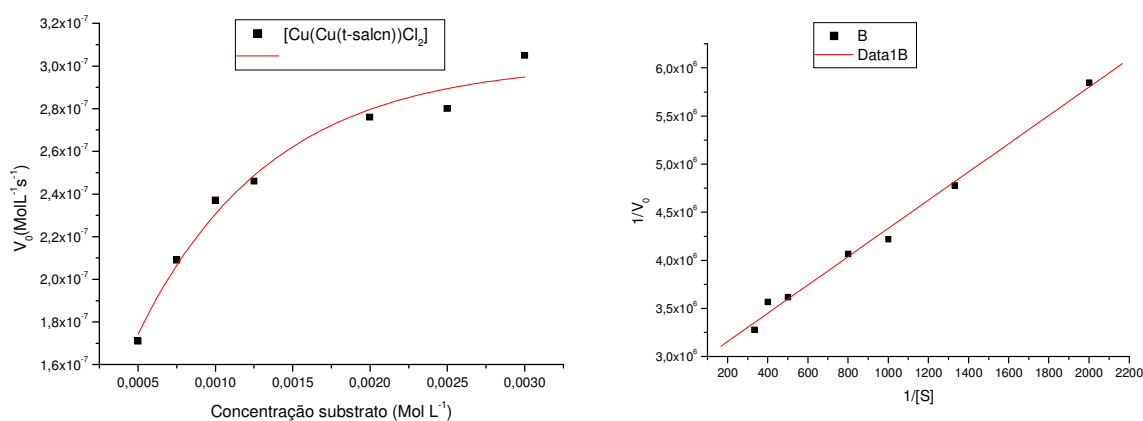


FIGURA 4.35- Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{substrato}] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 2,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 4.39- Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC promovida pelos complexos binucleares a 25°C.

Complexo	K_m (mol L^{-1})	V_{max} ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{cat} (s^{-1})	k_{cat}/K_m (mol L s^{-1})
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$	$5,12 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-7}$	0,035	68,24
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$	$5,64 \times 10^{-4}$	$3,69 \times 10^{-7}$	0,037	65,61
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-3-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$6,64 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-7}$	0,041	61,70
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-3-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$4,06 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-7}$	0,036	90,80
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-4-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$8,15 \times 10^{-4}$	$4,40 \times 10^{-7}$	0,045	55,16
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-4-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$1,57 \times 10^{-3}$	$5,97 \times 10^{-7}$	0,060	38,21
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$1,29 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-7}$	0,063	48,85
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	$3,04 \times 10^{-4}$	$3,96 \times 10^{-7}$	0,040	131,5

Dentre os complexos testados, todos os complexos binucleares apresentaram bons resultados, sendo que o complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$ foi o que apresentou maior constante catalítica. Observando os resultados observamos que há diferença nos valores das constantes catalíticas dos compostos *cis* e dos *trans*, mostrando que fatores estereoquímicos influenciam na atividade catalítica de oxidação do 3,5-DTBC.

Os compostos $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-salcn}))\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$ apresentaram as menores constantes catalíticas, fato que provavelmente se deve a menor

influencia de grupos retiradores de elétrons, já que estes compostos não possuem grupos metoxi. Estas diferenças também podem ser atribuídas às distâncias entre cobres, uma vez que o modo de coordenação do segundo cobre para os compostos com grupo metoxila pode ser de forma diferenciada; a correlação entre distância dos cobres e eficiência catalítica já é conhecida na literatura (KOVAL *et. al.*, 2006).

Comparando os valores encontrados na literatura com os obtidos nesse trabalho, observamos que os compostos sintetizados apresentam constante catalítica entre 0,035-0,063 s⁻¹, sendo que compostos com estruturas mais elaboradas, como as apresentadas pelos compostos **a** e **b**, apresentaram constantes catalíticas próximas a estes valores (tabela 4.41). Também observamos que os valores obtidos para nossos compostos são apenas cerca de 130 vezes menor que o melhor composto descrito na literatura até esta data **c** (BANU, 2008). As estruturas dos complexos citados são apresentadas na figura 4.36.

Comparando os valores obtidos com os publicados para a enzima catecol oxidase proveniente de batata doce (*Ipomoea batatas*) observa-se que os valores são muito menores que os valores apresentados pela enzima, na oxidação do catecol (1,2-di-hidroxibenzeno). Vale ressaltar que os valores apresentados pela enzima são em relação a um substrato que possui menor impedimento espacial. Sendo assim, os compostos sintetizados podem apresentar maiores k_{cat} quando testados com catecois com menor impedimento espacial.

TABELA 4.40- Comparação dos valores de K_m e k_{cat} entre compostos descritos na literatura, complexo $[Cu(Cu(t-5-MeOsalcn))Cl_2]$ e IbCO.

Compostos	K_m (mol L ⁻¹)	k_{cat} (s ⁻¹)
Composto a (NEVES, 2002)	$7,9 \times 10^{-4}$	0,0079
Composto b (WEGNER, 2003)	$5,9 \times 10^{-3}$	2,75
Composto c (BANU, 2008)	$2,3 \times 10^{-3}$	9,00
$[Cu(Cu(t-5-MeOsalcn))Cl_2]$	$1,29 \times 10^{-3}$	0,063
Catecol oxidase de <i>Ipomoea batatas</i> (EIKEN <i>et. al.</i> , 1998)	$2,5 \times 10^{-3}$	2293

