

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

**Complexos mono- e bimetálicos de cobre(II) e de
cobalto(III) com bases de Schiff tridentadas e
tetradentadas: Sínteses, caracterizações e estudos em
reações catalíticas**

Daniel Haguilhara Bucalon*

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

Orientador: Edward Ralph Dockal

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2014

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

B918cm Bucalon, Daniel Haguihara.
Complexos mono- e bimetálicos de cobre(II) e de cobalto(III) com bases de Schiff tridentadas e tetradentadas : Sínteses, caracterizações e estudos em reações catalíticas / Daniel Haguihara Bucalon. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 95 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

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

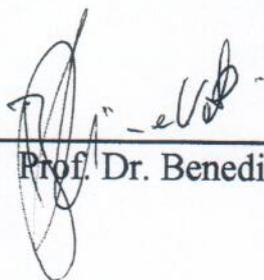
CDD: 541.395 (20ª)

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 comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Daniel Haguihara Bucalon, realizada em 20 de maio de 2014:



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto



Profa. Dra. Rose Maria Carlos

Dedico este trabalho à Mariana e aos meus pais, Adelcio e Helena, pelo apoio e amor.

“Só sei que nada sei.”

Sócrates

Agradecimentos

Um primeiro agradecimento a Deus, por permitir minha existência;

Agradeço ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal, pela orientação com muitos fundamentos, pela amizade, pela aprendizagem, pelo respeito mútuo e pelos eventuais elogios;

Aos meus pais, por todo o amor concedido, pela amizade e pelo apoio incondicional, possibilitando a busca pelo que eu realmente tenho prazer em fazer;

À Mariana, por me ajudar a descobrir a evolução de novos sentimentos e pelo amor. Obrigado por tudo, a vida é mais feliz com você ao meu lado;

À minha família, pelo acompanhamento da trajetória da minha vida e pela alegria propiciada nos momentos únicos;

Aos verdadeiros amigos que sempre me apoiaram;

Aos integrantes e amigos do LSICC, por me ensinarem muito durante o convívio no laboratório;

Ao Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda e ao Prof. Dr. Hidehiro Uekusa, pela colaboração para a determinação estrutural por difração de raio-X;

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pelo empréstimo do equipamento para medidas de susceptibilidade magnética;

Ao Instituto de Química de São Carlos - USP, pela formação complementar e pelo empréstimo do equipamento para medidas no infravermelho;

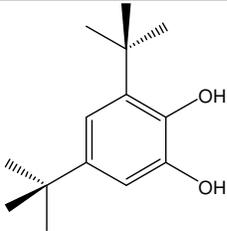
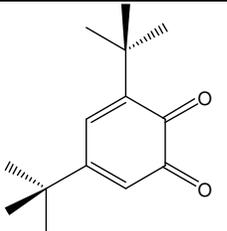
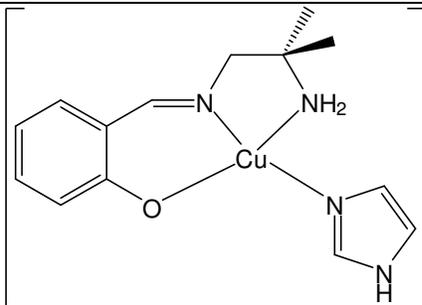
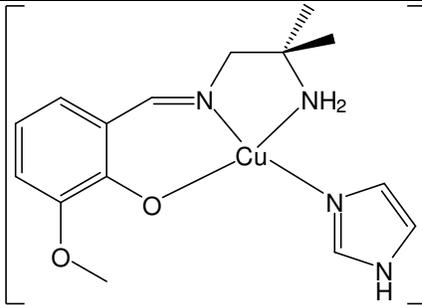
Aos meus amigos do Departamento de Química, pelo agradável companheirismo;

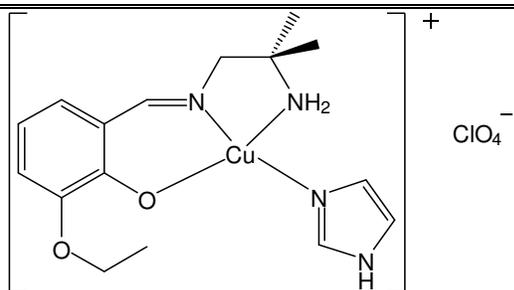
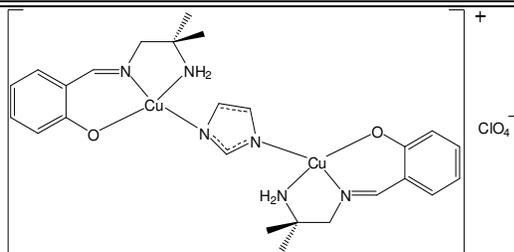
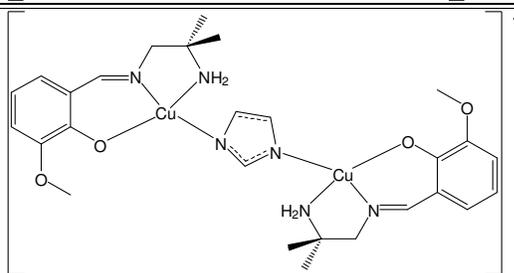
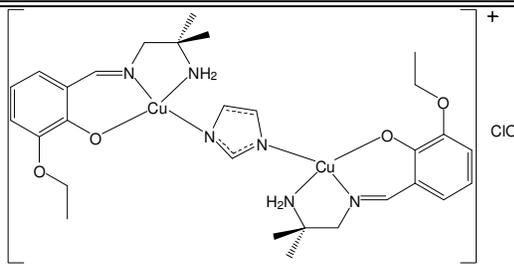
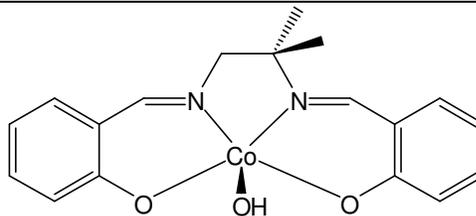
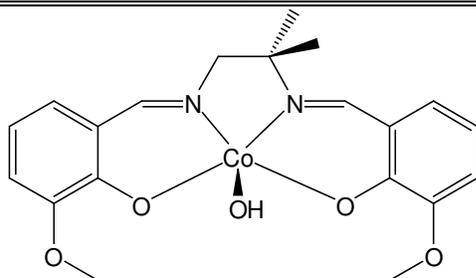
À Universidade Federal de São Carlos – UFSCar e aos órgãos de fomento, FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro à pesquisa;

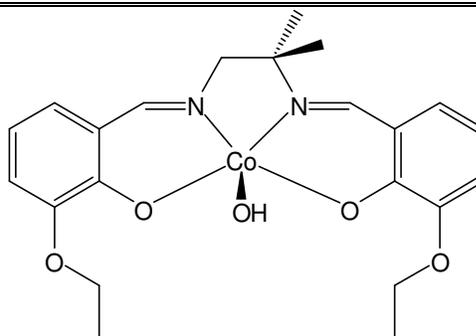
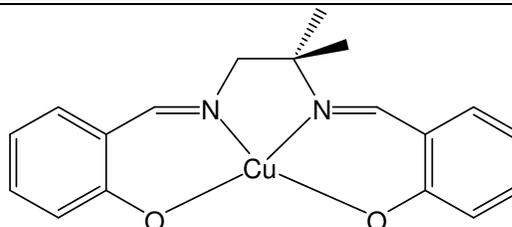
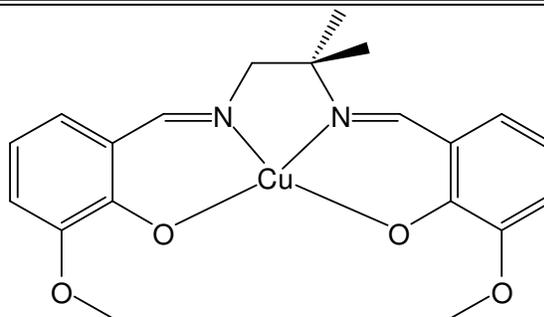
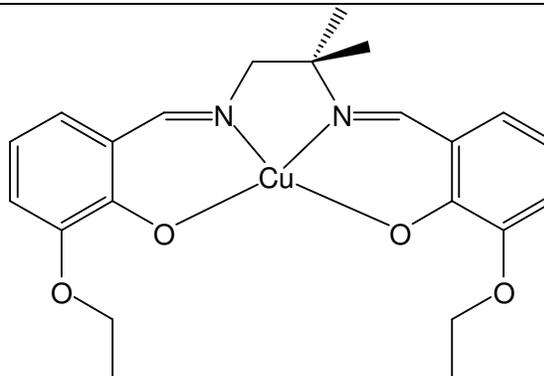
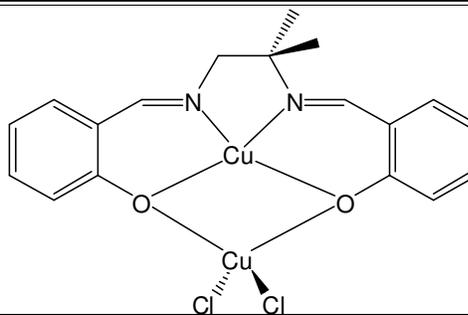
A todos que contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado;

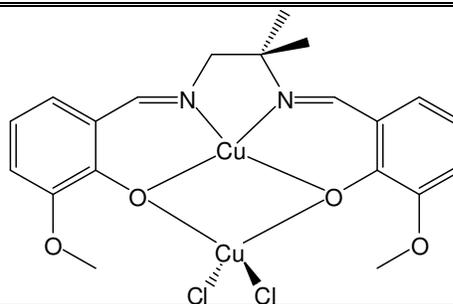
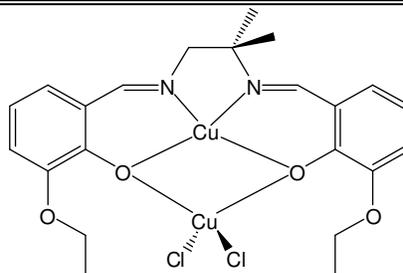
Aos membros da banca examinadora por aceitarem julgar essa defesa.

Lista de abreviaturas

^1H RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1
^{13}C RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
3,5-DTBC	 3,5-di- <i>tert</i> -butil-catecol
3,5-DTBQ	 3,5-di- <i>tert</i> -butil- <i>o</i> -benzoquinona
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
CuHtriIM	 $^+$ ClO_4^-
Cu3MeOtriIM	 $^+$ ClO_4^-

Cu3EtOtriIM**CuCuHtriIB****CuCu3MeOtriIB****CuCu3EtOtriIB****CoHtetraM****Co3MeOtetraM**

Co3EtOtetraM**CuHtetraM****Cu3MeOtetraM****Cu3EtOtetraM****CuCuHtetraB**

CuCu3MeOtetraB**CuCu3EtOtetraB**

d	Dubleto
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
IV	Infravermelho
k_{cat}	Constante catalítica
K_M	Constante de Michaelis
m	Multiplete
M. M.	Massa molar (g mol ⁻¹)
q	Quartete
s	Singleto
t	Triplete
TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Ultravioleta-visível
V₀	Velocidade inicial
V_{máx}	Velocidade máxima
δ	Deslocamento químico
ε	Absortividade molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
ε_{cat}	Eficiência catalítica (L mol ⁻¹ s ⁻¹)

Lista de tabelas

TABELA 4.1 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	21
TABELA 4.2 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	22
TABELA 4.3 - Solubilidades dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	22
TABELA 4.4 - Condutividades molares dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	23
TABELA 4.5 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível (^a nm; ^b L mol ⁻¹ cm ⁻¹).	25
TABELA 4.6 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do infravermelho.....	27
TABELA 4.7 - Dados gerais dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	30
TABELA 4.8 - Análise elementar dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	30
TABELA 4.9 - Solubilidades compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.....	31
TABELA 4.10 - Condutividades molares dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas	32
TABELA 4.11 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível.....	33
TABELA 4.12 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do infravermelho.....	35
TABELA 4.13 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetridentadas.....	37

TABELA 4.14 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.....	37
TABELA 4.15 - Solubilidades compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.....	38
TABELA 4.16 - Condutividades molares dos compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.....	38
TABELA 4.17 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas na região do ultravioleta-visível.....	39
TABELA 4.18 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.....	41
TABELA 4.19 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.....	47
TABELA 4.20 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.....	50
TABELA 4.21 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.....	54
TABELA 4.22 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	55
TABELA 4.23 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	56
TABELA 4.24 - Solubilidades compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tradentadas.....	56
TABELA 4.25 - Condutividades molares dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	57
TABELA 4.26 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do ultravioleta-visível.....	58
TABELA 4.27 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.....	60
TABELA 4.28 - Principais dados para o complexo Cu ₃ EtOtetraM.....	61
TABELA 4.29 - Principais distâncias (Å) interatômicas e seus respectivos desvios, do Cu ₃ EtOtetraM e de complexos semelhantes já reportados.....	62
TABELA 4.30 - Resultados de susceptibilidade magnética para o Cu ₃ EtOtetraM...	64

TABELA 4.31 - Dados gerais dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	65
TABELA 4.32 - Análise elementar dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	65
TABELA 4.33 - Solubilidades compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.....	66
TABELA 4.34 - Condutividades molares dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas	66
TABELA 4.35 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível.	68
TABELA 4.36 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.....	70
TABELA 4.37 - Comparativos dos parâmetros cinéticos dos compostos.....	75

Lista de figuras

FIGURA 1.1 - Esquema dos diagramas de orbitais moleculares das moléculas de O ₂	2
FIGURA 1.2 - Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff.....	3
FIGURA 1.3 - Esquema da formação do ligante tipo salen.	4
FIGURA 1.4 - Possíveis estruturas adotadas pelas bases de Schiff, tipo salen.....	5
FIGURA 1.5 - Esquema da epoxidação de Jacobsen.	6
FIGURA 1.6 - Esquema de três enzimas de cobre(II)	8
FIGURA 1.7 - Mecanismo da oxidação de catecóis pela CO da batata doce.....	9
FIGURA 1.8 - Exemplo de um dos compostos estudados por Banu.	10
FIGURA 1.9 - Exemplo de um dos compostos estudado por MODAK.	11
FIGURA 2.1 - Figura das bases de Schiff tridentadas (a) e tetradentadas (b) utilizadas como um dos ligantes, onde R = H, OCH ₃ e OCH ₂ CH ₃	12
FIGURA 3.1 - Esquema da reação de complexação com a base de Schiff tridentadas e o imidazol, onde M = Cu(II); n = 1 e Y = (a) H, (b) OCH ₃ , (c) OCH ₂ CH ₃	14
FIGURA 3.2 - Esquema da síntese de complexos homobimetálicos proposta, onde M = Cu(II); n = 1; m = 1 e Y = (a) H, (b) OCH ₃ , (c) OCH ₂ CH ₃	14
FIGURA 3.3 - Esquema da síntese de complexos monometálicos com base de Schiff tetradentadas, onde M = Co(III); R = (a) H, (b) OCH ₃ , (c) OCH ₂ CH ₃	15
FIGURA 3.4 - Esquema da síntese de complexos monometálicos com base de Schiff tetradentadas, onde M = Cu(II); Y e Y = (a) H, (b) OCH ₃ , (c) OCH ₂ CH ₃	16
FIGURA 3.5 - Esquema da síntese de complexos bimetálicos com base de Schiff tetradentadas, onde M e M = Cu (II); Y = (a) H, (b) OCH ₃ , (c) OCH ₂ CH ₃	17
FIGURA 4.1 - Espectro eletrônico do CuHtriIM na região do UV-vis em CH ₃ CN na concentração 1,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e a ampliação da região de 600 nm na concentração 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	24
FIGURA 4.2 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração 1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ na região do UV-vis.....	25
FIGURA 4.3 - Ampliação da sobreposição de espectros em 400-800nm dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹	26

FIGURA 4.4 - Espectro vibracional do complexo CuHtrilM na região do IV.	27
FIGURA 4.5 - Espectros vibracionais dos complexos monometálicos de Cu(II) com bases de Schiff tridentadas na região do IV.	28
Figura 4.6 - Espectros dos complexos monometálicos de Cu(II) com bases de Schiff tridentadas ampliados na região de 800-300 cm^{-1}	29
FIGURA 4.7 - Espectros do CuCuHtrilB em CH_3CN na concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a ampliação da região de 600 nm na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	33
FIGURA 4.8 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tridentadas, no UV-vis e na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	34
FIGURA 4.9 - Ampliação da sobreposição de espectros eletrônicos em 400-800 nm dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	34
FIGURA 4.10 - Espectros vibracionais do complexo CuHtrilM (cor preta) e CuCuHtrilB (cor vermelha) sobrepostos, na região do IV.	36
FIGURA 4.11 - Sobreposição dos espectros dos compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas, no UV-vis e na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	40
FIGURA 4.12 - Ampliação da sobreposição de espectros, em 400-900 nm, dos complexos de Co(III) com bases de Schiff tetradentadas em $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	40
FIGURA 4.13 - Espectro vibracional do complexo CoHtetraM na região do IV.	42
FIGURA 4.14 - Espectro vibracional do complexo CoHtetraM na região de 1000-350 cm^{-1}	43
FIGURA 4.15 - Enumeração, no CoHtetraM, dos hidrogênios e dos carbonos, respectivamente.	45
FIGURA 4.16 - Espectro de ^1H RMN para o CoHtetraM, utilizando como solvente o DMSO-d_6 e como padrão interno o TMS.	45
FIGURA 4.17 - Espectro de ^{13}C RMN para o CoHtetraM, utilizando como solvente o DMSO-d_6 e como padrão interno o TMS.	46
FIGURA 4.18 - Enumeração, no $\text{Co}_3\text{MeOtetraM}$, dos carbonos e dos hidrogênios, respectivamente.	48
FIGURA 4.19 - Espectro de ^1H RMN para o $\text{Co}_3\text{MeOtetraM}$, utilizando como solvente o DMSO-d_6 e como padrão interno o TMS.	48
FIGURA 4.20 - Espectro de ^{13}C RMN para o $\text{Co}_3\text{MeOtetraM}$, utilizando como solvente o DMSO-d_6 e como padrão interno o TMS.	49

FIGURA 4.21 - Enumeração, no CoEtOtetraM, dos hidrogênios e dos carbonos, respectivamente.	51
FIGURA 4.22 - Espectro de ^1H RMN para o CoEtOtetraM, utilizando como solvente o CDCl_3 e como padrão interno o TMS.	52
FIGURA 4.23 - Espectro de ^{13}C RMN para o CoEtOtetraM, utilizando como solvente o CDCl_3 e como padrão interno o TMS.	53
FIGURA 4.24 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	58
FIGURA 4.25 - Ampliação da sobreposição de espectros em 400-800nm dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	59
FIGURA 4.26 - Espectro vibracional do complexo CuHtetraM na região do IV.	60
FIGURA 4.27 - Representação do complexo monometálico de cobre(II) com substituinte etoxi na posição 3.	62
Figura 4.28 - Representação do complexo Cu(salen) com substituinte metoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa.	63
Figura 4.29 - Representação do complexo Cu(salen) com substituinte etoxi na posição 3 como a molécula de água se associa.	63
FIGURA 4.30 - Espectro eletrônico do CuCuHtetraB em CH_3OH na concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no UV-vis e a ampliação da região de 500 - 1100 nm na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	67
FIGURA 4.31 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	68
FIGURA 4.32 - Ampliação da sobreposição de espectros em 500-1100nm dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	69
FIGURA 4.33 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtetraB (cor preta), CuCu3MeOtetraB (cor vermelha) e CuCu3EtOtetraB (cor azul) na região do infravermelho.	70
FIGURA 4.34 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtetraB (cor preta), CuCu3MeOtetraB (cor vermelha) e CuCu3EtOtetraB (cor azul) na região de $1350\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$	71
FIGURA 4.35 - Gráfico da variação da absorvância com o tempo, quando o catalisador é ativo.	72

FIGURA 4.36 - Comportamento cinético da reação, sem a presença de catalisador.	73
FIGURA 4.37 - Comportamento cinético da reação, utilizando o CuCu3EtOtetraB (melhor catalisador).....	73
FIGURA 4.38 - Espectros sequenciais na região de 400 nm, no teste de oxidação catalítica do 3,5-DTBC, utilizando CuCu3EtOtetraB como catalisador.....	74
Figura 4.39 - Representação do efeito indutivo pronunciado em um lado específico da molécula [Cu3EtOtetraM].	76
Figura 4.40 - Representação de como as interações por ligação de hidrogênio são feitas de maneiras assimétricas no complexo [Cu3EtOtetraM].	76
FIGURA AP.1 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtriIB na região do IV.	86
FIGURA AP.2 - Espectro vibracional do complexo CuCuMeOtriIB na região do IV. 87	
FIGURA AP.3 - Espectro vibracional do complexo CuCuEtOtriIB na região do IV... 88	
FIGURA AP.4 - Espectro vibracional do complexo Co3MeOtetraM na região do IV 89	
FIGURA AP.5 - Espectro vibracional do complexo Co3EtOtetraM na região do IV.. 90	
FIGURA AP.6 - Espectro vibracional do complexo Cu3MeOtetraM na região do IV.90	
FIGURA AP.7 - Espectro vibracional do complexo Cu3EtOtetraM na região do IV.. 91	
FIGURA AP.8 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o CuCu3EtOtriB em metanol.	91
FIGURA AP.9 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o CoHtetraM em metanol.....	92
FIGURA AP.10 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o Co3MeOtetraM em metanol.	92
FIGURA AP.11 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o Co3EtOtetraM em metanol.	93
FIGURA AP.12 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o CuHtetraM em metanol.....	93
FIGURA AP.13 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o Cu3EtOtetraM em metanol.	94
FIGURA AP.14 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o CuCuHtetraB em metanol.	94
FIGURA AN.1 - Espectro de ^{13}C RMN em DMSO, mostrando a não equivalência magnética dos átomos de carbono.....	95

Resumo

COMPLEXOS MONO- E BIMETÁLICOS DE COBRE(II) E DE COBALTO(III) COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS E TETRADENTADAS: SÍNTESES, CARACTERIZAÇÕES E ESTUDOS EM REAÇÕES CATALÍTICAS

Esta dissertação detalha as sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios (entre 56,3 e 96,5%) de complexos mono- e bimetálicos de cobre(II) e de cobalto(III), contendo como ligantes, bases de Schiff tridentadas e tetradentadas. Os compostos foram caracterizados por diferentes técnicas, como ponto de fusão, análise elementar, solubilidades em diversos solventes, condutometria, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopias na região do IV e do UV-vis. Os resultados de ponto de fusão indicam que os compostos tem alto grau de pureza e as análises elementares indicam valores coerentes. Os testes de solubilidades indicam capacidades de interações intermoleculares e de labilizações distintas entre os compostos. Os dados de condutividades molares em solução indicam as proporções de eletrólito previstas pelas estruturas propostas. Os dados obtidos pela RMN de ^1H e ^{13}C nos compostos de cobalto(III) mostram concordâncias com as estruturas propostas em solução. Os espectros dos compostos na região do IV evidenciam bandas peculiares como estiramento da ligação C=N, na faixa de 1600-1650 cm^{-1} , estiramentos referentes às ligações do íon metálico com o oxigênio do grupo fenolato, com os cloros e com os nitrogênios dos grupos imina, amina, do imidazol e do imidazolato, além de auxiliar na diferenciação dos compostos monometálicos e bimetálicos. Nos espectros medidos na região do UV-vis foram verificadas as presenças de bandas que devem corresponder às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo imina (C=N), das bandas relativas às transições d-d devido ao íon metálico presente, e das transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ da imina que não foram verificadas. Os compostos foram testados como catalisador na oxidação do 3,5-DTBC e nos estudos da oxidação catalítica usando O_2 a 25°C foram obtidos valores dos parâmetros de cinética enzimática e estes valores são comparáveis com a literatura, $k_{\text{cat}} = 1,28 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_{\text{cat}} = 6,79 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para CuCu3EtOtetraB (melhor da série), indícios de que o mecanismo seja diferente para cada complexo utilizado foram verificados.

Abstract

MONO - AND BIMETALLIC COMPLEXES OF COPPER(II) AND OF COBALT(III) WITH TRIDENTATE AND TETRADENTATE SCHIFF BASES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATIONS AND STUDIES IN CATALYTIC REACTIONS

This dissertation details the synthesis with satisfactory reaction yields (between 56.3 and 96.5%) of mono- and bimetallic complexes of copper(II) and of cobalt(III), containing as ligands, tridentate and tetradentate Schiff bases. The compounds were characterized, for different techniques, such as melting point, elemental analysis, solubility in various solvents, conductometry, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and spectroscopy in region of the IR and in the UV-vis. The results of melting point indicate that the compounds have high purity and the elemental analysis showed consistent values. The solubility tests indicate different capabilities of intermolecular interactions and labilization distinct between the compounds. The obtained molar conductivities in electrolyte solution indicate proportions expected by the proposed structures. The obtained data by ^1H and ^{13}C NMR in compounds with cobalt(III) showed concordance with the proposed structures in solution. The spectra of the compounds in the IR region show proper bands, referring to the stretch of C=N bond, in the range of $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, stretches relating to the bonds of the metal ion with the oxygen of the phenolate group, with chlorides and with the nitrogen atoms of the imine, amine groups, the imidazole and imidazolate were evidenced, besides to help differentiation of monometallic and bimetallic compounds. In the UV-vis region measured spectra were verified the presence of bands that should correspond to the electronic transitions of $\pi \rightarrow \pi^*$ type which involve the molecular orbitals imine group (C=N), of bands d-d transitions due to the metal ion present also, but related transitions to the $n \rightarrow \pi^*$ type were not verified. The compounds were tested as a catalyst in the oxidation of 3,5-DTBC and in studies of catalytic oxidation using O_2 at 25°C were obtained values of enzyme kinetics parameters and these values are comparable with the literature, $k_{\text{cat}} = 1.28 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ $\epsilon_{\text{cat}} = 6.79 \times 10^2\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ for $\text{CuCu}_3\text{EtOtetraB}$ (best of the series), there is evidence that the mechanism is different for each used complex.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Oxidações de substratos orgânicos.....	1
1.2. Oxidação com o oxigênio molecular	2
1.3. Bases de Schiff e suas aplicações	3
1.4. Complexos com bases de Schiff em catálise	5
1.5. Catecóis como substrato de interesse.....	6
1.6. Catecol oxidase (metaloenzima) e os mecanismos	7
1.7. Complexos com bases de Schiff na oxidação catalítica de catecóis	9
2. Objetivos.....	12
3. Parte experimental.....	13
3.1. Reagentes utilizados.....	13
3.2. Sínteses dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tridentados e o imidazol	13
3.3. Sínteses dos complexos homobinucleares de cobre(II) contendo ligantes tridentados	14
3.4. Sínteses dos complexos monometálicos de cobalto(III) contendo ligantes tetradentados.....	15
3.5. Sínteses dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tetradentados.....	16
3.6. Sínteses dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo ligantes tetradentados.....	17
3.7. Instrumentações e caracterizações	17
3.7.1. Testes de solubilidade.....	17
3.7.2. Medidas de ponto de fusão.....	18
3.7.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	18
3.7.4. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível	18

3.7.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	18
3.7.6. Medidas de condutividade	19
3.7.7. Análises elementares	19
3.7.8. Difração de raio-X e susceptibilidade magnética.....	19
3.8. Testes catalíticos.....	19
4. Resultados e discussão	21
4.1. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tridentados e o imidazol.....	21
4.1.1. Dados gerais	21
4.1.2. Análises Elementares.....	21
4.1.3. Testes de solubilidades.....	22
4.1.4. Medidas de condutividades	22
4.1.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis	23
4.1.6. Espectros vibracionais na região do IV	26
4.2. Caracterizações dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tridentadas.....	29
4.2.1. Dados gerais	29
4.2.2. Análises Elementares.....	30
4.2.3. Testes de solubilidades.....	31
4.2.4. Medidas de condutividades	31
4.2.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis	32
4.2.6. Espectros vibracionais na região do IV	34
4.3. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobalto(III) contendo ligantes tetradentados	36
4.3.1. Dados gerais	36
4.3.2. Análises Elementares.....	37
4.3.3. Testes de solubilidades.....	38
4.3.4. Medidas de condutividades	38

4.3.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis	38
4.3.6. Espectros vibracionais na região do IV	41
4.3.7. Espectros de ressonância magnética nuclear.	43
4.4. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentadas.....	55
4.4.1. Dados gerais	55
4.4.2. Análises Elementares	56
4.4.3. Testes de solubilidades.....	56
4.4.4. Medidas de condutividades	56
4.4.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis	57
4.4.6. Espectros vibracionais na região do IV	59
4.4.7. Difração de raio-X e susceptibilidade magnética do Cu ₃ EtOtetraM61	
4.5. Caracterizações dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentadas.....	64
4.5.1. Dados gerais	64
4.5.2. Análises Elementares	65
4.5.3. Testes de solubilidades.....	65
4.5.4. Medidas de condutividades	66
4.5.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis	66
4.5.6. Espectros vibracionais na região do IV	69
4.6. Testes Catalíticos	71
5. Conclusões.....	78
6. Perspectivas futuras.....	79
7. Referências bibliográficas	80
Apêndice	86
Anexo.....	95

1. Introdução

Reações catalisadas por complexos de metais de transição vêm revolucionando as ideias de se executar sínteses orgânicas, principalmente no design de reações catalíticas. Neste contexto, o uso de novos complexos com bases de Schiff é promissor, já que as bases de Schiff são ligantes versáteis e proporcionam diversas possibilidades em modificar propriedades estereoeletrônicas dos complexos formados. Assim, serão introduzidos as importâncias das oxidações dos catecóis (substrato de interesse) em condições brandas e os complexos com bases de Schiff como possíveis catalisadores destas reações.

1.1. Oxidações de substratos orgânicos

A reação de oxidação, no âmbito da química orgânica, pode ser o resultado da perda de elétrons oriundas da ligação do carbono para um átomo mais eletronegativo, geralmente o oxigênio [1]. As oxidações de substratos orgânicos são muito importantes para as sínteses de novos compostos, pois estas reações possibilitam criar novos grupos funcionais ou, ainda, modificar grupos já existentes, sejam eles vindos do petróleo, da biorrefinaria ou de outros processos [2].

Em busca de altos rendimentos, inicialmente, utilizavam-se fortes agentes oxidantes como permanganato de potássio ou cromato de potássio em quantidades estequiométricas. Entretanto, auto-oxidações ou outras reações com intermediários radiculares acarretavam em baixa quimio- e regioseletividade, além desses reagentes serem agressivos ao meio ambiente [3].

Tornou-se imprescindível a busca por novos catalisadores e a combinação destes com oxidantes menos agressivos ao meio ambiente, em outras palavras, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental é de grande interesse a obtenção de catalisadores que promovam oxidações com oxidantes e condições mais brandas, para aumentar os rendimentos e a seletividade (economia de átomos), por exemplo, o oxigênio molecular como oxidante a 25°C [4].

1.2. Oxidação com o oxigênio molecular

O oxigênio molecular possui em seu estado fundamental dois elétrons desemparelhados, consequentemente, o seu estado fundamental é o tripleto. Os dois primeiros estados eletrônicos excitados são singletes, um deles formado pelo emparelhamento dos elétrons desemparelhados e outro formado pela inversão de spin de um dos elétrons, no estado fundamental, que popula o orbital antiligante π^* (FIGURA 1.1) [5].

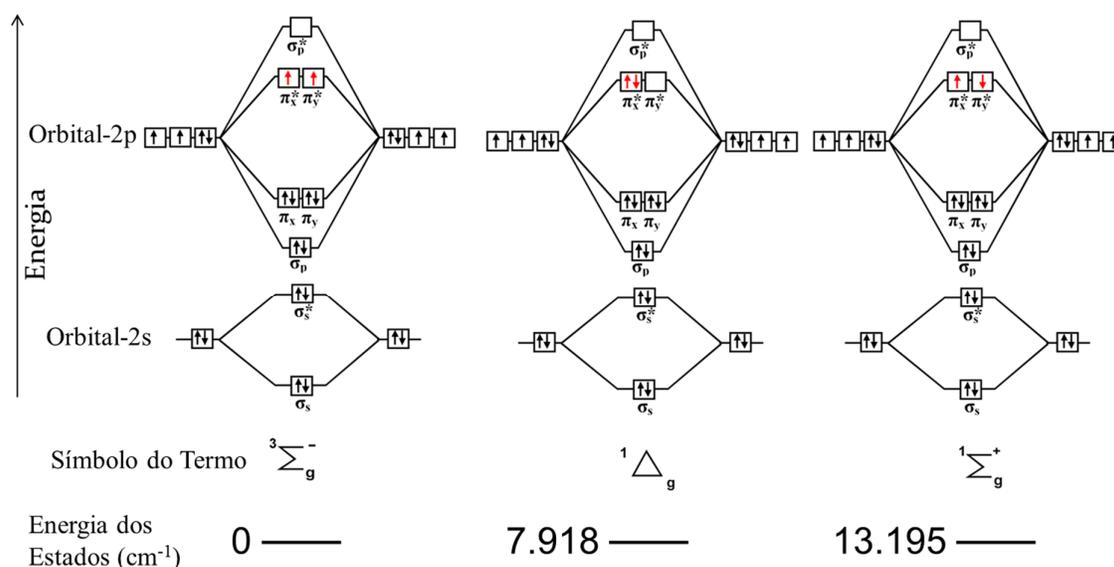


FIGURA 1.1 - Esquema dos diagramas de orbitais moleculares das moléculas de O_2 .

A oxidação de substratos orgânicos pelo oxigênio molecular em condições brandas é de grande interesse econômico e ambiental. Entretanto, a capacidade de oxidação do O_2 não é suficientemente poderosa quando usado sozinho e em temperaturas moderadas. A baixa reatividade decorre devido à reação direta de ${}^3\text{O}_2$ com moléculas orgânicas, geralmente singletes, possuir grande energia de ativação, pois a não conservação da multiplicidade envolve um processo de cruzamento de spins. Assim, a combinação de complexos de metais de transição com o ${}^3\text{O}_2$ deve fornecer caminhos alternativos de reação, podendo o O_2 reagir com moléculas orgânicas a temperaturas moderadas [6].

Interesses para o desenvolvimento de novas técnicas de ativação do oxigênio são evidenciados pelo número crescente de publicações e como uma das alternativas, o intermédio por complexos com bases de Schiff se mostra promissor.

1.3. Bases de Schiff e suas aplicações

Hugo Schiff, em 1864, descreveu uma reação de condensação que levava a um produto que ficou conhecido como bases de Schiff [7]. Bases de Schiff são compostos que apresentam grupos imina, $R_1R_2C=NR_3$. O preparo destas bases envolve uma reação de condensação de uma amina primária com um composto que apresente um grupo carbonila ativo (FIGURA 1.2) [8]. Estas bases podem ser: mono-, bi-, tri-, tetra- ou polidentadas. Devido à versatilidade de suas propriedades estereoeletrônicas, estas podem ser modificadas escolhendo-se as aminas apropriadas e os substituintes no anel das carbonilas aromáticas ou os substituintes na cadeia alifática das carbonilas ativas, os complexos de metais de transição com bases de Schiff são extensamente estudados. É possível incorporar um ou mais centros quirais na esfera de coordenação, obtendo diferentes seletividades [9, 10].