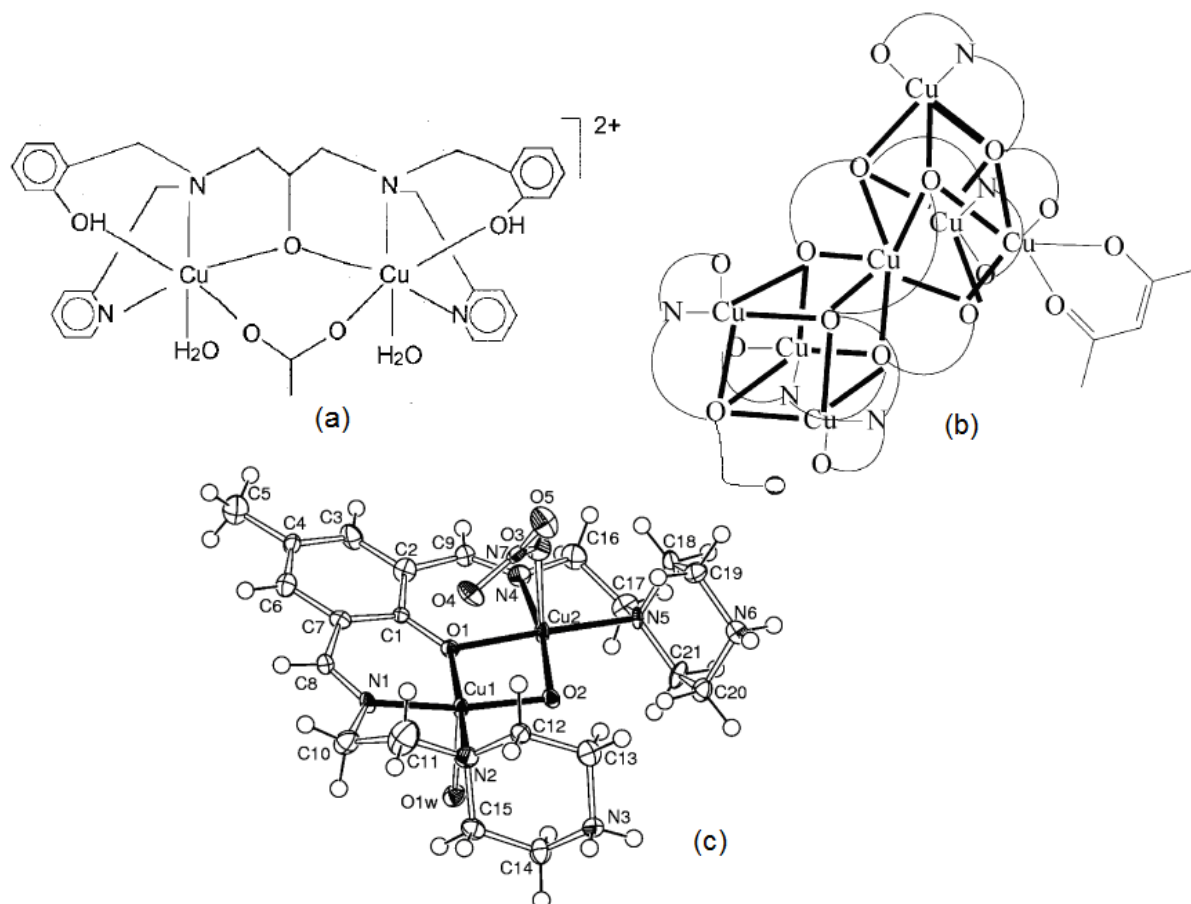


FIGURA 4.36- Estrutura dos três catalisadores descritos na tabela 40 sintetizados por Neves(a), Wegner(b) e Banu(c), respectivamente.

As altas constantes catalíticas apresentadas por nossos compostos confirmam a relevância apresentada por estes complexos como modelos funcionais da atividade catalítica da enzima catecol oxidase.

4.7.3 Acompanhada pelo CG

De posse dos dados anteriores de velocidades iniciais e constantes catalíticas, observamos que os complexos binucleares são bons catalisadores. A partir dessa observação fomos motivados a medir a porcentagem de conversão do 3,5-DTBC à sua respectiva quinona. As cinéticas acompanhadas por cromatografia gasosa foram realizadas utilizando oxigenação com fluxo constante de oxigênio molecular a mistura reacional. As reações foram realizadas novamente em metanol e a temperatura de 25°C, para a manutenção do sistema equivalente ao obtido nas medições de velocidades iniciais. 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 ou obtidos nas reações (solvente, substrato, produto). Os tempos de retenção do substrato e do produto foram identificados utilizando amostras obtidas comercialmente.

Os rendimentos foram obtidos por uma curva de calibração construída com valores coletados dos cromatogramas de área e concentração da quinona correspondente, figura 4.37. As concentrações variam de 20 a 100% dos valores de produto obtido nas reações.

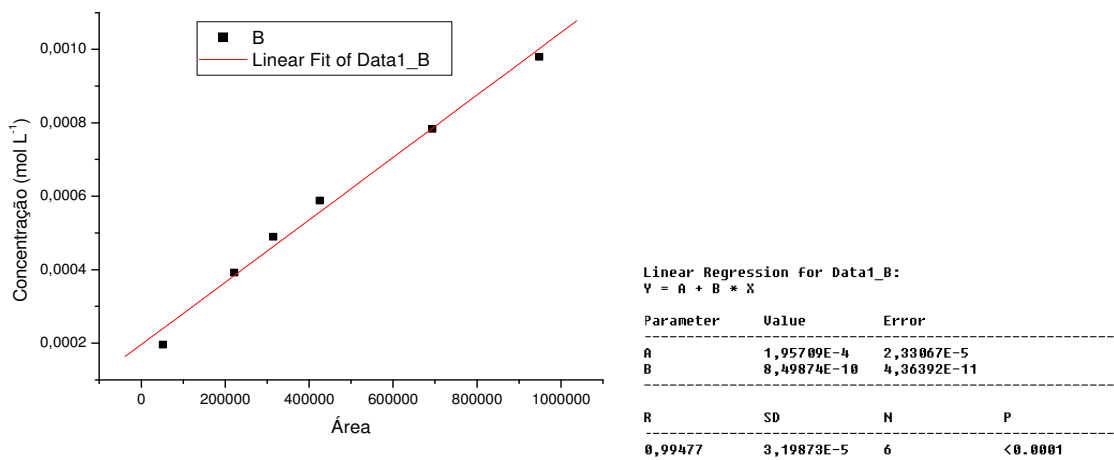


FIGURA 4.37- Curva de padrão empregado na quantificação das reações de oxidação (Área do cromatograma correspondente vs. concentração de quinona).

Na figura 4.38 é mostrado um cromatograma com os sinais de formação da 3,5-DTBQ e de consumo do 3,5-DTBC.

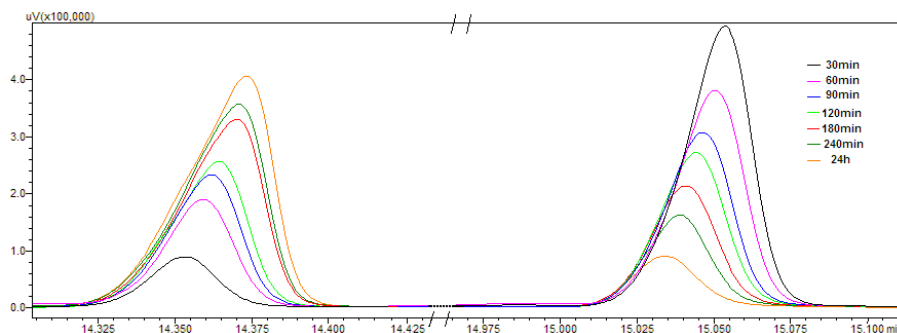


FIGURA 4.38- Cromatogramas das alíquotas de 1 μ L retiradas das reações de oxidação do 3,5-DTBC utilizando como catalisador $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-salcn})\text{Cl}_2)]$, os sinais mostrados são: em 14,3 minutos formação da 3,5-DTBQ e em 15 minutos consumo do 3,5-DTBC.

Os valores obtidos para as reações após 24 horas, figura 4.39 e tabela 4.42, nos mostram que os complexos testados apresentam atividade catalítica e convertem mais de 80% do substrato em menos de 5 horas, sendo que, o rendimento no final de 24 horas é de mais de 90% para três dos complexos testados. O complexo que apresenta a maior porcentagem de conversão é o complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$, esse mesmo complexo apresenta mais de 90% de conversão em menos de 2,5 horas.

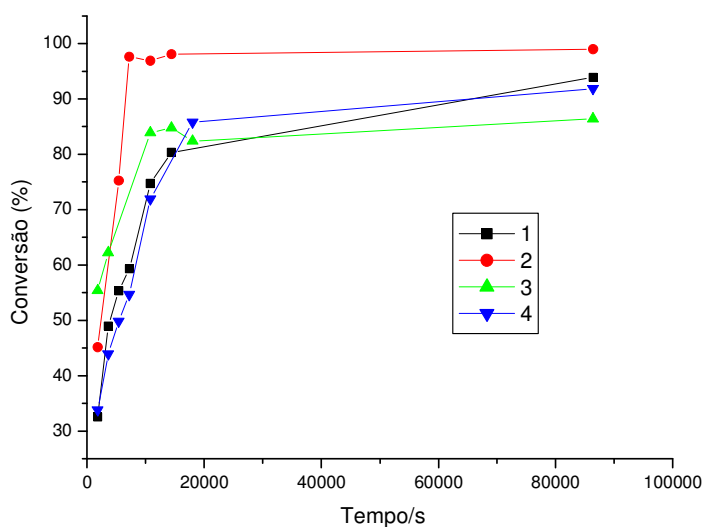


FIGURA 4.39- Gráfico da conversão do 3,5-di-terc-butilcatecol em porcentagem. A numeração 1, 2, 3 e 4 corresponde aos complexos $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$, respectivamente.

TABELA 4.42- Conversão do 3,5-DTBC em 3,5-DTBQ após 24 horas.