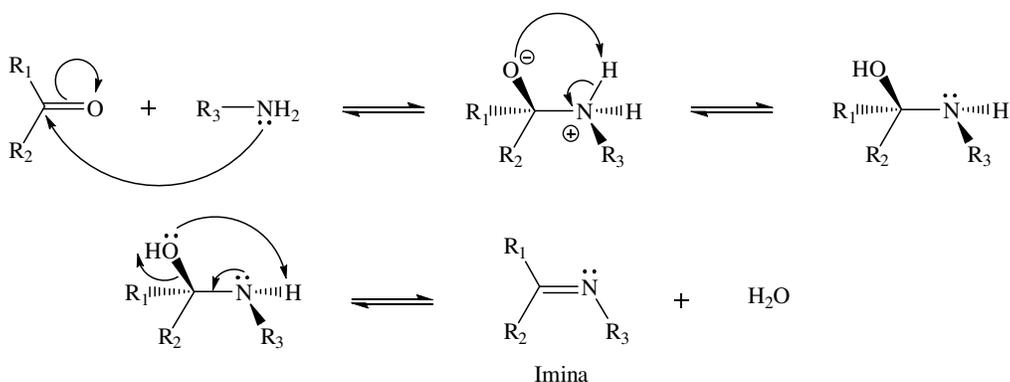


FIGURA 1.2 - Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff.

As bases de Schiff têm apresentado resultados significativos em testes de atividades biológicas, tais como antifúngica, antibacteriana [11], antimicrobiana [12, 13] e antitumoral [14].

Além disso, as bases de Schiff estão sendo sintetizadas e estudadas pela possibilidade de sua utilização como cristais líquidos ferroelétricos, pois o agrupamento $\text{CH}=\text{N}$ - estabelece uma ponte para a transmissão dos efeitos eletrônicos entre os anéis aromáticos, favorecendo a planaridade do sistema e conferindo as propriedades mesogênicas [15].

Outra descoberta proeminente foi à indução de aldeídos para formação de bases de Schiff no DNA [16]. Estes são conhecidos como mutagênicos e são capazes de promover aberrações cromossômicas em células de mamíferos.

As propriedades fotofísicas das bases de Schiff, as salicilidinas anilinas e seus derivados, em solventes próticos polares diferem significativamente quando comparadas com as observadas em solventes não polares e apróticos [17]. Estas propriedades têm despertados grandes interesses para desenvolvimento de sistemas fotoluminescentes. A aplicabilidade das bases de Schiff em várias áreas é bastante notável.

Uma classe de bases de Schiff bem conhecida é a do tipo salen, $\text{N,N}'$ -etilenobis(salicilimina). Inicialmente, o termo salen, que é a contração de salicilaldeído e etilenodiamina, foi utilizado para descrever as bases de Schiff tetradentadas derivadas da condensação dos dois reagentes (FIGURA 1.3). Estes ligantes simétricos possuem grupos funcionais hidroxila na posição *orto* ao grupo imina, podendo formar, depois de metalados, anéis quelatos de cinco e seis membros que contêm dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, respectivamente, no sítio de coordenação [18].

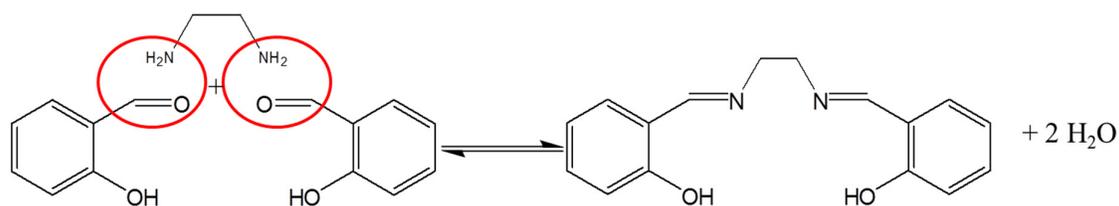


FIGURA 1.3 - Esquema da formação do ligante tipo salen.

Uma característica estrutural importante das bases de Schiff é a possibilidade de ocorrência do isomerismo entre as formas ceto-imina e enol-imina,

efeito que é discutido desde a década de 50. Utilizando compostos derivados de etilenodiamina e salicilaldeído eles concluíram que há formação do equilíbrio entre as estruturas e que há formação de ligações de hidrogênio intramoleculares [19, 20] (FIGURA 1.4).

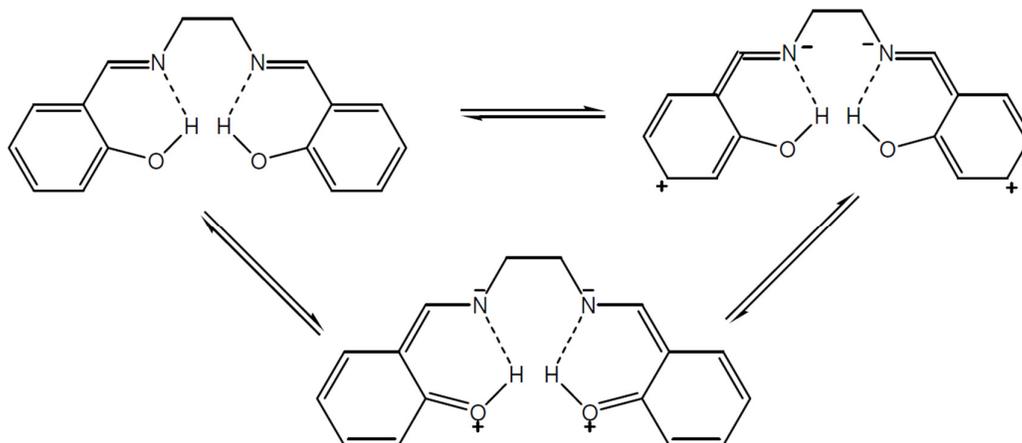


FIGURA 1.4 - Possíveis estruturas adotadas pelas bases de Schiff, tipo salen.

Estas bases têm um importante papel na química de coordenação, uma característica chamativa desses ligantes é a capacidade de estabilizar diferentes metais em vários estados de oxidação, conferindo ampla variedade de complexos e espécies, numa reação catalítica. Outra versatilidade desses ligantes é que podem originar complexos mono-, bi-, tri- e multimetálicos (polinucleares) [18].

1.4. Complexos com bases de Schiff em catálise

Os complexos contendo bases de Schiff também possuem vasta aplicabilidade em diferentes áreas.

Com enfoque nas reações em que complexos com bases de Schiff participam como catalisadores, verifica-se um número significativo de publicações, em torno de 4.000 (buscado na ISI web of knowledge) para complexos M(salen) [21].

Uma reação catalítica merecedora de destaque é a epoxidação de Jacobsen que consiste na epoxidação enantiosseletiva de olefinas utilizando

complexo Mn(salen) como catalisador (FIGURA 1.5) [22]. Com sua aplicação nos processos industriais, o interesse por compostos semelhantes se intensificou [23].

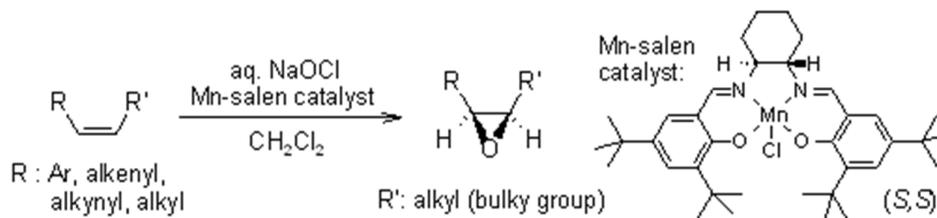


FIGURA 1.5 - Esquema da epoxidação de Jacobsen.

Dentre outras reações de alta relevância pode-se citar a catálise da oxidação de sulfetos pró-quirais à sulfóxidos por alguns complexos quirais de oxovanádio com bases de Schiff [24] e da oxidação enantiosseletiva de álcoois por complexos quirais de cromo e cobalto com bases de Schiff [25, 26]. Isto é motivador e impulsiona uma linha de pesquisa que faça o uso deste tipo de complexos a fim de promover oxidações catalíticas mais “verdes”.

1.5. Catecóis como substrato de interesse

Como alvo de oxidação catalítica os catecóis foram escolhidos, já que estes estão presentes em diferentes processos industriais e em meio biológico, participando de ciclos catalisados por metaloenzimas. Catecóis são substâncias utilizadas como matéria-prima para a produção de vários compostos, por exemplo, como reagentes para a fotografia, tingimento de peles, borracha e produção de plásticos [27, 28]. Eles servem também como precursores na indústria de Química Fina e podem ser usados em processos de produção farmacêutica para a produção de drogas anti-hipertensivas [29-31], como 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 [32]. Para a produção de alguns medicamentos anti-hipertensivos, 3-nitrocatecol é essencial como um bloco de construção [29-31]. Além

disso, os catecóis e seus derivados são substâncias químicas importantes na fabricação de aromas sintéticos, tais como vanilina [33].

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. O catecol é tóxico para a maioria dos sistemas biológicos, mas a causa da sua toxicidade ainda não é bem compreendida e o modo de ação é similar desde microorganismos até mamíferos. A auto-oxidação do catecol não é espontânea em meio biológico, assim plantas, animais e bactérias desenvolveram enzimas com a capacidade de catalisar a oxidação do catecol a benzoquinona, o que serve de inspiração [28]. Deste modo, os químicos buscam novos compostos de coordenação que atuem como catalisadores da oxidação de catecóis a quinonas. Esse tipo de composto pode auxiliar a entender melhor como são os mecanismos reacionais envolvendo as enzimas e também a desenvolver novos processos catalíticos com aplicações em escala industrial.

1.6. Catecol oxidase (metaloenzima) e os mecanismos

A metaloenzima responsável por catalisar a oxidação de catecóis em meio biológico é a chamada Catecol Oxidase (CO), que é uma enzima de cobre do tipo 3. As enzimas de cobre se dividem em três tipos (FIGURA 1.6), devido às suas propriedades espectroscópicas: as do tipo 1, ou enzimas azuis, essas enzimas 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, responsável pelo transporte de oxigênio em certos moluscos e artrópodes; tirosinase e catecol oxidase, responsáveis pela 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 [34, 35].

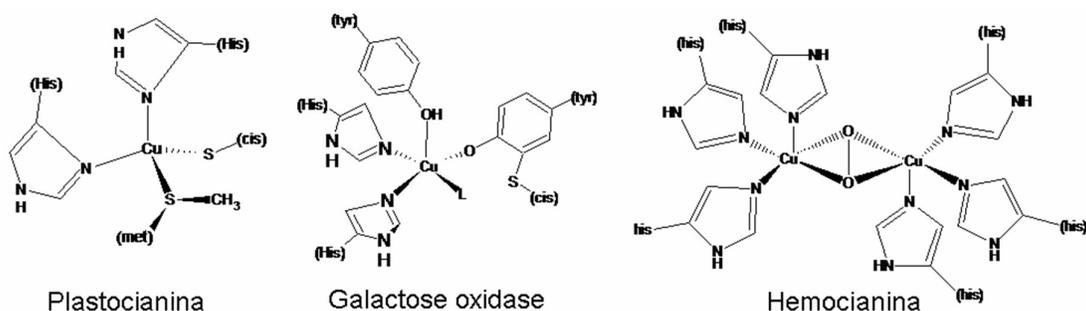


FIGURA 1.6 - Esquema de três enzimas de cobre(II)

Em 1980, Oishi e colaboradores observaram que complexos dinucleares de cobre(II) apresentam maiores atividades do que seus respectivos complexos mononucleares [36]. Os potenciais de redução dos complexos regulam sua atividade, uma vez que complexos com menor potencial de redução apresentam maiores atividades [34]. Outras importantes constatações, feitas por vários cientistas, foram que a distância metal-metal influencia na atividade catalítica, sugerindo que a atividade catecolase é regulada por fator estereoquímico.

Um dos mecanismos mais aceitável para a oxidação de catecóis pela metaloenzima CO pode ser resumido em 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 dióxigênio, resultando na formação do aduto cobre(II)-dióxigênio; (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 (FIGURA 1.7) [37].

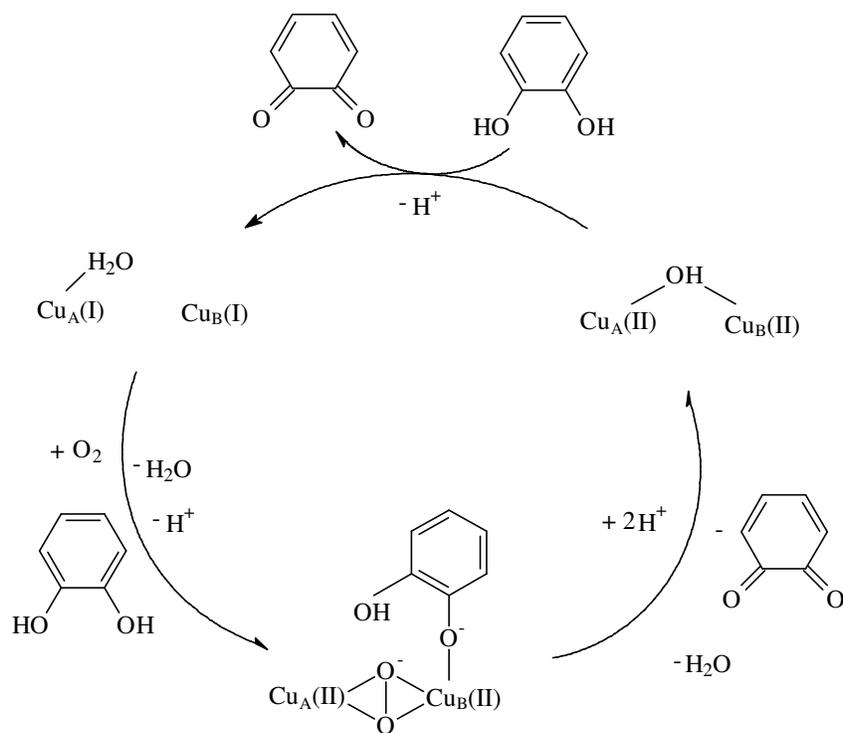


FIGURA 1.7 - Mecanismo da oxidação de catecóis pela CO da batata doce.

1.7. Complexos com bases de Schiff na oxidação catalítica de catecóis

Muitos trabalhos reportam a atividade catecolase para uma série de compostos de coordenação. Porém trabalhos usando complexos com bases de Schiff ainda estão emergindo nas literaturas. Assim, serão citados os poucos trabalhos, onde foram obtidas constantes catalíticas razoavelmente altas e que apresentem compostos semelhantes com os da presente dissertação.

Trabalhos recentes como o apresentado por Smith e colaboradores reportam atividade catalítica moderada para complexos binucleares de cobre(II) com ligantes binucleantes, um destes complexos apresentou k_{cat} $0,25 s^{-1}$ [38].

Banu e colaboradores reportam o uso de bases de Schiff macrocíclicas (FIGURA 1.8) com ótimos resultados na oxidação do 3,5-DTBC (reagente padrão, pois evita a formação de produtos indesejáveis), os compostos apresentados por

eles apresentaram k_{cat} variando de 2,0 até 6,0 s^{-1} . Eles também determinaram que a atividade de seus complexos de cobre(II) é influenciada pelo solvente utilizado [39].

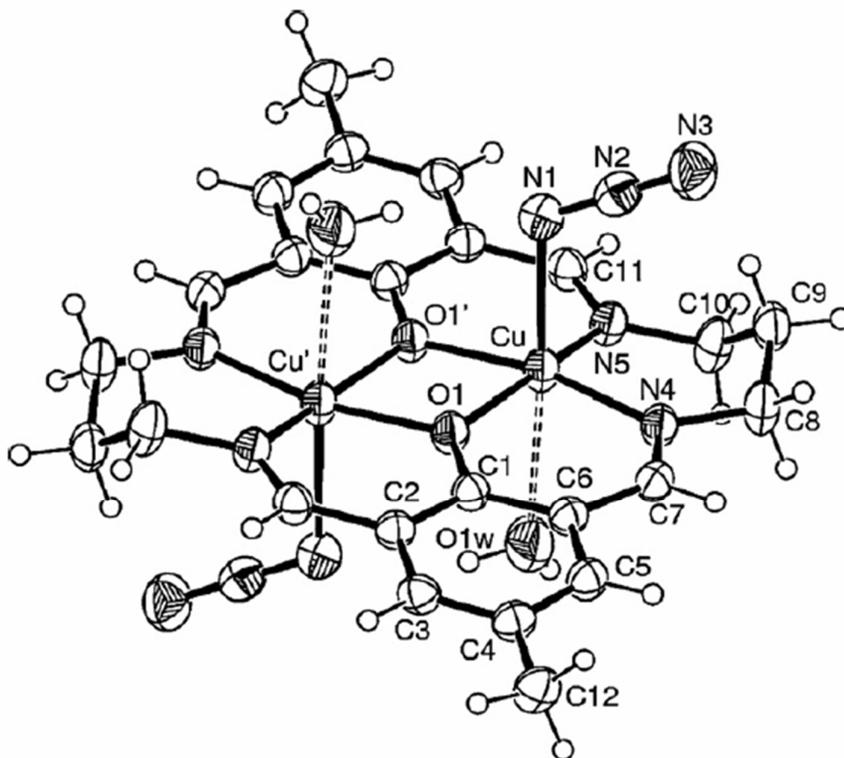


FIGURA 1.8 - Exemplo de um dos compostos estudados por Banu.

Já para complexos de cobalto com bases de Schiff, são relatados em trabalhos que envolvem a capacidade destes se ligarem, reversivelmente, com o dióxigênio, ou seja, enfoques mais de mecanismo de interação do que de aplicação catalítica, mas interesses voltados para as oxidações catalíticas usando estes complexos também são crescentes [40].

Alguns complexos mono- e bimetálicos de cobalto(II/III) também já foram registrados por MODAK e colaboradores para oxidação do 3,5-DTBC, o maior valor do k_{cat} foi em torno de 8,5 s^{-1} (FIGURA 1.9) [41].