COMPLEXO	CONVERSÃO (%)
(1) $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$	93,91
(2) $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$	99,01
(3) $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	86,41
(4) $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$	91,86

Estes valores de conversão são comparáveis aos obtidos por Midões e colaboradores, onde foi obtido 98% de conversão do 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ em 24 horas com complexos de cobre(II) (MIDÕES *et. al.*, 2008).

Analisando estes resultados observamos novamente que os complexos *cis* são superiores aos complexos *trans* na oxidação, uma vez que apresentam maiores porcentagens de oxidação após 24 horas de reação. A superioridade dos complexos *cis* pode ser, provavelmente, pela maior planaridade desses complexos, uma vez que isso facilitaria a entrada do 3,5-DTBC no sítio reacional. A maior planaridade desses compostos não foi comprovada por difração de raios-X, mas é especulada, devido ao fato de compostos semelhantes apresentarem estruturas distorcidas para complexos *trans* e estruturas planares para complexos *cis* (ROMERA, 2007).

5 CONCLUSÕES

As séries de bases de Schiff, seus complexos mononucleares e binucleares foram sintetizados com rendimentos satisfatórios, todos acima de 60%. Todos os compostos sintetizados são estáveis ao ar. As técnicas de análise dos compostos utilizadas foram de fundamental importância para a caracterização dos mesmos. Os espectros vibracionais e eletrônicos observamos a forte influência de grupos doadores de elétrons nas posições das bandas características das ligações C=N e C-O.

O efeito dos substituintes na estabilização do centro metálico complexado pela base de Schiff não pode ser observado com muita clareza, uma vez que estes efeitos podem ser bem sutis. Mas um indicativo dessa propriedade pode ser observado para o composto $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-5-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$, o qual é estabilizado a ponto de não labilizar o cloreto quando dissolvido em DMSO.

Para as reações de catálise foi observado que os complexos mononucleares apresentam pequena atividade catalítica comparada com seus respectivos complexos binucleares. Concluímos que os complexos binucleares sintetizados possuem alta atividade catalítica frente a oxidação do 3,5-DTBC. Comparando os complexos binucleares entre si observamos que o que possui a menor constante catalítica são os complexos *cis* e *trans* $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{salcn}))\text{Cl}_2]$, efeito dado provavelmente pela não influência de grupos retiradores de elétrons.

As diferentes estereoquímicas apresentadas pelos compostos *cis* e *trans* influenciam na atividade catalítica, justificando assim o estudo dos diferentes complexos, *cis* e *trans*.

Comparando com dados obtidos da literatura para compostos semelhantes, os compostos sintetizados nesse trabalho forneceram bons resultados de atividade catalítica e eficiência catalítica, apresentando-se cerca de 120 vezes menos eficientes que o melhor composto descrito até o momento. Sendo assim, estes compostos são bons modelos funcionais da atividade catalítica da enzima catecol oxidase.

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

do complexo sugere que a reação de oxidação é de primeira ordem em relação à concentração do complexo.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Aplicação de outras técnicas de análise como EPR e eletroquímica para um melhor entendimento da estrutura dos compostos apresentados neste trabalho; A eletroquímica também servirá para fazer correlações entre potenciais redox e atividade catalítica;

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

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

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

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAN, W., GELACHA, F.G., SAHA-MOLLER, C.R. & STEGMANN, V.R. "Chemoselective C-H oxidation of alcohols to carbonyl compounds with iodobenzene catalyzed by (salen)chromium complex" *J. Org. Chem.*, **65**: 1915-1918, 2000.

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

BANDINI, M., COZZI, P.G. & UMANI-RONCHI, A. "Enantioselective catalytic addition of allyl organometallic reagents to aldehydes promoted by [Cr(salen)]: the hidden role played by weak Lewis acids in metallo-salen promoted reactions" *Tetrahedron*, **57**: 835-843, 2001.

BANU, K. S., CHATTOPADHYAY, P., BANERJEE, A., BHATTACHARYA, S., SURESH, E., NETHAJI, M., ZANGRANDO, E., DAS, D., "Catechol Oxidase Activity of a Series of New Dinuclear Copper(II) Complexes with 3,5-DTBC and TCC as Substrates: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies" *Inorg. Chem.* **47**: 7083-7093, 2008.

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

BARTON, D.H.R., MATELL, A.E., SAWYER, D.T., "The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation" Plenum Press, New York, 1993.

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

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

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

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

BRUNNER, H. & OPITZ, D. "Enantioselective catalysis. Part 102. Epimerization of glucose and mannose in the presence of nickel(II) complexes of optically active ligands" *J. Mol.Catal.*, **118**: 273-282, 1997.

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

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

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

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

CINI, R., CAPUTO, P., INTINI, F. P. & NATILE, G. "Mechanistic and stereochemical investigation of imino ethers formed by alcoholysis of coordinated nitriles: X-rays crystal structures of cis and trans-bis(1-amino-1-methoxyetane)dichloroplatinum(II)" *Inorg. Chem.*, **34**:1130-1137, 1995.

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

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

DADFARNIA, S., SHABANI, A. M. H., TAMADDON, F. & REZAEI, M. "Immobilized salen (N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbet extraction/preconcentration and flow injection-flame atomic absorption spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, **539**:69-75, 2005.

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

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

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

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

ENNIS, M.D., GHAZAL, N.B., "The synthesis of (+)- and (-)-Flesinoxan: application of enzymatic resolution methodology", *Tetrahedron Lett*, **33**: 6287-6290, 1992.

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

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

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

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

GEARY, W.J., "The use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds" *Coordination chemistry Reviews*, **7**: 81, 1971.

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

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

GRUBER, S.J., HARRIS, C.M., SINN, E., "Metal complexes as ligands: Bi- and Tri-nuclear complexes derived from metal complexes of tetradentate salicylaldimines" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**: 1805-1830, 1968.

HAINES, A. H., *Methods for the oxidation of organic compounds*, Academic Press, San Diego, pg 1, 1988.

HARTOG J, WOUTERS W., "Flesinoxan hydrochloride", *Drugs of the future*, **13**: 31-33, 1988.

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

HUDLICKY, M. In *Oxidations in Organic Chemistry*. ACS Monograph Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990.

JAIN, R. K., CARMELIRT, P.F., "Vessels of death or life" *Sci. Am.*, **285**: 26-33, 38-45, 2001.

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

JAZDZEWSKI, B.A. TOLMAN, W.B., *Coord. Chem. Rev.* **633**: 200-202, 2000.
KAIN. W. J. *Chem Soc. Dalton Trans.*, The chemistry and biochemistry of the copper-radical interaction, 761-768, 2003.

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

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

KIEBOOM J.; BRINK, H.; VAN DEN, FRANKENA, J.; BONT, J.A.M., "The Production of 3-nitrocatechol by oxygenase-containing bacteria: optimisation of the nitrobenzene biotransformation by *Nocardia S3*. *Appl Microbiol Biotechnol*, **55**: 290-295, 2001.

KIRK KL, CREVELING CR "The chemistry and biology of ring-fluorinated biogenic amines". *Med Res Rev*, **4**: 189-220, 1984.

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

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

LEHNINGER, A.L. *Princípios de Bioquímica*. 5.Ed. São Paulo: Sarvier, 1989, Cap. 9.

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

LONTIE, R. *Copper Proteins and Copper Enzymes*, vol. 1-3, CRC Press, 1984.

MACMURRY, J., *Organic Chemistry*, 7^a ed., Thomson Brooks/Cole, pg. 233, 2008.

MIDÕES, A. C. D.; ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; TOZZO, E.; ROMERA S.; DE A.SANTOS, R. H.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic property of [Cu(SalaAHE)₂] (SalaAHE = salicylaldehydeimine-1-hydroxyethane) complex for the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol" *Polyhedron*, **27**: 59-64, 2008.