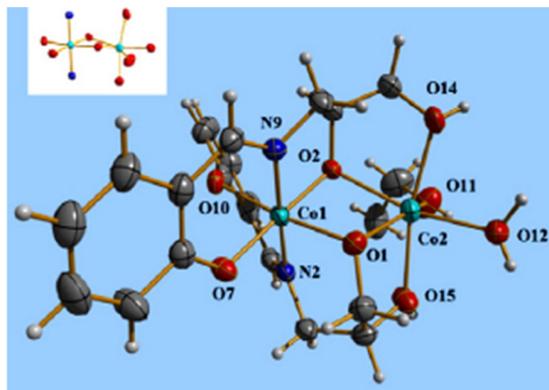


FIGURA 1.9 - Exemplo de um dos compostos estudado por MODAK.

O melhor complexo encontrado na literatura tem $k_{\text{cat}} 9,0 \text{ s}^{-1}$, também descrito por Banu e colaboradores [42]. Neste catalisador está contida a estrutura da base de Schiff o que inspira outros pesquisadores da área, ou seja, resultados motivadores são apresentados com complexos contendo bases de Schiff para promover a oxidação catalítica do 3,5-DTBC.

Os mecanismos envolvidos nestas reações, utilizando complexos com bases de Schiff são poucos discutidos, ou até sem discussão. Algumas propostas sugerem coordenação ao centro metálico na etapa em que o 3,5-DTBC se aproxima do catalisador, tendo isto como possibilidade o modo de coordenação deve ser bem diferente quando utilizamos complexos de cobre(II) e cobalto(III), pois a geometrias dos dois complexos devem ser distintas, outro efeito importante de se estudar seria das influências estereoeletrônicas dos substituintes presentes nos ligantes.

Diante de tudo que foi discutido anteriormente, um estudo das propriedades dos complexos mono- e bimetalícos de cobre(II) e cobalto(III) com diferentes bases de Schiff na oxidação do 3,5-DTBC é o grande interesse e o foco do trabalho apresentado aqui.

2. Objetivos

O objetivo geral deste projeto é a capacitação para desenvolver conhecimento de síntese e caracterizações, aprimorando os conceitos de química e possibilitando a obtenção de novos catalisadores que propiciarão processos sintéticos ecologicamente aceitáveis e eventualmente mais seletivos. Os objetivos podem ser divididos da forma a seguir:

- Assimilar e aprimorar os conhecimentos em síntese de diferentes séries de compostos monometálicos contendo os íons cobre(II) e cobalto(III), complexando-os com: (a) ligantes tridentados derivados da reação entre um salicilaldeído substituído e 1,2-diamino-2-metilpropano, base de Schiff tipo ONN, na estequiometria de 1:1 e (b) ligantes tetradentados derivados da reação entre um salicilaldeído devidamente substituído e 1,2-diamino-2-metilpropano, base de Schiff tipo ONNO, numa estequiometria de 2:1 (FIGURA 2.1);

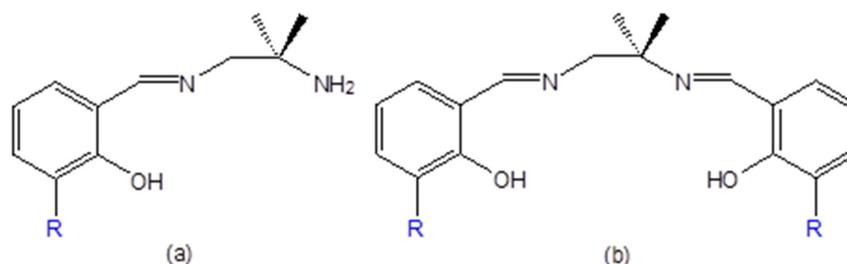


FIGURA 2.1 - Figura das bases de Schiff tridentadas (a) e tetradentadas (b) utilizadas como um dos ligantes, onde R = H, OCH₃ e OCH₂CH₃.

- Sintetizar complexos bimetálicos de Cu(II), a partir de monometálicos;
- Investigar as propriedades de cada composto através dos estudos cristalográficos, espectroscópicos na região do ultravioleta-visível, no infravermelho, medida de ponto de fusão, análise elementar, solubilidade em diversos solventes e ressonância magnética nuclear;
- Estudar e avaliar a eficiência dos complexos sintetizados frente às reações de oxidação catalítica do 3,5-DTBC.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de pureza maior que 95% e sem tratamento prévio.

- 1,2-diamino-2-metilpropano (Aldrich - 99%)
- salicilaldeído (Aldrich - 98%)
- orto-vanilina (Aldrich - 99%)
- 3-etoxisalicilaldeído (Aldrich - 99%)
- acetato de cobalto(II) tetrahidratado (Aldrich – grau reagente)
- acetato de cobre(II) monohidratado (Aldrich - 98%)
- perclorato de cobre(II) hexahidratado (Aldrich - 98%)
- cloreto de cobre(II) hidratado (Alfa – 98%)
- imidazol (Vetex – grau reagente)
- trietilamina (Vetec – 99%)
- 3,5-DTBC (Aldrich - 99%)

3.2. Sínteses dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tridentados e o imidazol

Os compostos desta série foram preparados segundo adaptações de procedimentos já existentes [43]. A FIGURA 3.1 mostra a síntese proposta para a reação de complexação, outros possíveis ligantes estão ocultados.

Preparou-se, num copo de Becker de 150 mL contendo 30 mL de metanol, uma solução contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol de salicilaldeído (devidamente substituídos), $5,0 \times 10^{-3}$ mol de perclorato de cobre(II) dissolvido em 10 mL de água destilada e $1,0 \times 10^{-2}$ mol de imidazol sólido, deixando sob agitação magnética e sem aquecimento. Após cerca de 5 minutos adicionou-se $5,0 \times 10^{-3}$ mol de 2,2-dimetiletilenodiamina.

Deixou-se agitando na temperatura ambiente por aproximadamente 3 horas. Por fim evaporou-se lentamente por cerca de três horas e o precipitado obtido foi filtrado a vácuo.

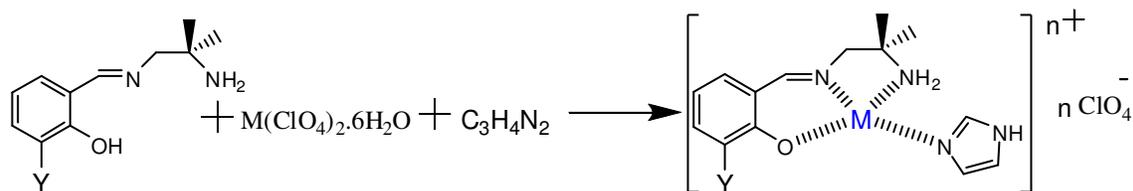


FIGURA 3.1 - Esquema da reação de complexação com a base de Schiff tridentadas e o imidazol, onde $M = \text{Cu}(\text{II})$; $n = 1$ e $Y =$ (a) H, (b) OCH_3 , (c) OCH_2CH_3 .

3.3. Sínteses dos complexos homobinucleares de cobre(II) contendo ligantes tridentados

Os complexos homobimetálicos contendo os ligantes tridentados de $\text{Cu}(\text{II})$, foram preparados utilizando adaptações dos procedimentos já existentes [43, 44]. A FIGURA 3.2 mostra as sínteses propostas.

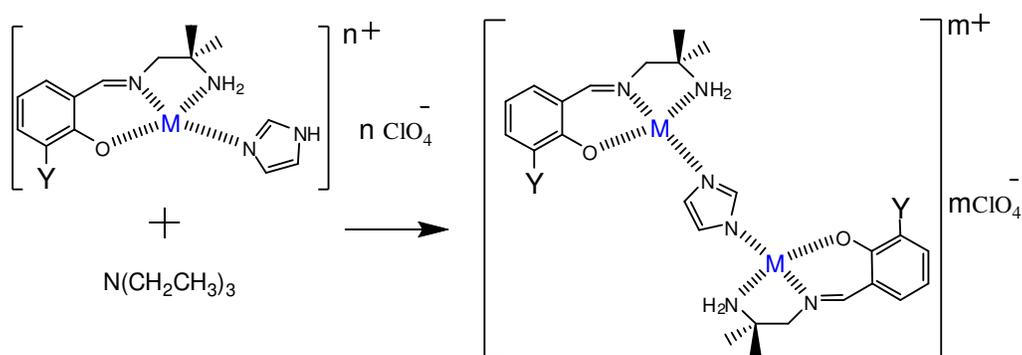


FIGURA 3.2 - Esquema da síntese de complexos homobimetálicos proposta, onde $M = \text{Cu}(\text{II})$; $n = 1$; $m = 1$ e $Y =$ (a) H, (b) OCH_3 , (c) OCH_2CH_3 .

Primeiramente, foi preparada, num copo de Becker de 100 mL contendo 30 mL de metanol, uma solução contendo $5,0 \times 10^{-4}$ mol dos complexos

monometálicos precursores do item 3.1.. Deixou-se sob agitação magnética e sem aquecimento. Após cerca de 5 minutos adicionou-se $1,0 \times 10^{-3}$ mol de trietilamina.

Deixou-se agitando na temperatura ambiente por aproximadamente 4 horas. Por fim evaporou-se lentamente por cerca de três horas e o precipitado obtido foi filtrado a vácuo e lavado com metanol gelado (5 mL).

3.4. Sínteses dos complexos monometálicos de cobalto(III) contendo ligantes tetradentados.

Os ligantes tetradentados assimétricos são sintetizados, usando-se o método já publicado na literatura [45, 46]. Os complexos de cobalto(III) [M(Bases de Schiff Tetradentadas)] são preparados conforme o esquema reacional a seguir (FIGURA 3.3):

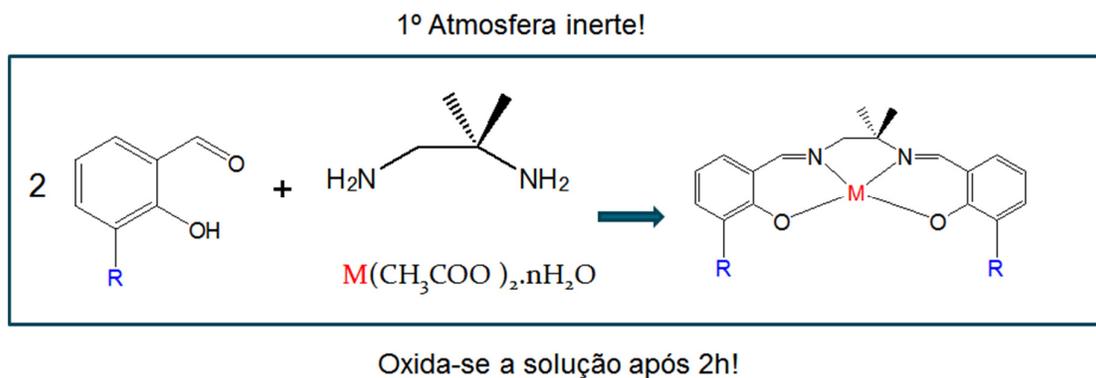


FIGURA 3.3 - Esquema da síntese de complexos monometálicos com base de Schiff tetradentadas, onde **M** = Co(III); R = (a) H, (b) OCH₃, (c) OCH₂CH₃.

Num Schlenk de 100 mL contendo 30 mL de etanol desaerado, pois com a oxidação podem se formar espécies de Co(III) que são inertes, no qual foi adicionado $1,1 \times 10^{-2}$ mol de salicilaldeído (devidamente substituído), deixou-se sob agitação magnética e com aquecimento até o meio reacional refluxar. Adicionou-se lentamente $5,0 \times 10^{-3}$ mol de 1,2-diamino-2-metilpropano, de maneira a manter o refluxo. Após cerca de 30 minutos, adicionou-se no meio reacional (in situ) $5,5 \times 10^{-3}$ mol de acetato de cobalto(II) que foi dissolvido em 10 mL de água destilada

desaerada, observando-se a mudança de coloração intensa. Deixou-se sob aquecimento e agitação por 2 horas.

Desligou-se o aquecimento, oxigenou-se a solução por 2 horas e manteve-se sob agitação e evaporação até reduzir o volume pela metade e atingir a temperatura ambiente. Filtrou-se o precipitado a vácuo em um funil de placa sinterizada, lavando-o com etanol gelado. Armazenou-se o precipitado no dessecador por uma semana.

3.5. Sínteses dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tetradentados.

Prepararam-se primeiramente os ligantes tetradentados assimétricos. Num copo de Becker de 150 mL contendo 30 mL de etanol, adicionou-se $1,1 \times 10^{-2}$ mol de salicilaldeído (devidamente substituídos), deixando sob agitação magnética e com aquecimento até o meio refluxar. Adicionou-se lentamente $5,0 \times 10^{-3}$ mol de 1,2-diamino-2-metilpropano, de maneira a manter o refluxo.

Após cerca de 30 minutos, adicionou-se no meio reacional (in situ) $5,5 \times 10^{-3}$ mol de acetato de cobre(II) que foi dissolvido em 10 mL de água destilada, observando-se a formação de um precipitado de coloração intensa (FIGURA 3.4). Deixou-se sob aquecimento e agitação por 2 horas. Desligou-se o aquecimento, mantendo sob agitação até reduzir o volume pela metade e atingir a temperatura ambiente. Filtrou-se o precipitado a vácuo em um funil de placa sinterizada, lavando-o com etanol gelado e água destilada. Armazenou-se o precipitado no dessecador por uma semana.

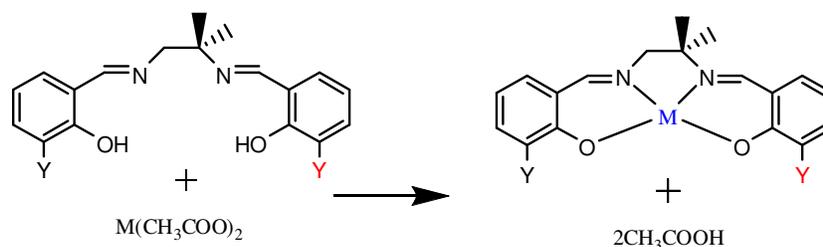


FIGURA 3.4 - Esquema da síntese de complexos monometálicos com base de Schiff tetradentadas, onde $M = \text{Cu(II)}$; Y e Y' = (a) H, (b) OCH_3 , (c) OCH_2CH_3 .

3.6. Sínteses dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo ligantes tetradentados.

Os compostos desta série foram preparados segundo adaptações de procedimentos já relatados [47-49]. A FIGURA 3.5 mostra a síntese proposta para a reação dos complexos [M(base de Schiff tetradentada)] (metalo-ligantes) com os sais metálicos do segundo íon metálico.

Primeiramente, $2,0 \times 10^{-3}$ mol do complexo monometálico foi dissolvido em 100 mL de clorofórmio, a essa solução foi adicionado, gotejando e com agitação, uma solução de $2,0 \times 10^{-3}$ mol 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.

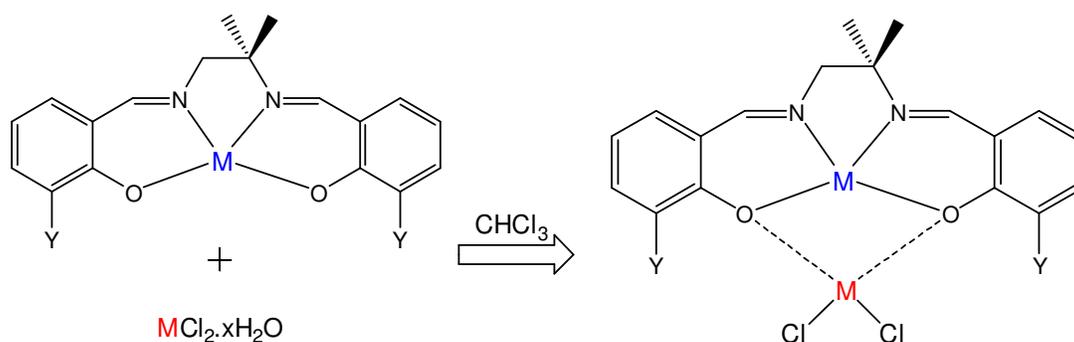


FIGURA 3.5 - Esquema da síntese de complexos bimetálicos com base de Schiff tetradentadas, onde **M** e **M** = Cu (II); Y = (a) H, (b) OCH₃, (c) OCH₂CH₃.

3.7. Instrumentações e caracterizações

3.7.1. Testes de solubilidade

Os testes de solubilidades foram realizados em tubos de ensaios com os seguintes solventes: água, metanol, etanol, acetona, acetonitrila, tolueno, clorofórmio e dimetilsulfóxido (DMSO), na proporção de 1 mg da amostra para 1 mL de solvente a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

3.7.2. Medidas de ponto de fusão

As medidas de ponto de fusão foram medidos em equipamento MARCONI NA 301, até o limite do aparelho de 400 °C. Para os compostos contendo íon perclorato esta medida não foi realizada, pois estes íons quando submetidos a temperaturas elevadas podem causar explosões.

3.7.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102, na região entre 4000 e 350 cm^{-1} e o SHIMADZU IRAffinity-1S, na região entre 4000 e 300 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de CsI com as amostras dos complexos (1 a 3 mg do composto e 100 a 300 mg de CsI).

3.7.4. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Foram feitas análises de soluções dos compostos em acetonitrila, CHCl_3 e outros solventes apropriados à 25°C nas concentrações de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, varrendo-se a região de 1100 a 190 nm.

3.7.5. Espectroscopia 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. Os solventes utilizados para realizar as medidas foram CDCl_3 e DMSO-d_6 .

3.7.6. Medidas de condutividade

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

3.7.7. 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.

3.7.8. Difração de raio-X e susceptibilidade magnética

Para o composto Cu₃EtOtetraM foi determinada a estrutura cristalográfica por difração de raio-X, a coleta de dados foi feita em colaboração com o Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda e do Prof. Dr. Hidehiro Uekusa, realizado no laboratório de cristalografia do Departamento de Química e Ciência de Materiais do Instituto de Tecnologia de Tokyo. Foi medida também a susceptibilidade deste composto, num equipamento emprestado pelo Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista do Departamento de Química da UFSCar.

3.8. Testes catalíticos

Primeiramente, preparou-se uma solução metanólica saturada de oxigênio molecular em constante borbulhamento (sistema aberto). Prepara-se outras duas soluções metanólicas desaeradas, uma com o complexo na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e outra solução do 3,5-DTBC na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do substrato.

Adicionaram-se à cubeta volumes adequados das três soluções previamente preparadas a fim de manter constante a $[Cat] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e variar a $[S]$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ - $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), num volume total de 3,3 mL.

Monitorou-se a 25°C a absorvância, através do espectrofotômetro, na região de 400nm (região de máxima absorvância do produto, 3,5-DTBC e o 3,5-DTBC, praticamente não absorve) em função do tempo durante 120s. Como referências, na outra cubeta, foram utilizadas soluções com solvente e quantidade de complexos, mantendo a mesma $[Cat] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a fim de descontar a absorção referente ao complexo.

Para cada concentração de substrato foi obtido um valor de V_0 , assim foram plotados gráficos de V_0 em função de $[S]$.

Com os dados obtidos plotou-se os gráficos das velocidades iniciais em função da concentração de substrato. Com o programa table curve selecionou-se a equação 8108 ($y = (a \cdot x)/(b + x)$), pois a forma desta equação coincide com a equação de Michaelis-Menten que é dada por $V_0 = (V_{max} \cdot [S])/(K_M + [S])$ [50, 51].

Observaram-se boas adequações das curvas experimentais e das curvas geradas pela equação. Obtendo, por fim, os parâmetros cinéticos típicos de uma catálise enzimática.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo ligantes tridentados e o imidazol

4.1.1. Dados gerais

São mostrados na TABELA 4.1 os dados gerais dos complexos monometálico de cobre(II). Destacam-se sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios, >77,6% e as cores diferentes dos compostos, no estado sólido, que podem ser um indicativo de propriedades espectroscópicas distintas.

TABELA 4.1 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Cor
CuHtriIM	C ₁₄ H ₁₉ ClCuN ₄ O ₅	422,44	85,8	---	Azul
Cu3MeOtriIM	C ₁₅ H ₂₁ ClCuN ₄ O ₆	452,35	79,9	---	Verde
Cu3EtOtriIM	C ₁₆ H ₂₃ ClCuN ₄ O ₆	466,35	77,6	---	Verde

4.1.2. Análises Elementares

As análises elementares mostradas na TABELA 4.2 mostram valores teóricos e experimentais coerentes, indício de que as sínteses oferecem alto grau de pureza.

TABELA 4.2 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Nitrogênio obtido (valor teórico) [%]	Carbono obtido (valor teórico) [%]	Hidrogênio obtido (valor teórico) [%]
CuHtriIM	13,21 (13,27)	38,85 (39,82)	4,63 (4,53)
Cu3MeOtriIM	12,24 (12,38)	38,55 (39,83)	4,82 (4,68)
Cu3EtOtriIM	11,75 (11,98)	42,30 (41,27)	5,02 (4,87)

4.1.3. Testes de solubilidades

Os testes de solubilidades, mostrados na TABELA 4.3, mostram que estes compostos foram solúveis em todos os solventes testados, exceto em tolueno.

TABELA 4.3 - Solubilidades dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Água	Etanol	Acetona	Acetonitrila	Tolueno	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido	Metanol
CuHtriIM	S	S	S	S	I	S	S	S
Cu3MeOtriIM	S	S	S	S	I	S	S	S
Cu3EtOtriIM	S	S	S	S	I	S	S	S

4.1.4. Medidas de condutividades

As condutividades molares em solução obtidas (TABELA 4.4) indicam proporções de eletrólito 1:1, concordando com as estruturas propostas, este tipo de eletrólito na acetonitrila é aceitável na faixa de $55\text{-}205 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [52, 53], já que a condutividade proveniente do solvente puro foi de $0,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

TABELA 4.4 - Condutividades molares dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Condutividades Molares – Λ_m ($10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
CuHtrilM	204,56
Cu3MeOtrilM	202,01
Cu3EtOtrilM	202,42

4.1.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis

De forma geral, nos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível de complexos com bases de Schiff são verificadas algumas bandas peculiares. Bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, não foram observadas, pois aparecem em comprimentos de ondas menores que 180 nm e como foi utilizado a acetonitrila como solvente, foram observadas apenas as bandas acima de 190 nm devido ao limite de detecção desse solvente [54].

As bandas referentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N) são observadas nos ligantes em si, numa região entre 380 e 435 nm, esse tipo de transição é, geralmente, de baixa absorvidade molar 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^* são associadas às insaturações das ligações carbono-carbono nas moléculas. Tais transições requerem energias menores e aparecem em comprimentos de onda, relativamente, maiores [55]. Para bases de Schiff essas transições foram observadas na região de 385-420 nm, em estudos realizados por FELÍCIO e colaboradores [56]. Com a coordenação do centro metálico (Cu(II)) com o par de elétrons do N do grupo imina, essa banda não deve ser observada nos complexos.

Assim, de forma particular, através dos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível foram verificadas as bandas que devem ser referentes às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, deslocadas em relação aos ligantes

tridentados isolados, nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo imina (C=N) e do grupo fenil (anel aromático), também foram observadas outras bandas que devem corresponder às transições d-d devido ao íon metálico (FIGURA 4.1), os valores λ e de absorbância são comparáveis com compostos similares presentes na literatura [44].

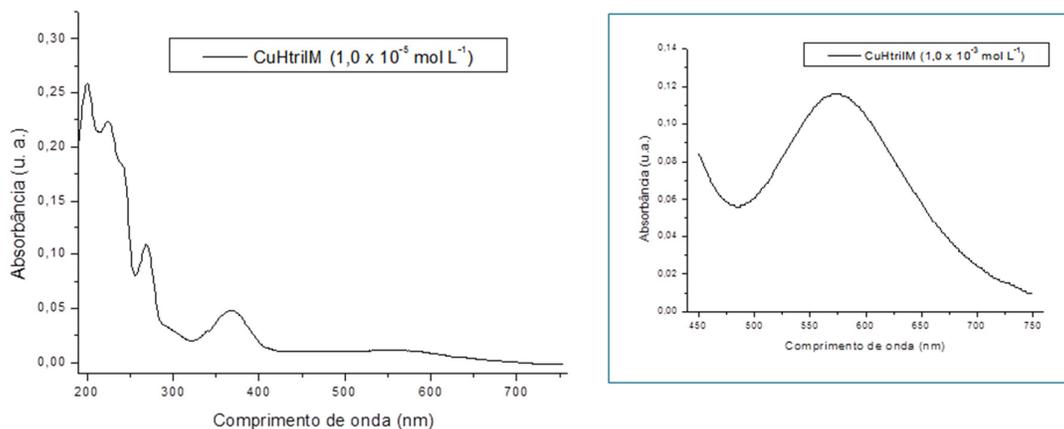


FIGURA 4.1 - Espectro eletrônico do CuHtriIM na região do UV-vis em CH_3CN na concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a ampliação da região de 600 nm na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Sobrepondo os espectros dos três compostos da série são notáveis os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas. Quando comparamos os três compostos (FIGURA 4.2), evidencia-se que quanto mais doador é o grupo da posição 3 as transições são mais facilitadas, pois um grupo R-O (alcoxi) ligado ao anel, esse grupo é chamado auxocrômico, 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 para regiões de menor energia (maior λ) e aumentando a intensidade da absorção. Tal efeito é verificado em todas as transições, exceto para as transições do tipo d-d (FIGURA 4.3), pois as intensidades não segue o aumento conforme aumenta a capacidade de doação dos elétrons livres, o que sugere uma possível distorção na geometria da molécula. A TABELA 4.5 mostra a tentativa de atribuição.

TABELA 4.5 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível (^anm; ^bL mol⁻¹ cm⁻¹).

Composto	λ^a (ϵ_{\max}) ^b	λ (ϵ_{\max})				
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$d \rightarrow d$
CuHtriIM	200 (26.200)	224 (22.800)	269 (11.700)	368 (5.200)	---	571 (119)
Cu3MeOtriIM	202 (55.000)	239 (38.400)	277 (22.500)	380 (6.800)	---	570 (328)
Cu3EtOtriIM	203 (55.500)	239 (49.800)	277 (26.100)	380 (7.800)	---	569 (263)

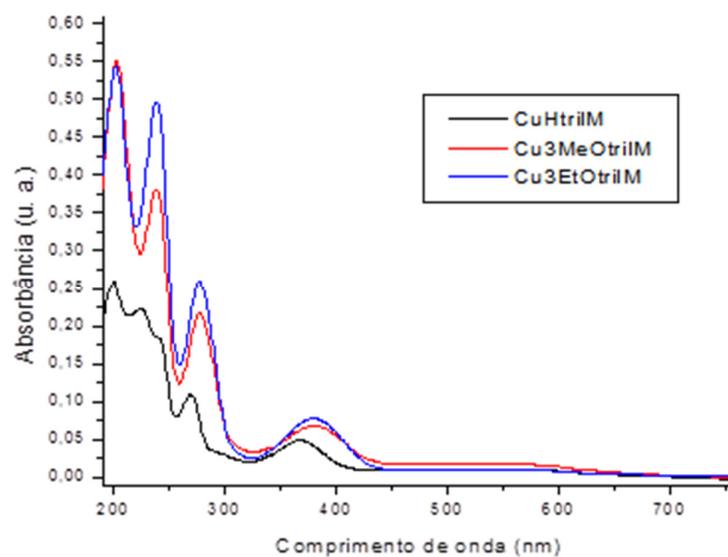


FIGURA 4.2 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na região do UV-vis.

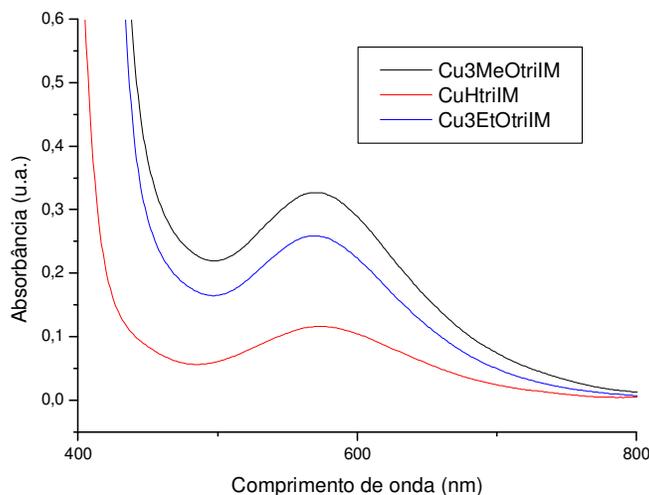


FIGURA 4.3 - Ampliação da sobreposição de espectros em 400-800nm dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.6. Espectros vibracionais na região do IV

Os espectros vibracionais na região do IV entre 4000 e 300 cm^{-1} apresentam varias bandas e evidenciam a presença de alguns grupos característicos das bases de Schiff (ligante) [57]. Isoladamente, só pelos ligantes tridentados observa-se a presença de bandas, na região na região de 3650 – 3450 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H do grupo fenólico [58, 59], após a complexação, estas bandas tendem a não se expor além de causar deslocamento em bandas referentes aos estiramentos C=N e C-O. Bandas nas regiões de 3100 – 2800 cm^{-1} de medias e baixas intensidades são atribuídos aos estiramentos $\nu\text{C-H}$ de CH, CH₂ e CH₃ alifáticos e CH aromáticos [60]. Alguns complexos reportados por COSTES e colaboradores servem de base para atribuir algumas bandas [44], mas outras tentativas de atribuições são feitas de forma inédita. Nos complexos aqui estudados, uma notável banda é a do contra-íon perclorato (ClO₄⁻), que apresenta uma banda alargada, correspondente à deformação axial que ocorre na região de 1090 cm^{-1} acompanhada de uma segunda banda na região 620 cm^{-1} . Na região de 3500 – 3100 cm^{-1} os complexos desta classe de compostos apresentam duas bandas, decorrentes dos estiramentos da ligação N–H, os complexos também apresentaram

bandas próximas de 1635 cm^{-1} devido ao estiramento C=N e próximas de 1380 e 1280 cm^{-1} devido aos estiramentos característicos para ligações C-N e C-O respectivamente. Foram verificadas evidências das ligações Cu-N (presente como um ombro) e Cu-O, nas regiões de $620\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ e $480\text{-}430\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (FIGURA 4.4 e 4.5).

Tentativas de atribuições às bandas são mostradas na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do infravermelho

Composto	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_s(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	$\nu(\text{Cu}-\text{O})$
CuHtriIM	1630	1604	1408	1324	---	599	473
Cu3MeOtriIM	1632	1606	1401	1320	1230	615	472
Cu3EtOtriIM	1640	1607	1395	1319	1226	620	472

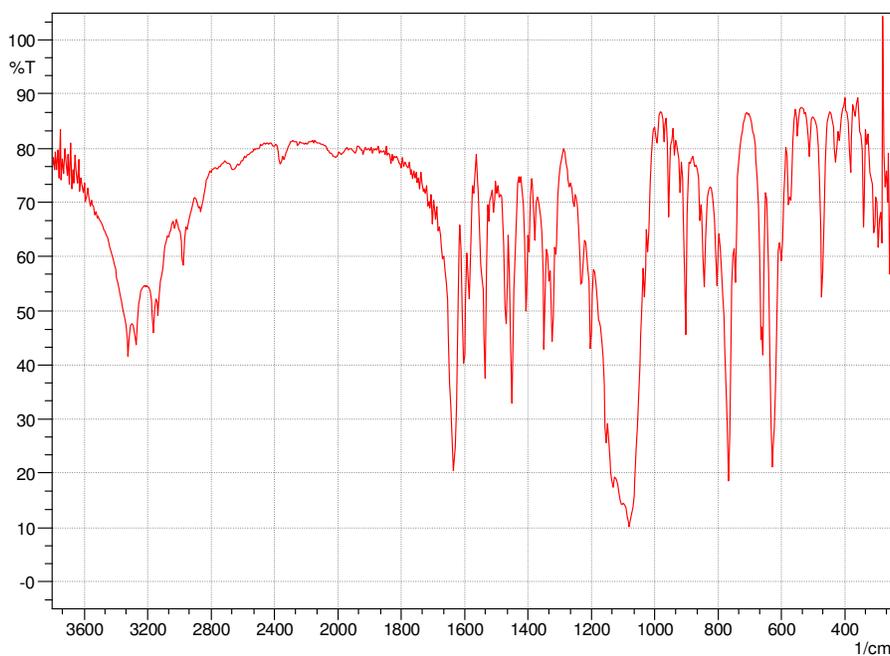


FIGURA 4.4 - Espectro vibracional do complexo CuHtriIM na região do IV.

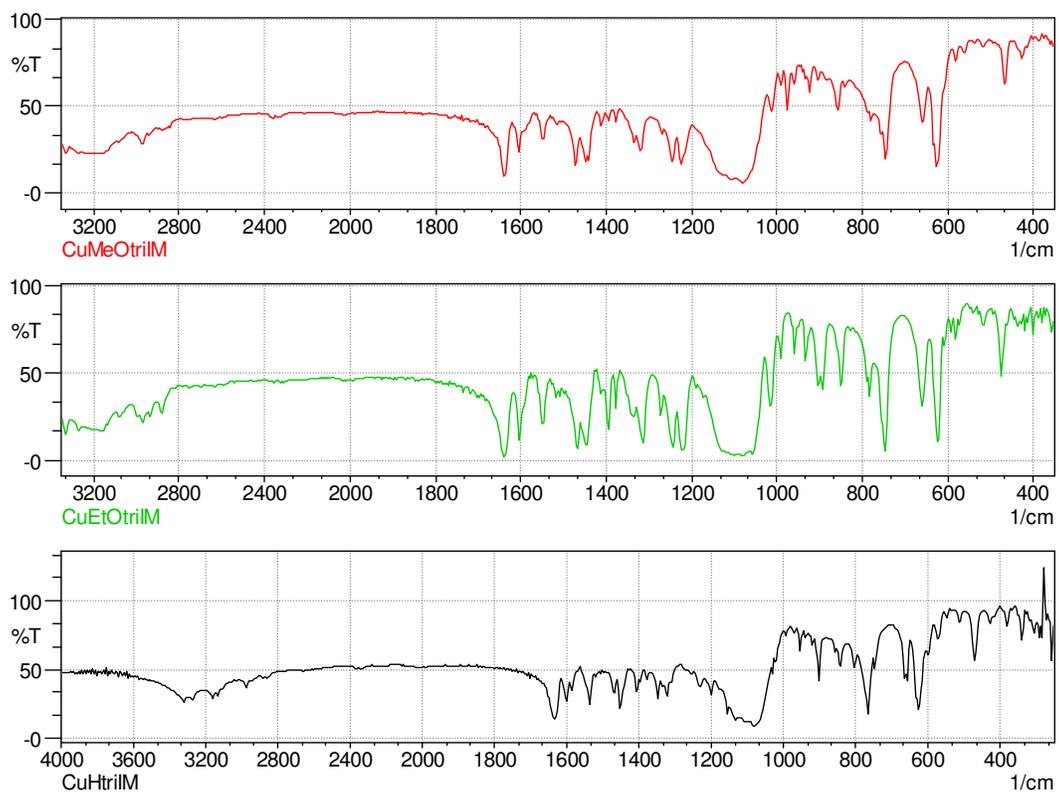


FIGURA 4.5 - Espectros vibracionais dos complexos monometálicos de Cu(II) com bases de Schiff tridentadas na região do IV.