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

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

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

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

NIZHNIK, Y.P., SZEMIK-HOJNIK, A., DEPERASIN´SKA, I., JERZYKIEWICZ, L.B., KORABIK, M., HOJNIK, M., ANDREEV, V.P., "X-ray Crystal Structure and Magnetic and Photophysical Properties of Novel Copper(II) N-Oxide Adduct [(4-MPyO)₂(CuCl₂)₂(H₂O)(C₂H₅OH)] (4-MPyO) 4-(4-Methoxystyryl)pyridine N-Oxide". *Inorg. Chem.* **47**: 2103-2112, 2008.

PAHOR, N. B., CALLIGARIS, M., NARDIN, G., RANDACCIO, L., "N,N'-Ethylenebis(salicylideimine)" *Acta Cryst.*, B34, 1955, 998-1004, 1978.

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

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

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

PUSZKO, A., WASYLINA, L., PELCZYNSKA, M., STASZAK, Z., ADACH, A., CIESLAK-GOLONKA, M., KUBIAK, M., "Methyl-substituted 4-nitropyridine N-oxides as ligands: Structural, spectroscopic, magnetic and cytotoxic characteristics of copper(II) complexes", *J. of Inorg. Biochem.*, **101**: 117-126, 2007.

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

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

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

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

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

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

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

SAVA, G., ZORZET, S. MESTRONI, G. & ZASSINOVICH, G. "Antineoplastic activity of planar rhodium(I) complexes in mice bearing Lewis lung carcinoma and P388 leukemia." *Anticancer Res.*, **5**: 249-252, 1985.

SAVA, G., PACOR, S., CESCHIA, V., ZASSINOVICH, G. & MESTRONI, G. "Inhibition of carrageenin paw edema by pyridinalalkulimine rhodium(I) complexes" *Anticancer Res.*, **9**: 767-770, 1989.

SCHARRENBURG G.J.M. VAN, FRANKENA J., "Biokatalyse helpt farmaceutische industrie bij asymmetrische synthese", *Chemisch Magazine*, 284-286, 1996.

SCHWEIGERT N, ACERO JL, GUNTEN U VON, CANONICA S, ZEHNDER AJB, EGGEN R.I.L., "DNA degradation by the mixture of copper and catechol is caused by DNA-copper-hydroperoxo complexes, probably DNACu(I)OOH". *Environ Mol Mutag.*, **36**: 5-12, 2000.

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

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

SHELDON, R.A., ARENDS, I.W.C.E., Ten Brink, G. J. , Dijkman, A., " catalytic oxidations of alcohols" *Acc. Chem. Res.*, **35**: 774-781, 2002.

SHIRAI, K., "Screening of microorganisms for catechol production from benzene". *Agric. Biol. Chem.* **50**: 2875-2880, 1986.

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

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

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

SMITH, S.J., NOBLE, C. J., PALMER, R.C., HANSON, G. R., SCHENK, G., GAHAN, L.R., RILEY, M.J., "Structural and spectroscopic studies of a model for catechol oxidase" *J. of Bio. Inorg. Chem.* **13**: 499-510, 2008.

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

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

SYKES, A.G., CHRISTOPHER D. BORMAN, COLIN G. SAYSELL, ACHIM SOKOLOWSKI, MARK B. TWITCHETT, CRAIG WRIGHT, "Reactivity of galactose oxidase", *Coord. Rev.* **190-192**: 771-779, 1999.

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

TEIXEIRA, M. F. S., MARINO, G., DOCKAL, E.R. & CAVALHEIRO, E. T. G., "Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamina B₆) at a carbon paste electrode modified with vanadyl(IV)-salen complex" *Anal. Chim. Acta*, **508**: 78-85, 2004.

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. Actuat. B*, **106**: 619-625, 2005.

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

TOZZO, E.; ROMERA, S.; SANTOS, M. P. dos; MURARO, M.; SANTOS, R. H. de A.; LIÃO, L. M.; VIZZOTTO, L.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N,N'-(±)-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine)H₂(t-3-EtOsalchxn)". *J.Mol.Struct*, 2007.

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

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

UNVER, H., YILDIZ, M., DULGER, B., OZGEN, O., KENDI, E., DURLU, T. N. "Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-

3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalene” *Journal of Molecular Structure* **737**: 159–164, 2005.

VOL`PIN, M., LEVITIN, I. & OSINSKY, S., “New course in the search for antitumor agnts: The use of pH-dependent sources of reactive radicals” *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**: 2395-2396, 1996.

WEGNER R., GOTTSCHALDT, M., POPPITZ, W., JÄGER, E., KLEMM, E., “Catechol oxidase model compounds based on minocarbohydrates: new structure types and investigations on the catalytic reaction” *J. of Mol. Cat. A: Chemical* **201**: 93-118, 2003.

WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A., ‘Instrumental Methods of Analysis’, 5 ed. Van Nostrand, New York, 1974.

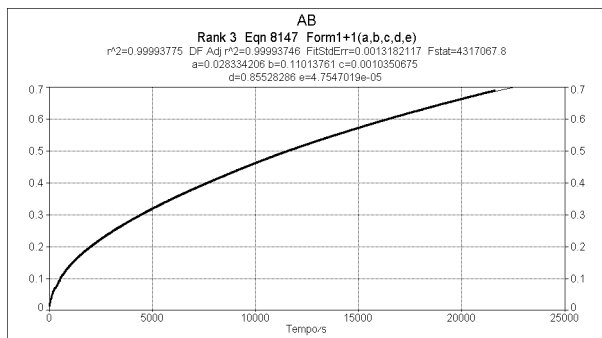
YILDIZ, M., KILIÇ, Z., HÖKELEK, T. “Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane” *J. Mol. Struct.*, **441**:1-10, 1998.

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

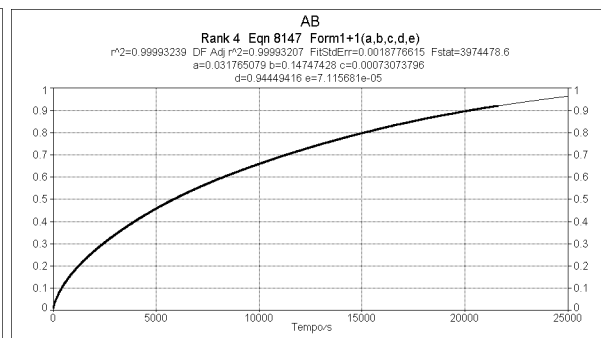
ZOLEZZI, S., DECINTI, A., SPODINE, E. “Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff base ligands from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde” *Polyhedron*, **18**: 897-904, 1999.