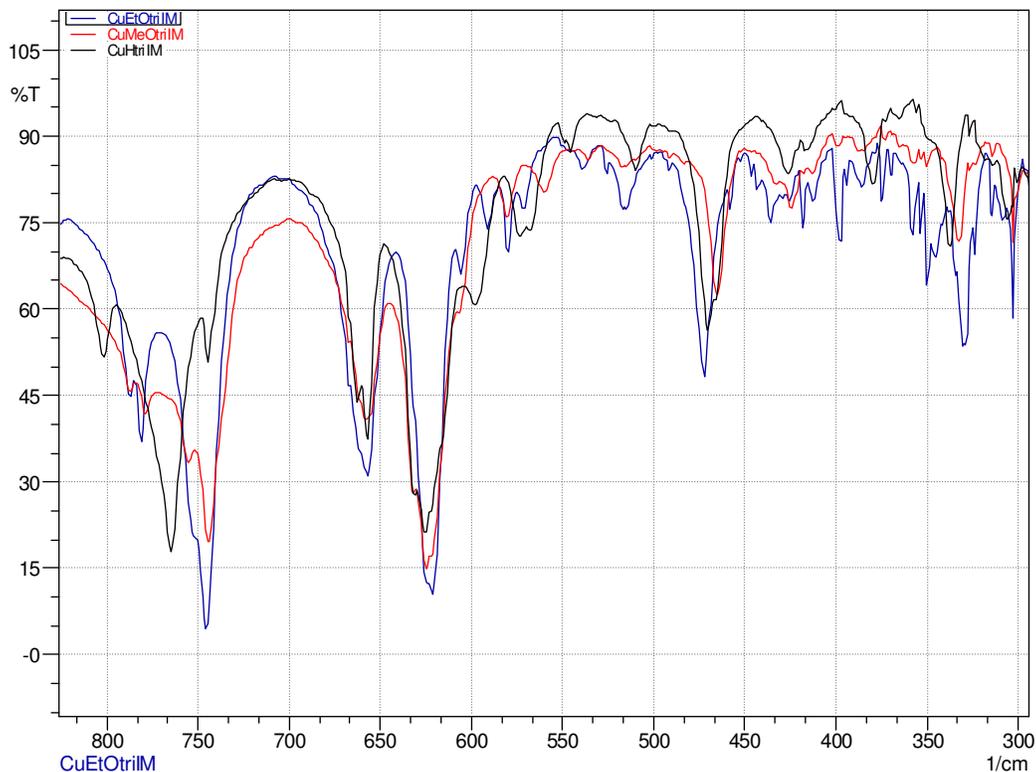


Figura 4.6 - Espectros dos complexos monometálicos de Cu(II) com bases de Schiff tridentadas ampliados na região de $800\text{-}300\text{ cm}^{-1}$.

Nota-se que as bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-O-C estão presentes no $\text{Cu}_3\text{MeOtriIM}$ e $\text{Cu}_3\text{EtOtriIM}$, pois estes possuem substituintes, que são responsáveis por tais vibrações. Os efeitos dos substituintes não causam grandes mudanças frente às transições vibracionais entre níveis provenientes dos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O (FIGURA 4.5 e 4.6).

4.2. Caracterizações dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tridentadas

4.2.1. Dados gerais

São mostrados na TABELA 4.7 os dados gerais dos complexos bimetálico de cobre(II). Destacam-se sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios, >65,3% e as cores diferentes podem indicar diferença nas propriedades espectroscópicas, entre os próprios compostos desta série e também entre os compostos monometálicos com bases de Schiff tridentadas, implicando que não devem ser os mesmos monometálicos (reagente de partida).

TABELA 4.7 - Dados gerais dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Cor
CuCu3HtriIB	C ₂₅ H ₃₃ ClCu ₂ N ₆ O ₆	676,11	65,3	---	Azul
CuCu3MeOtriIB	C ₂₇ H ₃₇ ClCu ₂ N ₆ O ₈	736,16	67,4	---	Violeta
CuCu3EtOtriIB	C ₂₉ H ₄₁ ClCu ₂ N ₆ O ₈	774,22	67,5	---	Marrom

4.2.2. Análises Elementares

As análises elementares mostradas na TABELA 4.8 Mostram valores teóricos e experimentais bem coerentes o que deve indicar que as sínteses oferecem alto grau de pureza, com exceção do CuCuHtriIB.

TABELA 4.8 - Análise elementar dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Nitrogênio obtido (valor teórico) [%]	Carbono obtido (valor teórico) [%]	Hidrogênio obtido (valor teórico) [%]
CuCuHtriIB	13,09 (12,43)	42,40 (44,41)	4,64 (4,92)
CuCu3MeOtriIB	11,71 (11,42)	44,06 (44,05)	5,48 (5,07)
CuCu3EtOtriIB	10,88 (11,00)	46,28 (45,59)	6,49 (5,41)

4.2.3. Testes de solubilidades

Os testes de solubilidades, mostrados na TABELA 4.9, mostram que estes compostos foram solúveis em todos os solventes testados, exceto em tolueno.

TABELA 4.9 - Solubilidades compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas.

Composto	Água	Etanol	Acetona	Acetonitrila	Tolueno	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido	Metanol
CuCuHtriIB	S	S	S	S	I	S	S	S
CuCu3MeOtriIB	S	S	S	S	I	S	S	S
CuCu3EtOtriIB	S	S	S	S	I	S	S	S

4.2.4. Medidas de condutividades

As condutividades molares em solução obtidas (TABELA 4.10) indicam proporções de eletrólito 1:1, este tipo de eletrólito na acetonitrila é aceitável na faixa de $55\text{-}205 \text{ } 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [52, 53], previstas pelas estruturas propostas, exceto para o CuCuHtriIB que mostra um comportamento desviante, sujeito a presença de impurezas. É importante ressaltar que, a proporção de eletrólito deve ser 1:1, pois se utilizasse a mesma massa, necessária para preparar a solução dos compostos bimetálicos na concentração $1,0 \text{ } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para preparar soluções de compostos monometálicos, a proporção de eletrólito seria próxima de 2:1, em outras palavras, a permanência da carga +1 dos íons complexos após formação das espécies bimetálicas é um aspecto que auxilia muito nas identificações dos compostos.

TABELA 4.10 - Condutividades molares dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas

Composto	Condutividades Molares – Λ_m ($10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
CuCuHtriIB	222,91
CuCu3MeOtriIB	205,55
CuCu3EtOtriIB	200,12

4.2.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis

Primeiramente, quando se analisam as bandas na região de 220-240 nm, transições referentes à $\pi \rightarrow \pi^*$, verificam-se algumas diferenças no perfil espectral dos compostos mono- e bimetálicos com bases de Schiff tridentadas. Tais perfis provêm, provavelmente, da presença de dois grupos fenil por cada molécula bimetálica, enquanto que nas monometálicas há somente um. Dos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível também não foram encontrados as bandas relativas às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ da imina (indício da complexação bem sucedida), e foram verificadas as presenças de bandas que devem corresponder às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo iminia (C=N) e do anel aromático, as transições d-d proveniente dos íons metálicos também foram encontradas, mas não foram identificadas duas bandas, pois o ambiente químico dos dois centros de Cu(II), em média, deve ser o mesmo (FIGURA 4.7).

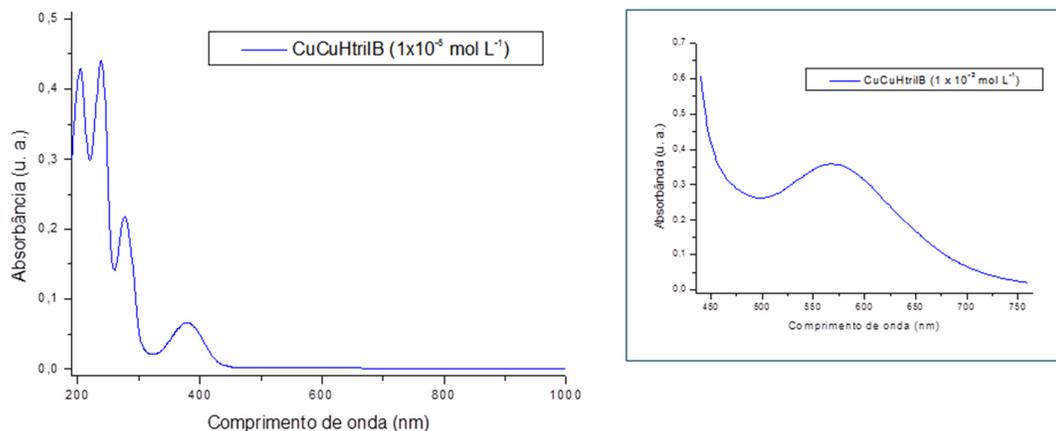


FIGURA 4.7 - Espectros do CuCuHtriIB em CH_3CN na concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a ampliação da região de 600 nm na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Sobrepondo os espectros dos três compostos da série (FIGURA 4.8 e 4.9) são notáveis os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas, mas os deslocamentos no λ e a mudança nas intensidades de absorção sugere um efeito global diferente do observado nos compostos monometálicos, por exemplo, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) e do tipo d-d são ordenadas diferentemente, nas intensidades de absorção. Estas diferenças podem ser por causa das complexidades estruturais desta série de compostos. A TABELA 4.11 mostra a tentativa de atribuição às bandas dos espectros.

TABELA 4.11 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível.

Composto	$\lambda^a (\epsilon_{\text{max}})^b$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$				
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$d \rightarrow d$
CuCuHtriIB	199 (45.900)	227 (46.800)	269 (24.000)	368 (10.100)	---	572 (286)
CuCu3MeOtriIB	204 (42.900)	238 (44.100)	277 (21.900)	378 (6.700)	---	567 (361)
CuCu3EtOtriIB	204 (76.700)	238 (75.200)	277 (37.700)	379 (11.800)	---	567 (435)

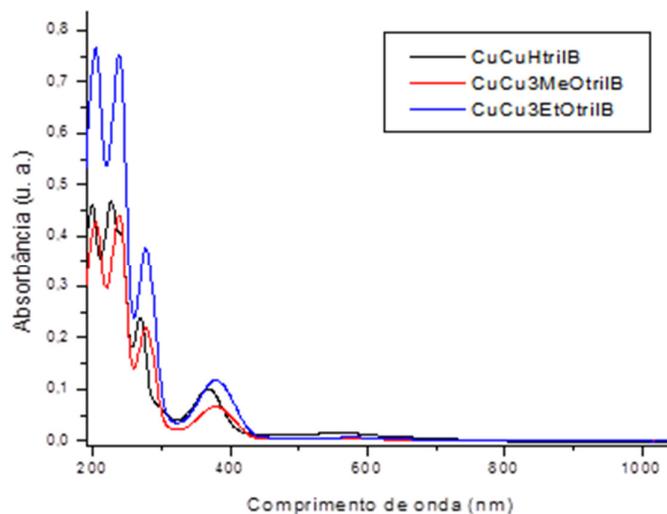


FIGURA 4.8 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tridentadas, no UV-vis e na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

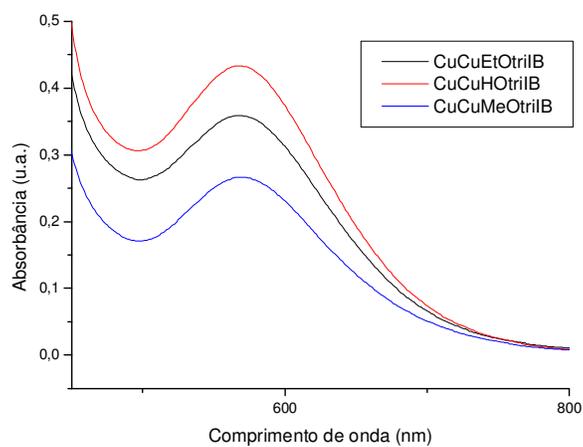


FIGURA 4.9 - Ampliação da sobreposição de espectros eletrônicos em 400-800 nm dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tridentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.6. Espectros vibracionais na região do IV

Alguns complexos reportados por COSTES e colaboradores servem de base para atribuir algumas bandas [44]. Nos complexos desta série é esperada uma semelhança nos perfis dos espectros, quando comparados com os complexos da série monometálica com bases de Schiff tridentadas (FIGURA 4.10), e de fato são bem similares. Assim, somente bandas peculiares às das duas séries são identificadas, como a do contra-íon perclorato (ClO_4^-), que apresenta uma banda alargada, correspondente à deformação axial que ocorre na região de 1090 cm^{-1} acompanhada de uma segunda banda na região 620 cm^{-1} , na região de $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ os complexos desta série também apresentam duas bandas, decorrentes dos estiramentos da ligação N-H, também apresentaram bandas próximas de 1635 cm^{-1} devido ao estiramento C=N e próximas de 1400 e 1320 cm^{-1} devido aos estiramentos característicos para ligações C-N e C-O respectivamente. Foram evidenciadas bandas dos estiramentos Cu-N (presente como um ombro) e Cu-O, nas regiões de $625\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e $480\text{-}430\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Sobrepondo os espectros do CuCuHtriIB e do CuHtriIM, é perceptível a dificuldade de afirmar alguma diferença marcante, (FIGURA 4.6). Parece haver um deslocamento bem pequeno dos monometálicos para o bimetálico, com relação aos estiramentos das ligações Cu-N

Tentativas de atribuições às bandas são mostradas na TABELA 4.12.

TABELA 4.12 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do infravermelho.

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	$\nu(\text{Cu}-\text{O})$
CuCuHtriIB	1638	1605	1407	1325	---	604	471
CuCu3MeOtriIB	1640	1607	1400	1323	1218	604	464
CuCu3EtOtriIB	1643	1607	1396	1310	1220	605	472

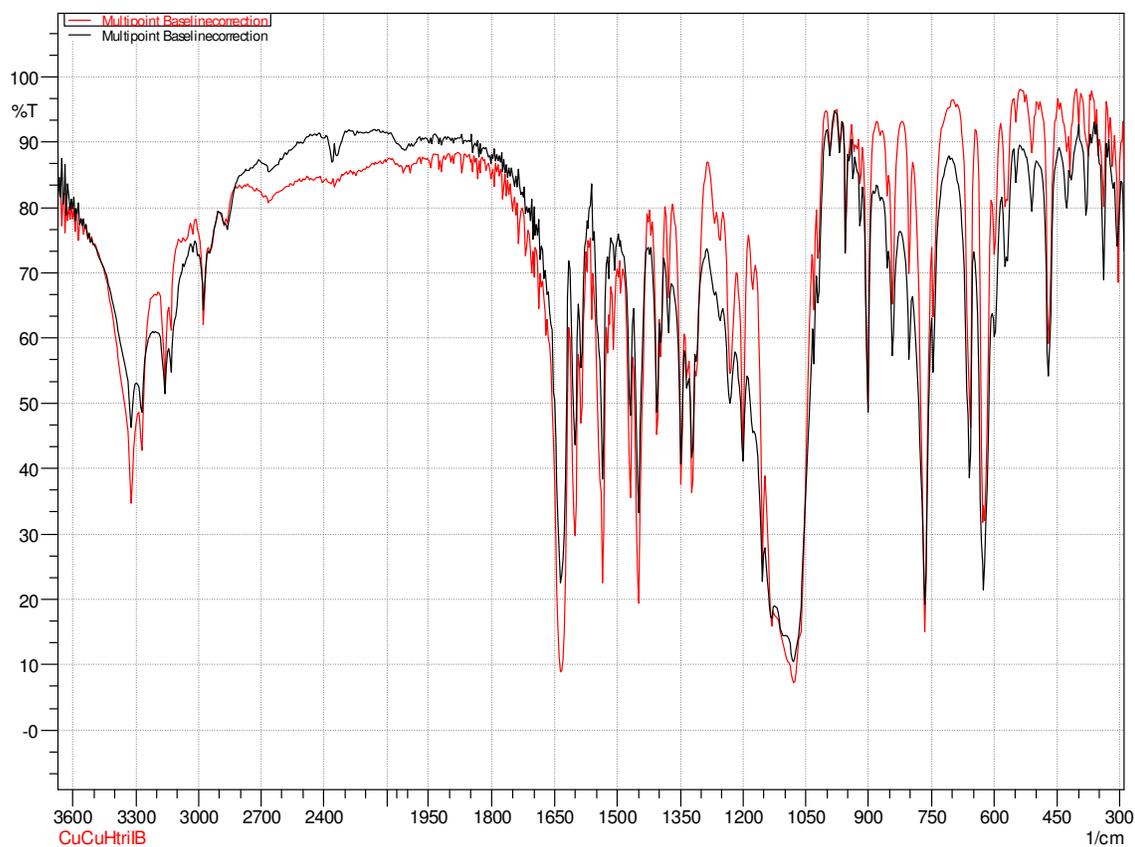


FIGURA 4.10 - Espectros vibracionais do complexo CuHtriIM (cor preta) e CuCuHtriB (cor vermelha) sobrepostos, na região do IV.

Os espectros vibracionais dos compostos, CuCuHtriB, CuCuMeOtriB e CuCuEtOtriB, na região do infravermelhos se encontram no APÊNDICE (FIGURA AP.1 - AP.3)

4.3. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobalto(III) contendo ligantes tetradentados

4.3.1. Dados gerais

São mostrados na TABELA 4.13 os dados gerais dos complexos monometálico de cobalto(III). Destacam-se sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios >66,5% e as colorações semelhantes, indiferente ao olho humano. Os pontos de fusão indicam pureza dos compostos, pois a diferença entre início e o final da fusão é de 3,5 e 4,8 °C com exceção do CoHtetraM que mostra um delta de 17,6 °C, que pode ser considerado indícios de impurezas no composto [61].