APÊNDICE A

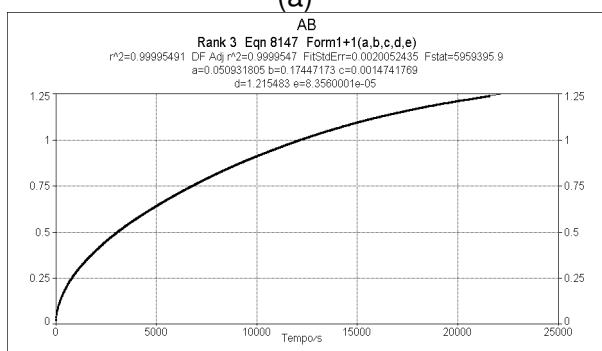
GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS
MANTENDO CONSTANTE A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO E VARIANDO A
CONCENTRAÇÃO DO COMPLEXO



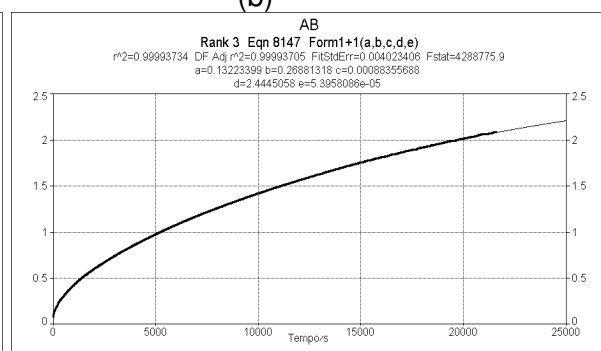
(a)



(b)

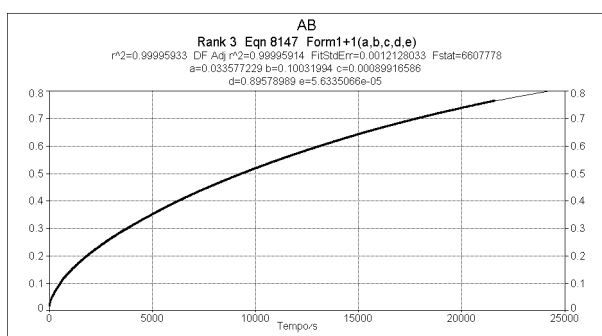


(c)

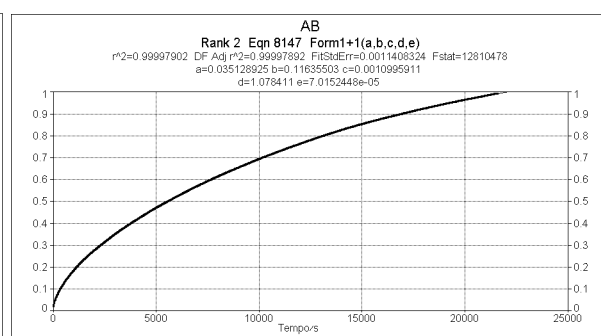


(d)

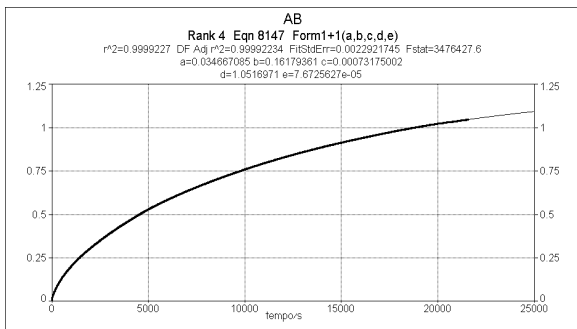
Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-}5\text{-MeOsalcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a concentração do complexo. (a) $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



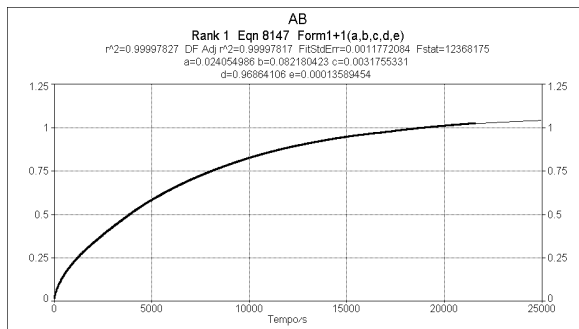
(a)



(b)

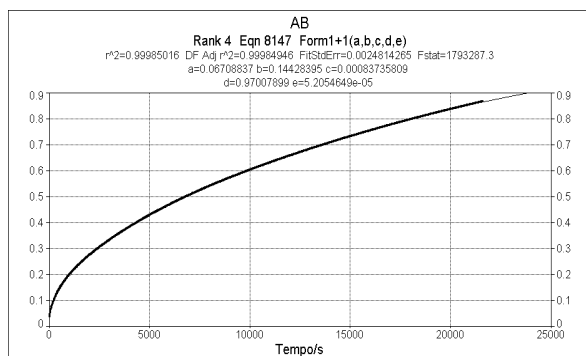


(c)

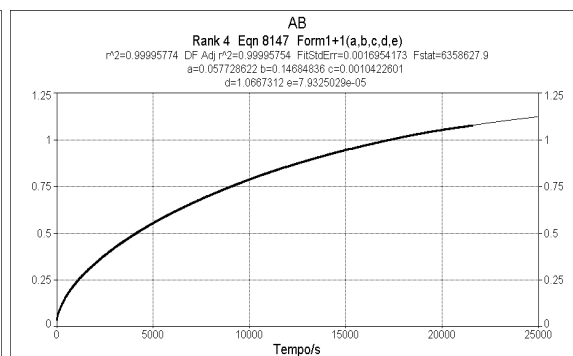


(d)

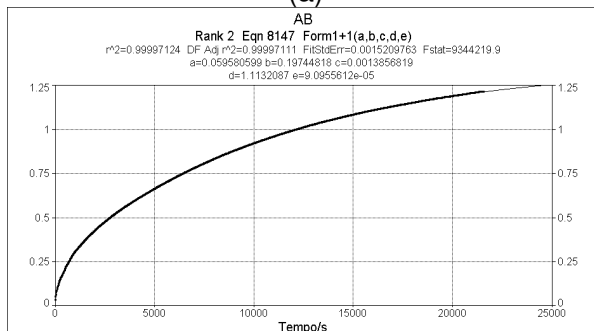
Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-salcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a concentração do complexo. (a) $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



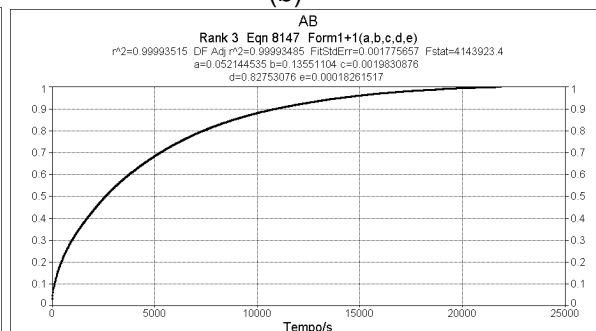
(a)



(b)



(c)

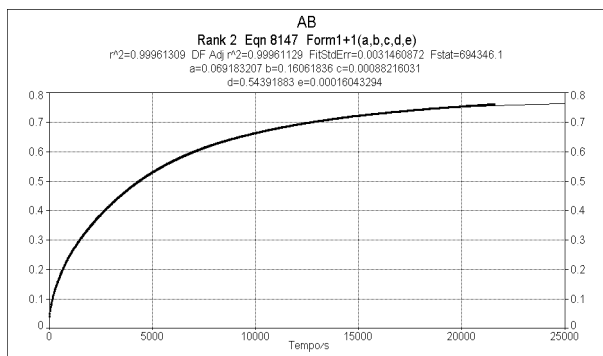


(d)

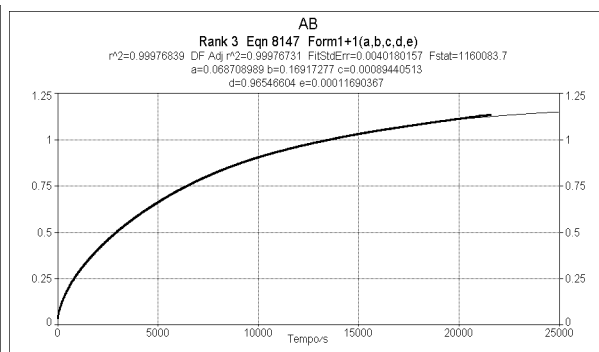
Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(c\text{-5-MeOsalcN}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a concentração do complexo. (a) $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