TABELA 4.13 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Cor
CoHtetraM	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ Co	370,29	78,5	183,1 - 165,5	Marrom
Co3MeOtetraM	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ Co	430,31	76,5	163,3 - 166,8	Marrom
Co3EtOtetraM	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ Co	458,33	66,5	155,2 - 160,0	Marrom

4.3.2. Análises Elementares

As análises elementares mostradas na TABELA 4.14 mostram valores teóricos e experimentais coerentes, o que deve indicar que as sínteses oferecem alto grau de pureza, exceto o Co3EtOtetraM com 4,12% de discrepância no carbono.

TABELA 4.14 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Nitrogênio obtido (valor teórico) [%]	Carbono obtido (valor teórico) [%]	Hidrogênio obtido (valor teórico) [%]
CoHtetraM	7,50 (7,57)	60,74 (58,38)	6,05 (5,17)
Co3MeOtetraM	6,36 (6,51)	56,46 (55,82)	5,82 (5,39)
Co3EtOtetraM	5,92 (6,11)	61,76 (57,64)	6,12 (5,94)

4.3.3. Testes de solubilidades

Os testes de solubilidades, mostrados na TABELA 4.15, mostram que estes compostos foram solúveis em todos os solventes testados, exceto em água e clorofórmio.

TABELA 4.15 - Solubilidades compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Água	Etanol	Acetona	Acetonitrila	Tolueno	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido	Metanol
CoHtetraM	PS	S	S	S	S	S	S	S
Co3MeOtetraM	PS	S	S	S	S	PS	PS	S
Co3EtOtetraM	PS	S	S	S	S	S	PS	S

4.3.4. Medidas de condutividades

As condutividades molares em solução obtidas (TABELA 4.16) indicam proporções de não eletrólitos, na acetonitrila é aceitável na faixa de $0-54 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [52, 53], previstas pelas estruturas propostas.

TABELA 4.16 - Condutividades molares dos compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Condutividades Molares – Δ_m ($10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
CoHtetraM	5,65
Co3MeOtetraM	6,25
Co3EtOtetraM	6,30

4.3.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis

Primeiramente, quando se analisam as bandas na região de 220-250 nm, transições referentes à $\pi \rightarrow \pi^*$, verificam-se uma intensidade elevada em relação aos outros complexos. Tal característica pode ser presença de dois grupos fenil por cada molécula. Dos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível também não foram encontrados as bandas relativas às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ da imina (indício da complexação bem sucedida), e foram verificadas as presenças de bandas que devem corresponder às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo iminia (C=N) e do anel aromático em torno de 300 nm (FIGURA 4.11).

Uma característica peculiar destes compostos é que as transições d-d proveniente dos íons metálicos são encontradas em torno de 600 nm, mas estas estão cobertas por outra banda na região de 470 nm, que é sugerido como sendo uma transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) (FIGURA 4.12). Estas duas bandas, para cada composto da série, não sofre um efeito significativo dos substituintes.

Sobrepondo os espectros dos três compostos da série (FIGURA 4.11 e 4.12) são notáveis os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas, os deslocamentos no λ se dão para comprimentos de ondas maiores conforme aumenta o efeito doador dos substituintes e as intensidades de absorção aumentam, conforme aumenta o efeito doador dos substituintes também. A TABELA 4.17 mostra a tentativa de atribuição às bandas dos espectros.

TABELA 4.17 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas na região do ultravioleta-visível.

Composto	$\lambda^a (\epsilon_{\max})^b$ $\pi \rightarrow \pi^* (C=C)$	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^* (C=C)$	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^* (C=C$ ou $C=N)$	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^* (C=N)$	$\lambda (\epsilon_{\max})$ TCLM	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $d \rightarrow d$
CoHtetraM	230 (99.800)	243 (99.600)	299 (23.500)	394 (18.500)	470 (1.100)	605 (175)
Co3MeOtetraM	233 (100.500)	245 (102.200)	302 (25.500)	395 (20.600)	476 (1.300)	607 (180)
Co3EtOtetraM	234 (110.600)	245 (110.100)	308 (28.000)	399 (25.100)	477 (1.400)	608 (182)

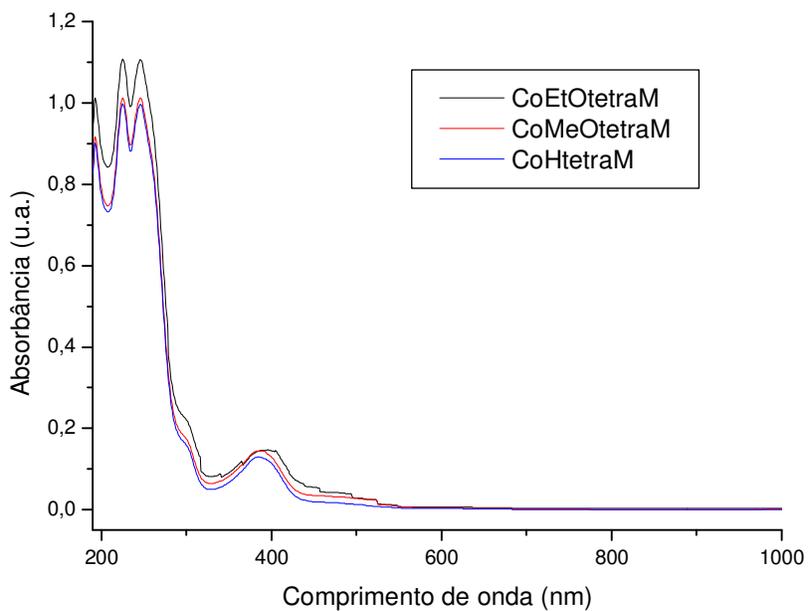


FIGURA 4.11 - Sobreposição dos espectros dos compostos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas, no UV-vis e na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

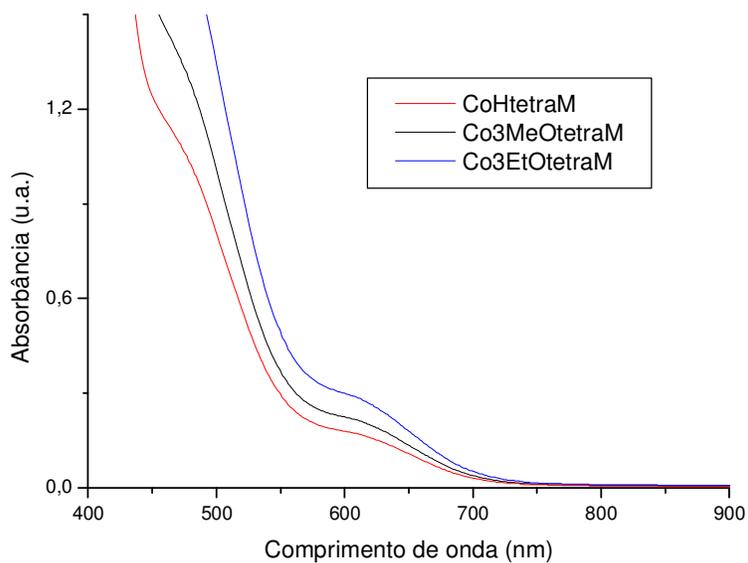


FIGURA 4.12 - Ampliação da sobreposição de espectros, em 400-900 nm, dos complexos de Co(III) com bases de Schiff tetradentadas em $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.6. Espectros vibracionais na região do IV

Os espectros vibracionais na região do IV entre 4000 e 300 cm^{-1} apresentam varias bandas e evidenciam a presença de alguns grupos característicos das bases de Schiff semelhantes ao desta série [26, 62]. Nos ligantes é observada a presença de bandas, na região na região de 3650–3450 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H do grupo fenólico, após a complexação, estas bandas tendem a não se expor, além de causar deslocamento em bandas referentes aos estiramentos C=N e C-O. Bandas nas regiões de 3100 – 2800 cm^{-1} de medias e baixas intensidades são atribuídos aos estiramentos $\nu\text{C-H}$ de CH, CH₂ e CH₃ alifáticos e CH aromáticos. Alguns complexos reportados servem de base para atribuir algumas bandas [62]. Nos complexos aqui estudados, uma notável diferença é que na região de 3500-3100 cm^{-1} os complexos desta série não apresentam as bandas, decorrentes dos estiramentos da ligação N–H, indicando que houve condensação das duas aminas. Os complexos também apresentaram bandas próximas de 1635 cm^{-1} devido ao estiramento C=N e próximas de 1380 e 1280 cm^{-1} devido aos estiramentos característicos para ligações C-N e C-O respectivamente. Foram verificadas evidências das bandas referentes aos estiramentos das ligações Co-N e Co-O nas regiões de 620-590 cm^{-1} e 470-440 cm^{-1} respectivamente (FIGURA 4.14).

Tentativas de atribuições às bandas são mostradas na TABELA 4.18.

TABELA 4.18 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobalto(III) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.

Composto	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$	$\nu(\text{Co}-\text{O})$
CoHtetraM	1625	1604	1392	1317		595	449
Co3MeOtetraM	1633	1606	1392	1321	1240	611	452
Co3EtOtetraM	1626	1607	1394	1314	1244	617	465

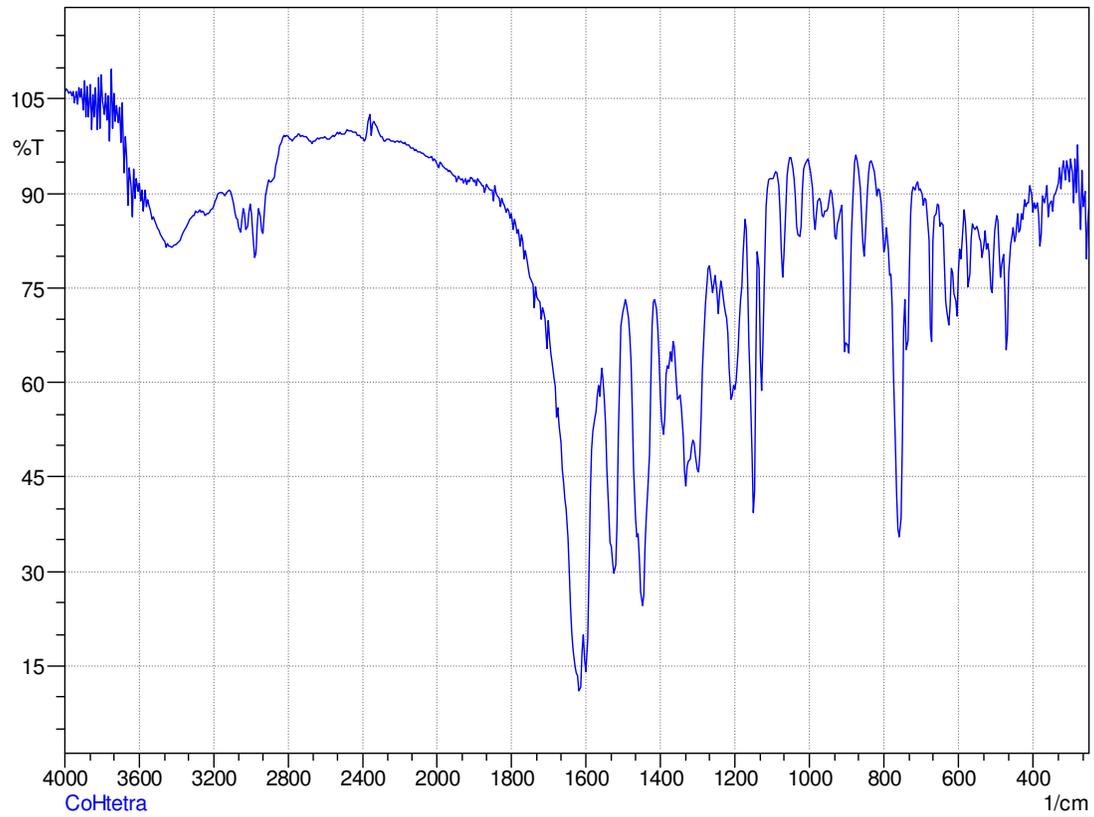


FIGURA 4.13 - Espectro vibracional do complexo CoHtetraM na região do IV.

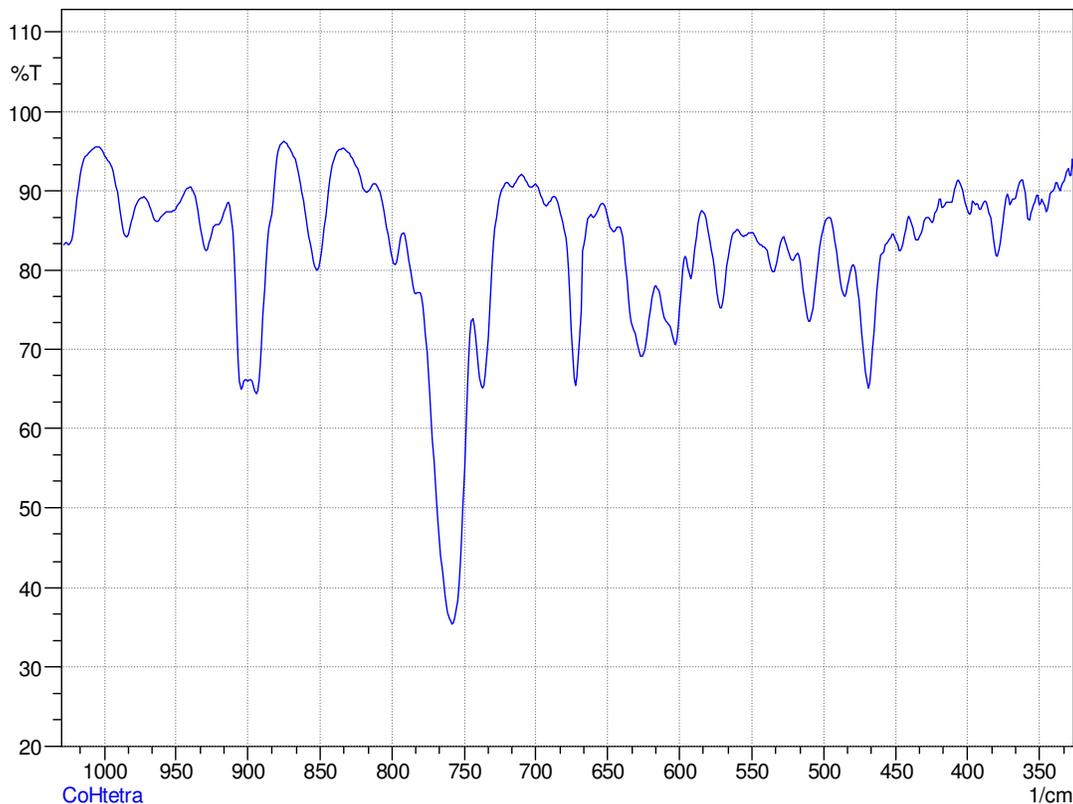


FIGURA 4.14 - Espectro vibracional do complexo CoHtetraM na região de 1000-350 cm^{-1} .

Os espectros vibracionais dos compostos, Co3MeOtetraM e Co3EtOtetraM, na região do infravermelho se encontram no APÊNDICE (FIGURA AP.4 - AP.5).

4.3.7. Espectros de ressonância magnética nuclear.

Os espectros dos complexos foram obtidos em DMSO- d_6 e CDCl_3 , sendo analisados de maneira comparativa com os dados da literatura [26]. Os espectros indicam identificações coerentes com as estruturas propostas.

Para os espectros de ^1H RMN, a literatura atribui ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ a região entre 8,4 e 7,10 ppm, nos espectros de ^1H RMN dos complexos ligantes.

Na região de 7,3 foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático sendo condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 7,6 a 6,8 ppm à região dos aromáticos.

Os sinais com valores acima de 9,0 ppm devem ser atribuídos ao hidrogênio do grupo OH ligado ao Co(III) (M-OH), mas tais valores sugerem que este próton também está interagindo, por ligação de hidrogênio, com os fenolatos (M-OH...O-Ar) da mesma molécula ou com fenolatos de outras moléculas presentes em solução.

Para os espectros de carbono verifica-se que para o grupo imina foi observado na região maior que 164 ppm e este não sofre deslocamento considerável quando comparamos os substituintes.

Já os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos aparecem na região de 110 a 165 ppm, e estes deslocamentos químicos dependem se há ou não substituinte, por exemplo, o carbono aromático ligado ao grupo etoxi possui maior deslocamento químico do que um carbono que possui grupo metoxi e este por sua vez possui maior deslocamento químico do que um carbono que não possui grupo substituinte. O carbono do grupo OCH₃ aparece na região de 57 ppm e os do OCH₂CH₃ aparece em torno de 70 e 27 ppm.

Na FIGURA 4.15 são mostrados os átomos de hidrogênio e de carbono do CoHtetraM enumerados, principalmente, para organizar e confirmar os deslocamentos química e os multipletos.

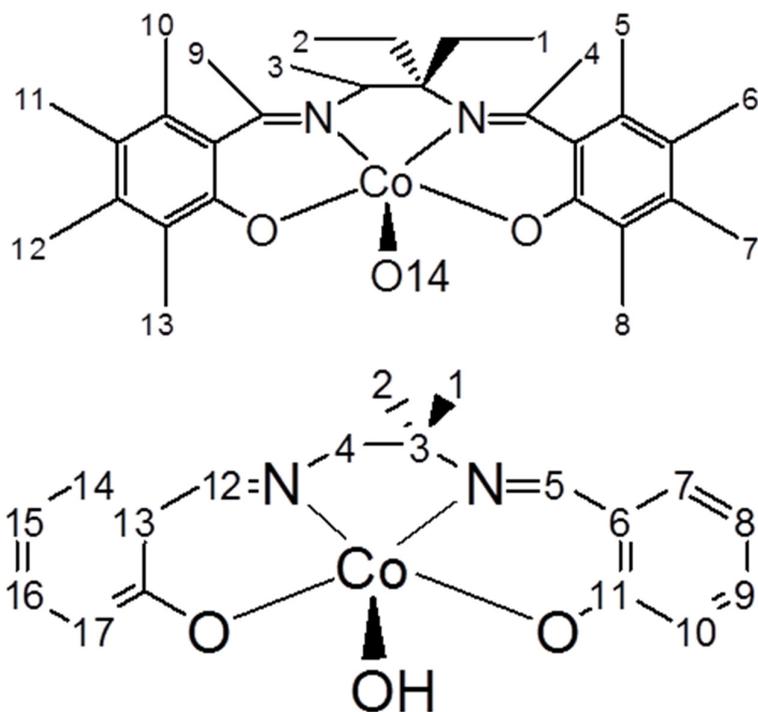


FIGURA 4.15 - Enumeração, no CoHtetraM, dos hidrogênios e dos carbonos, respectivamente.