APÊNDICE B

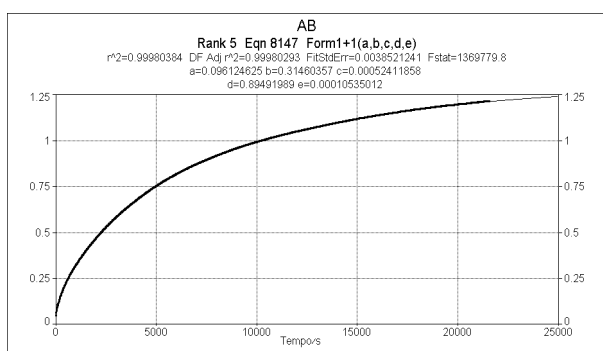
GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS
MANTENDO CONSTANTE SUA CONCENTRAÇÃO E VARIANDO A
CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO



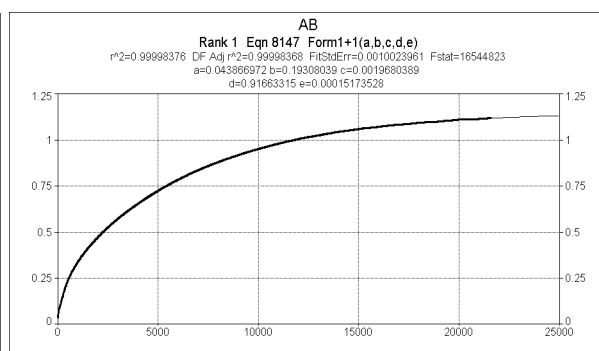
(a)



(b)

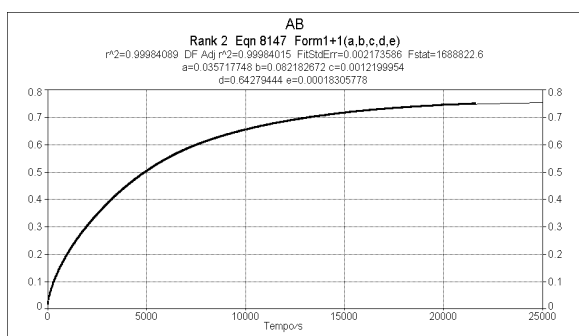


(c)

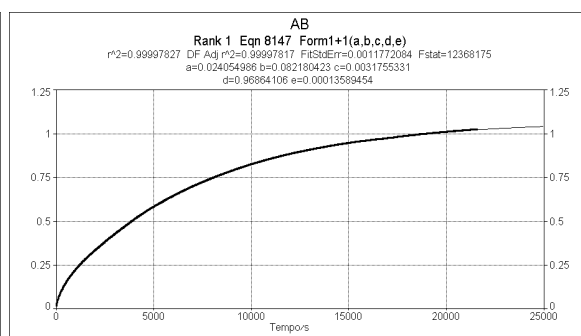


(d)

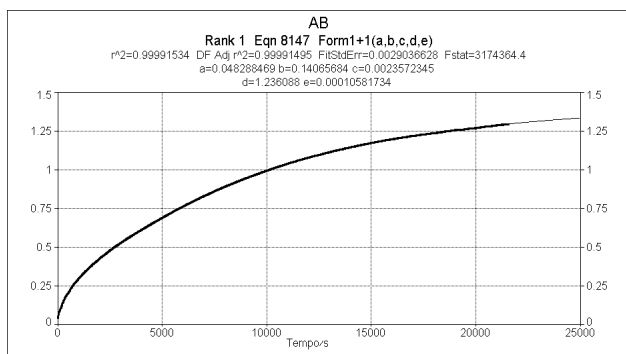
Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(t\text{-}5\text{-MeOsalcN}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do complexo e variando a concentração do substrato. (a) $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



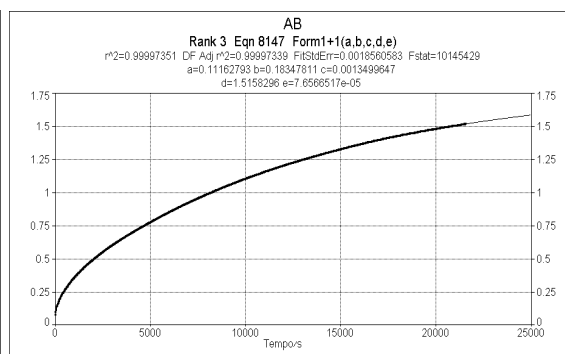
(a)



(b)

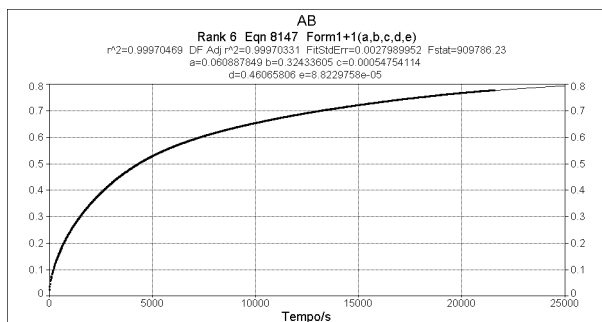


(c)

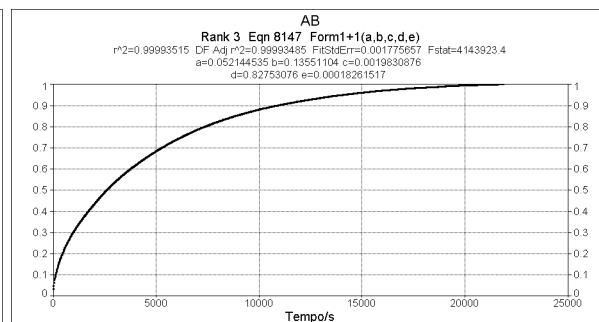


(d)

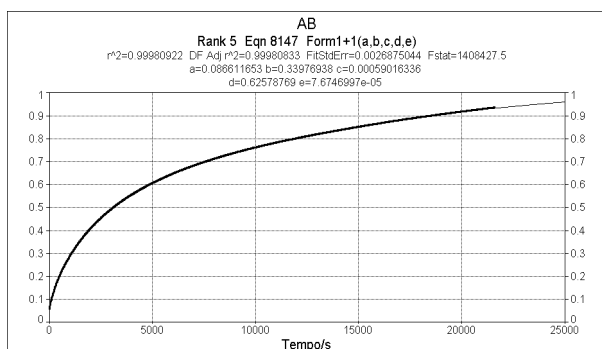
Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-salcn}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do complexo e variando a concentração do substrato. (a) $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



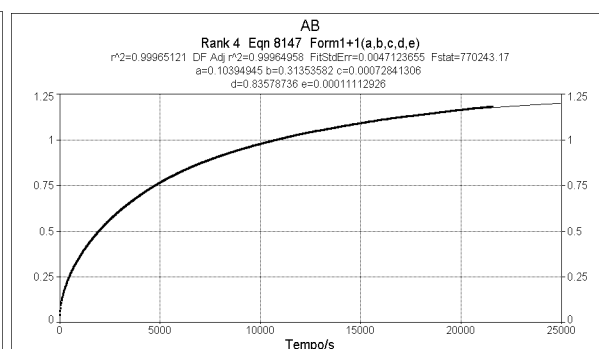
(a)



(b)



(c)

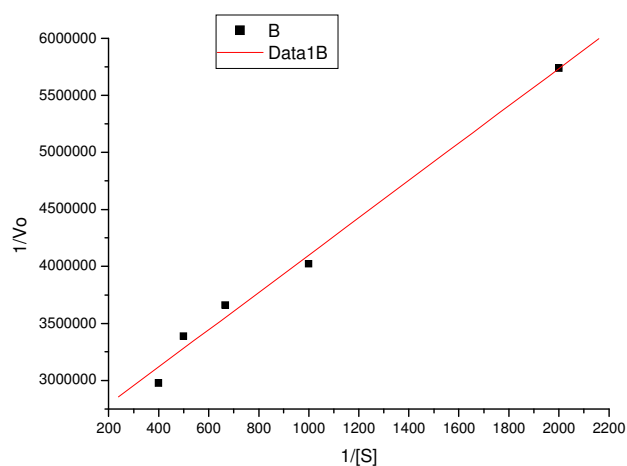
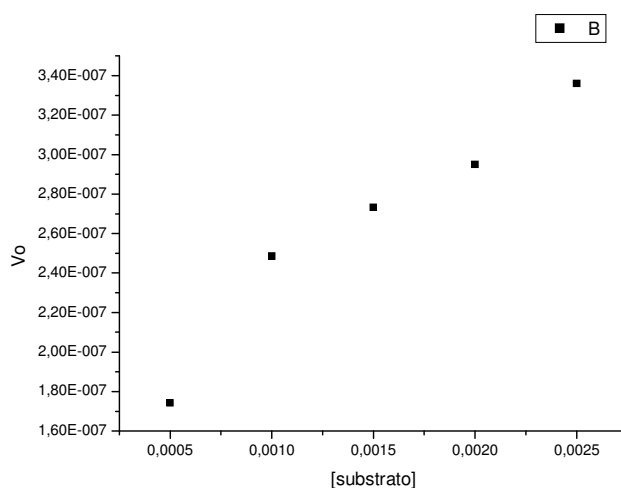


(d)

Gráficos dos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{c-5-MeOsalcN}))\text{Cl}_2]$, mantendo constante a concentração do complexo e variando a concentração do substrato. (a) $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

APÊNDICE C

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



[29/8/2013 16:15 "/Graph1" (2456533)]

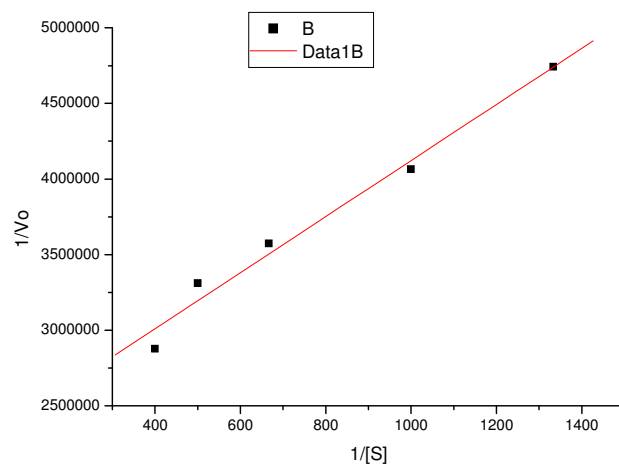
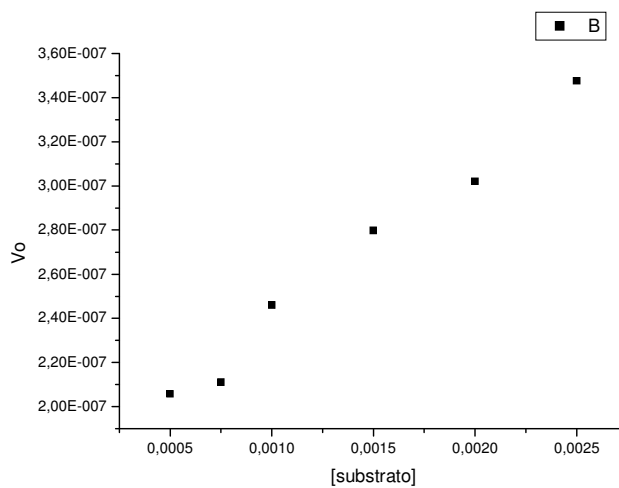
Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	2,46312E6	106331,69488
B	1636,45676	98,26637

R	SD	N	P
0,99463	127502,47646	5	4,71371E-4

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(t-3-MeOsalcN))Cl_2] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $-1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

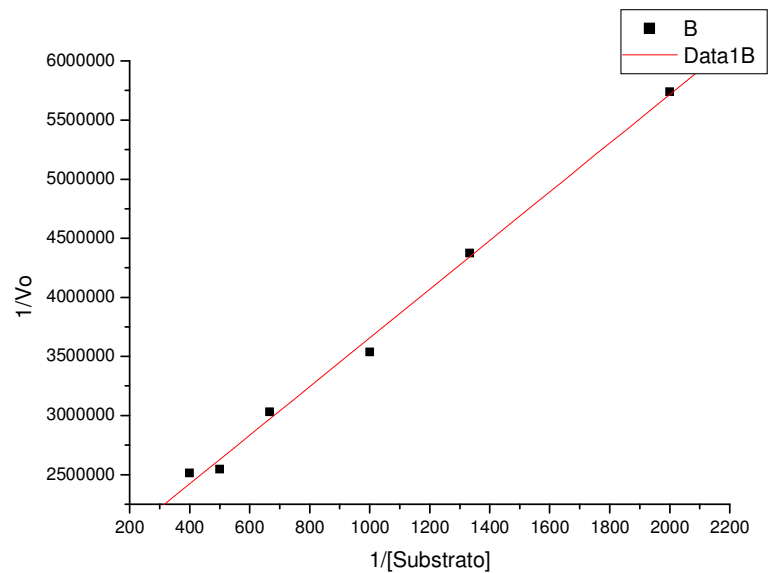
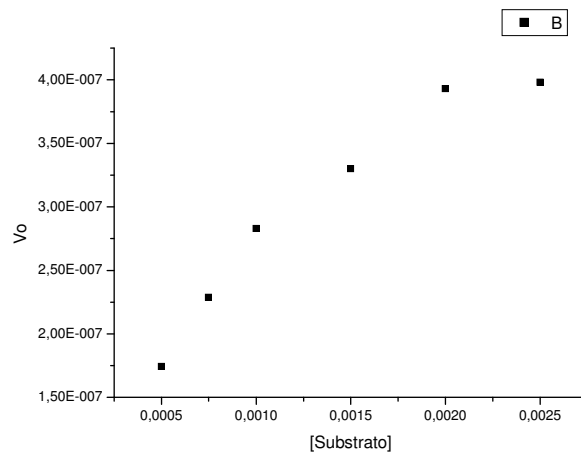


Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	
A	2,26821E6	127023,89543	
B	1853,84322	149,03361	
R	SD	N	P
0,99044	114496,44488	5	0,00112

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(t-4-MeOsalc))Cl_2] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

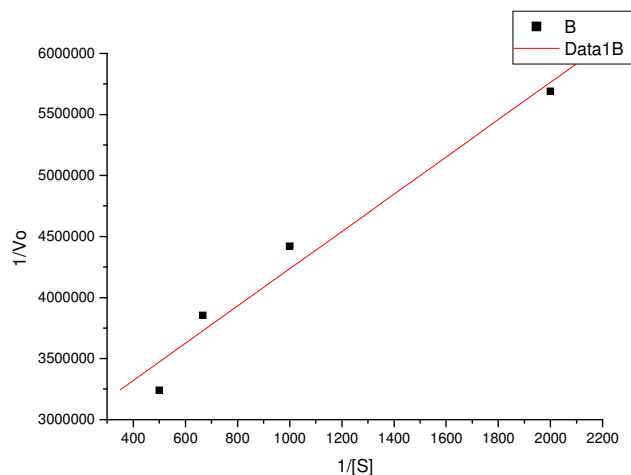
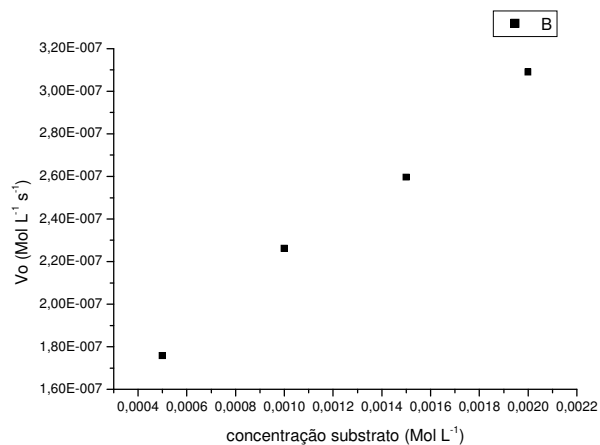


Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Ualue	Error		
A	1,59732E6	77681,95676		
B	2059,9534	68,87637		
R	SD	N	P	
0,99777	93188,37427	6	<0.0001	

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(t-5-MeOsalcn)Cl_2)] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



[29/8/2013 15:50 "/Graph1" (2456533)]

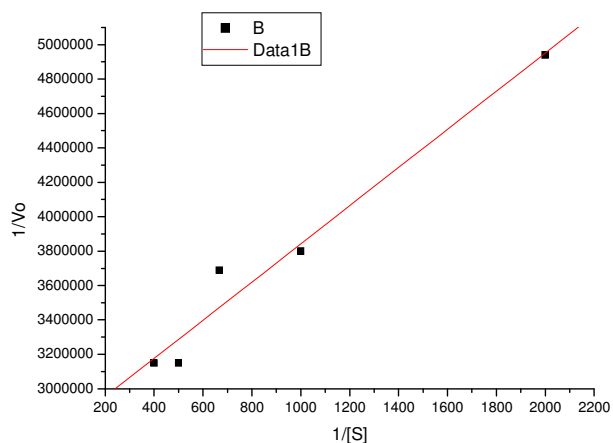
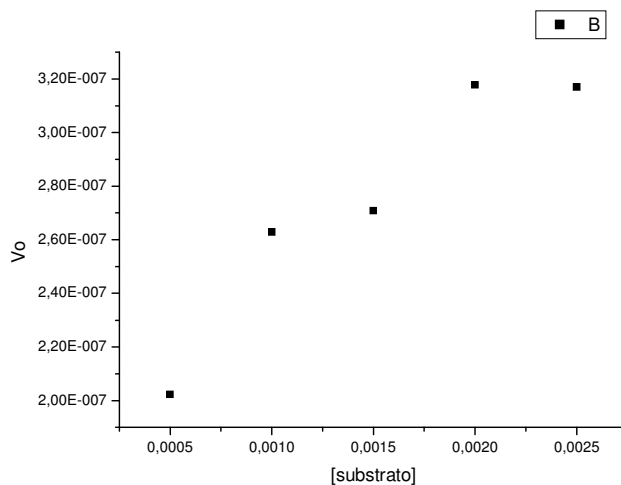
Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	2,70797E6	241001,16646
B	1528,22931	201,98702

R	SD	N	P
0,98298	235049,60178	4	0,01702

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: [Cu(Cu(c-salcn))Cl₂]= 9,90x10⁻⁶ mol L⁻¹; [substrato] 4,95x10⁻⁴ mol L⁻¹ -2,22 x10⁻³ mol L⁻¹

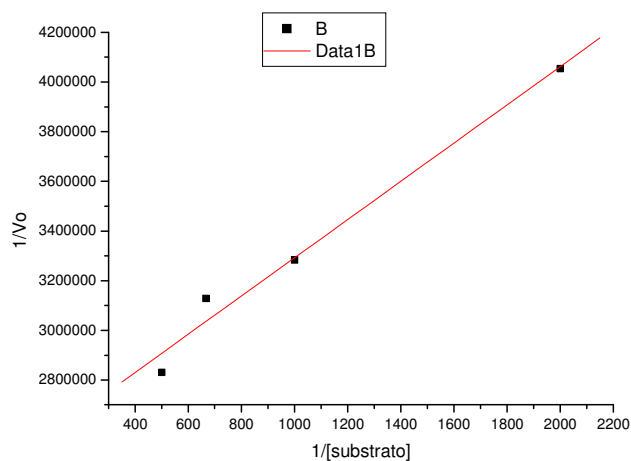
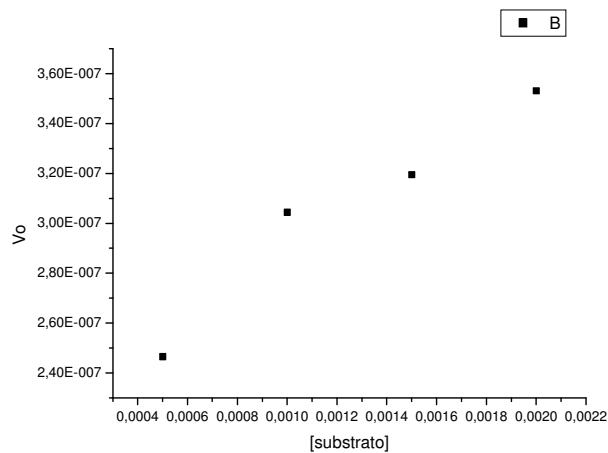


Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Uvalue	Error	
A	2,7323E6	126226,08007	
B	1109,81215	116,64732	
R	SD	N	P
0,98383	151344,72584	5	0,00246

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(c-3-MeOsalcN)Cl_2)] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ - $2,47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

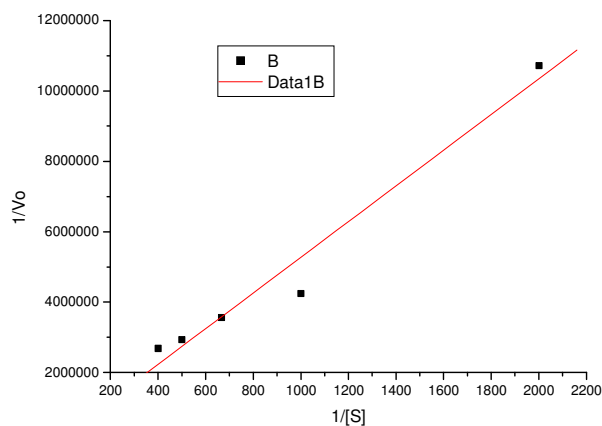
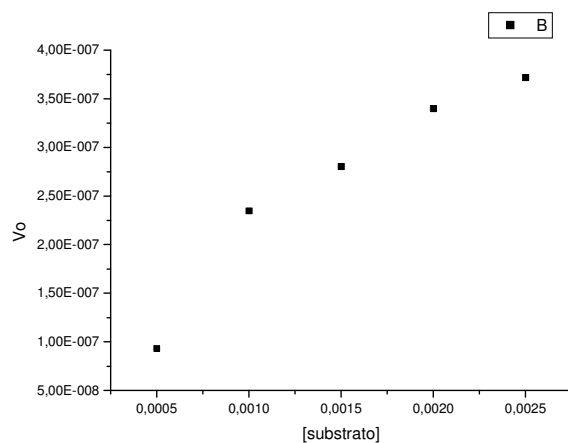


[29/08/2013 21:48 "/Graph1" (2456533)]
 Linear Regression for Data1_B:
 $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error
A	2,52283E6	87497,43562
B	769,69646	73,33303

R	SD	N	P
0,99104	85336,6716	4	0,00896

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(c-5-MeOsalcN))Cl_2] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ - $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



[29/08/2013 22:42 "/Graph1" (2456533)]
 Linear Regression for Data1_B:
 $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error
A	198720,08225	577666,19659
B	5073,80213	533,84983

R	SD	N	P
0,9838	692680,30307	5	0,00247

Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato em solução a 25°C e Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Cu(Cu(c-4-MeOsalcN)Cl_2)] = 9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[substrato] = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 1,98 \times 10^{-3}$