Os espectros de ^1H (FIGURA 4.16) e ^{13}C (FIGURA 4.17) RMN, para o CoHtetraM, são mostrados a seguir:

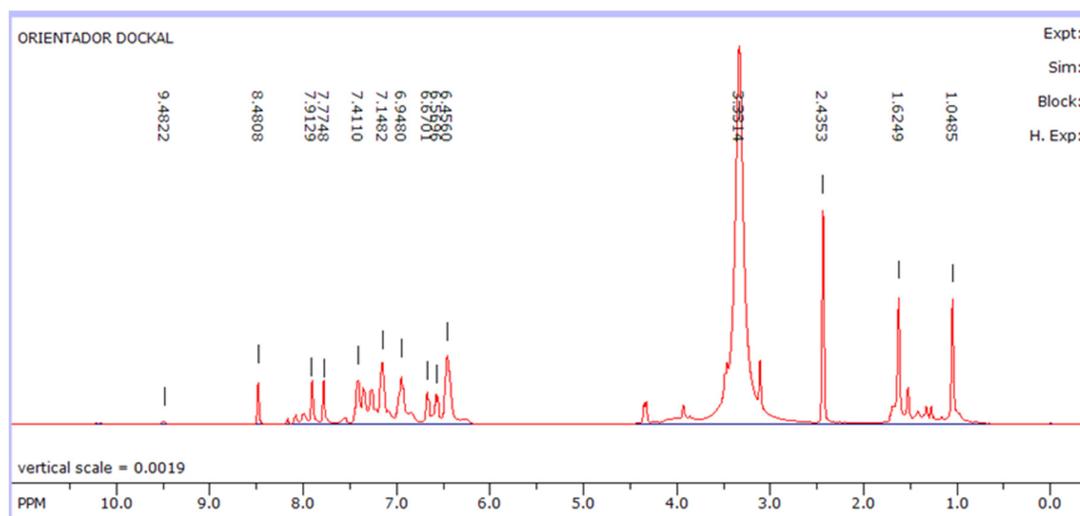


FIGURA 4.16 - Espectro de ^1H RMN para o CoHtetraM, utilizando como solvente o DMSO-d_6 e como padrão interno o TMS.

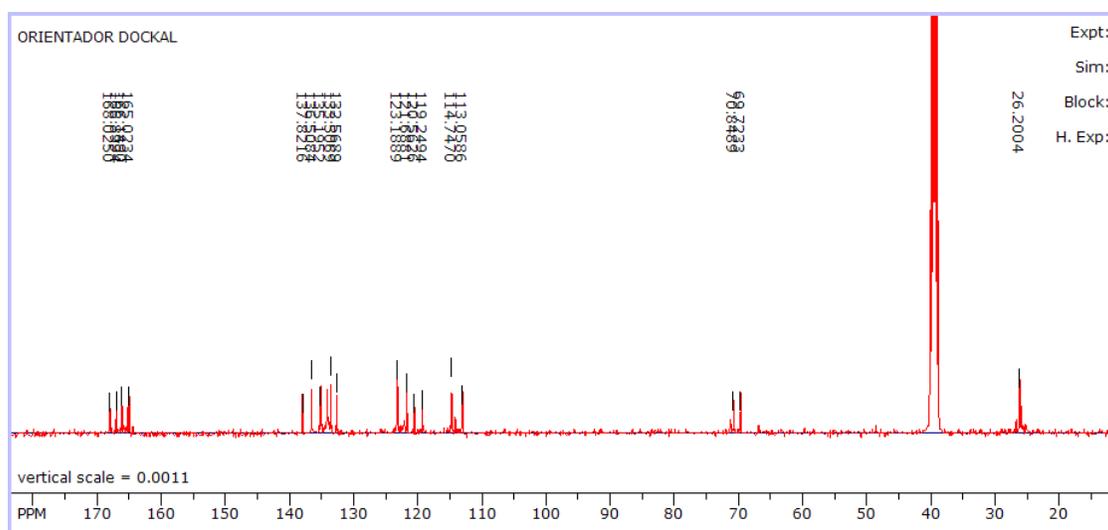


TABELA 4.19 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.

Deslocamento químico do ^1H - δ em ppm	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$	Deslocamento químico do ^{13}C em ppm	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$
1,25	1 e 2 (s, 6H)	26,02	C (1 e 2)
2,45	3 (s, 2H)	69,44	C (3)
6,45	10 (t, 1H)	70,83	C (4)
6,56	6 (t, 1H)	113,52	C (15)
6,67	11 (d, 1H)	113,91	C (8)
6,92	7 (t, 1H)	114,80	C (14)
		119,12	C (7)
7,34	13(d, 1H)	120,10	C (16)
7,41	5 (d, 1H)	121,81	C (9)
7,77	8 (d, 1H)	123,19	C (13)
7,91	12 (s, 1H)	133,84	C (6)
8,48	4 (s, 1H)	136,46	C (17)
7,10	9 (d, 1H)	138,83	C (10)
9,48	14 (s, 1H)	164,87	C (18)
-	-	165,85	C (11)
-	-	166,62	C (12)
-		168,07	C (5)

Na FIGURA 4.18 são mostrados os átomos de carbono e de hidrogênio do $\text{Co}_3\text{MeOtetraM}$ enumerados, principalmente, para organizar e confirmar os deslocamentos químicos e os multipletos.

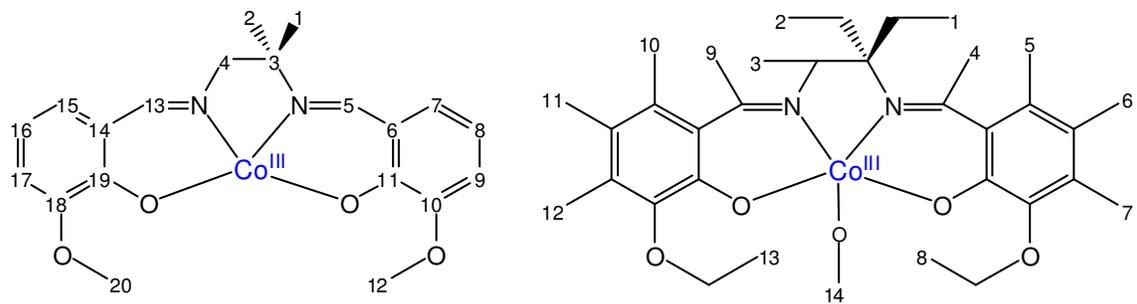


FIGURA 4.18 - Enumeração, no Co3MeOtetraM, dos carbonos e dos hidrogênios, respectivamente.

Os espectros de ^1H (FIGURA 4.19) e ^{13}C (FIGURA 4.20) RMN, para o Co3MeOtetraM, são mostrados a seguir:

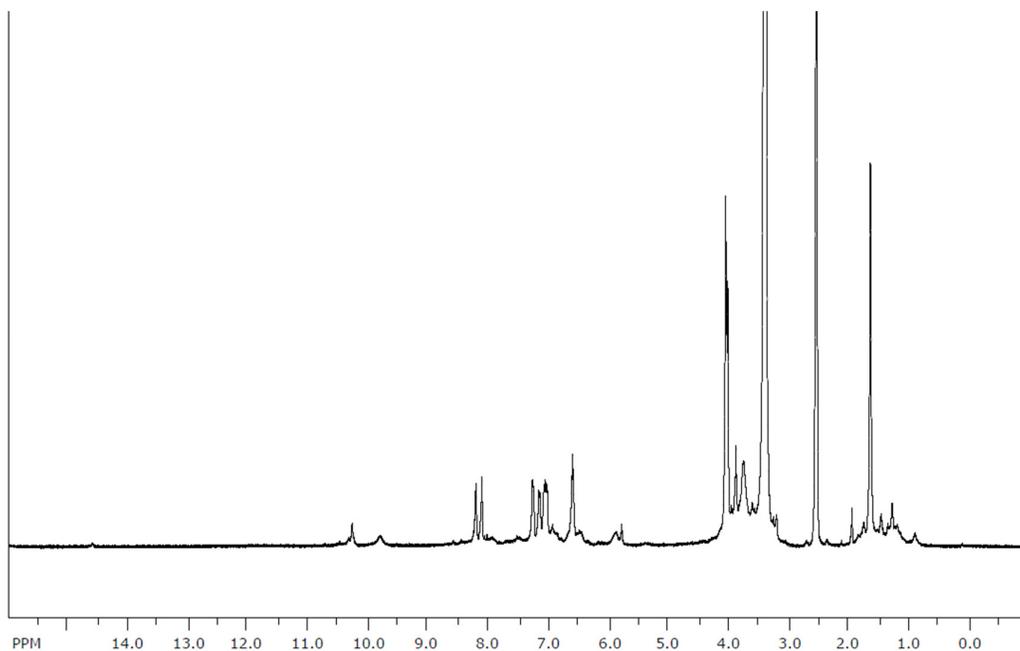


FIGURA 4.19 - Espectro de ^1H RMN para o Co3MeOtetraM, utilizando como solvente o DMSO- d_6 e como padrão interno o TMS.

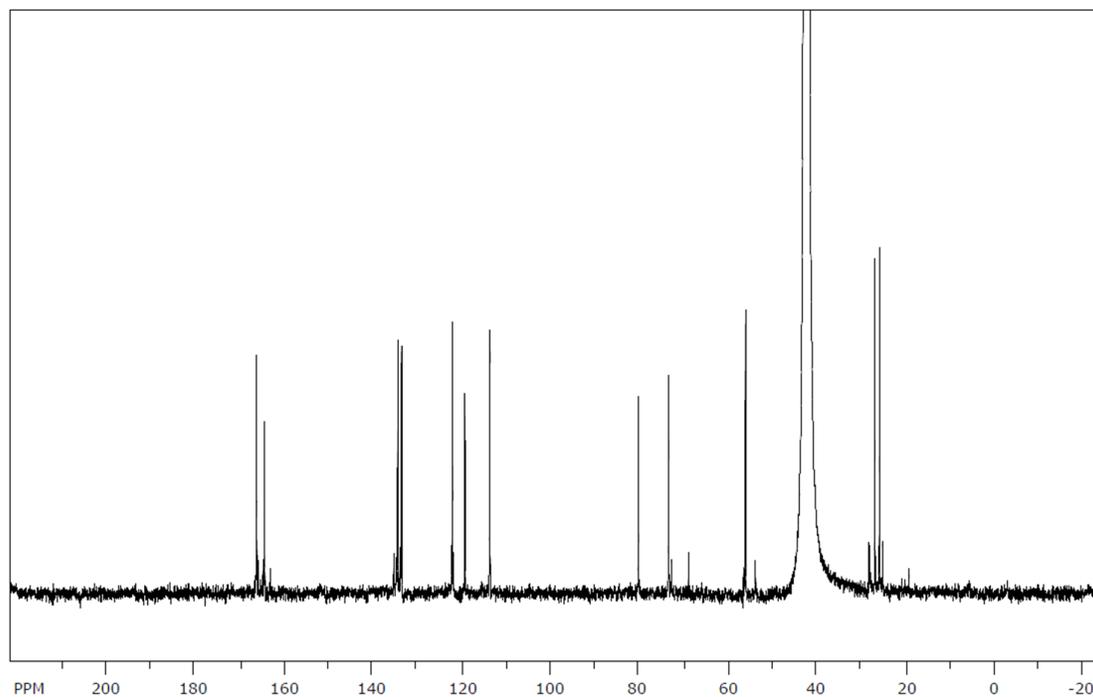


FIGURA 4.20 - Espectro de ^{13}C RMN para o Co3MeOtetraM, utilizando como solvente o DMSO- d_6 e como padrão interno o TMS.

Na TABELA 4.20 são mostradas as tentativas de atribuições, do Co3MeOtetraM, aos sinais de ^1H e ^{13}C RMN.

TABELA 4.20 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.

Deslocamento químico do ^1H (δ em ppm)	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5\text{Co}$	Deslocamento químico do ^{13}C (δ em ppm)	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5\text{Co}$
1,62	1 e 2 (s, 6H)	26,32	C (1 e 2)
3,85	3 (s, 2H)	57,73	C (12)
4,05	8 e 13 (s, 6H)	57,89	C (20)
6,35	11 (t, 1H)	72,46	C (3)
7,05	6 (t, 1H)	81,19	C (4)
7,17	12 (d, 1H)	114,11	C (6)
7,21	7 (d, 1H)	122,14	C (8)
7,30	5 (d, 1H)	118,89	C (15)
7,48	10 (d, 1H)	119,72	C (7)
8,35	9 (s, 1H)	132,10	C (17)
8,23	4 (s, 1H)	132,81	C (9)
9,79	14 (s, 1H)	134,83	C (14)
10,2	?	135,11	C (6)
-	-	152,46	C (18)
-	-	152,83	C (10)
-	-	159,85	C (19)
-	-	161,04	C (11)
-	-	164,21	C (13)
-	-	166,68	C (5)

Na FIGURA 4.21 são mostrados os átomos de hidrogênio e de carbono do CoEtOtetraM enumerados, principalmente, para organizar e confirmar os deslocamentos químicos e os multipletos.

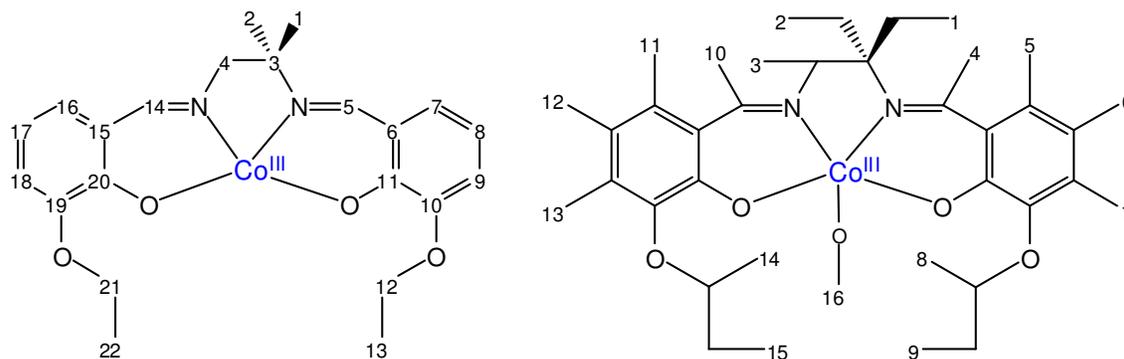


FIGURA 4.21 - Enumeração, no CoEtOtetraM, dos hidrogênios e dos carbonos, respectivamente.

Os espectros de ^1H (FIGURA 4.22) e ^{13}C (FIGURA 4.23) RMN, para o Co3MeOtetraM, são mostrados a seguir:

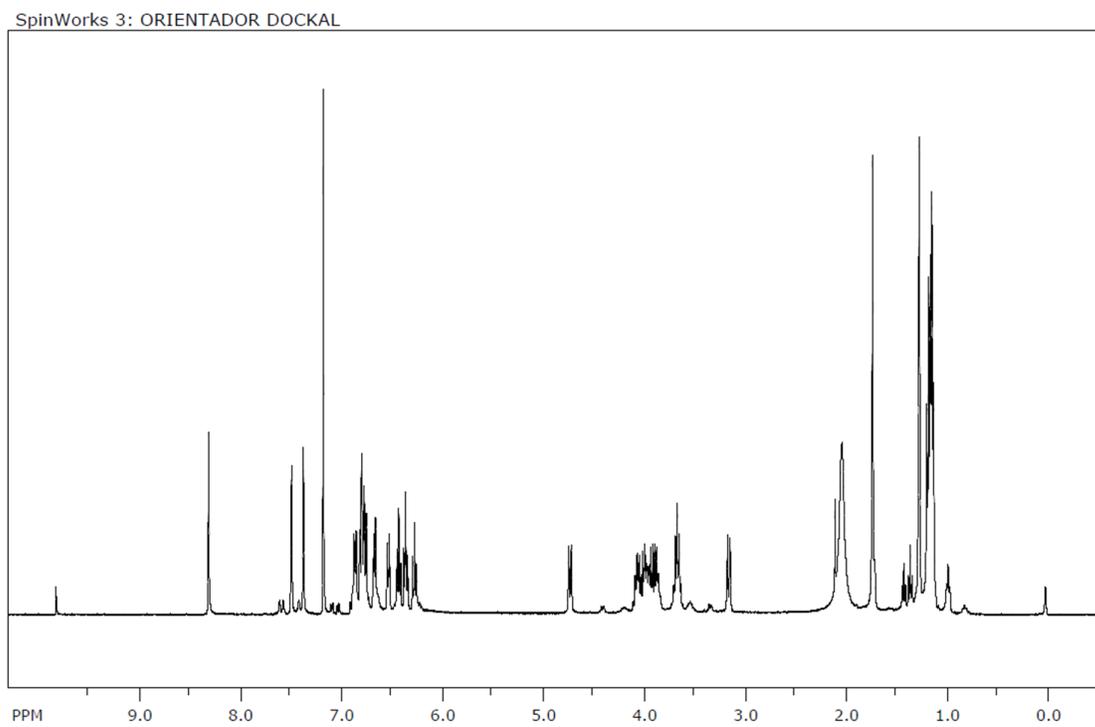


FIGURA 4.22 - Espectro de ^1H RMN para o CoEtOtetraM, utilizando como solvente o CDCl_3 e como padrão interno o TMS.

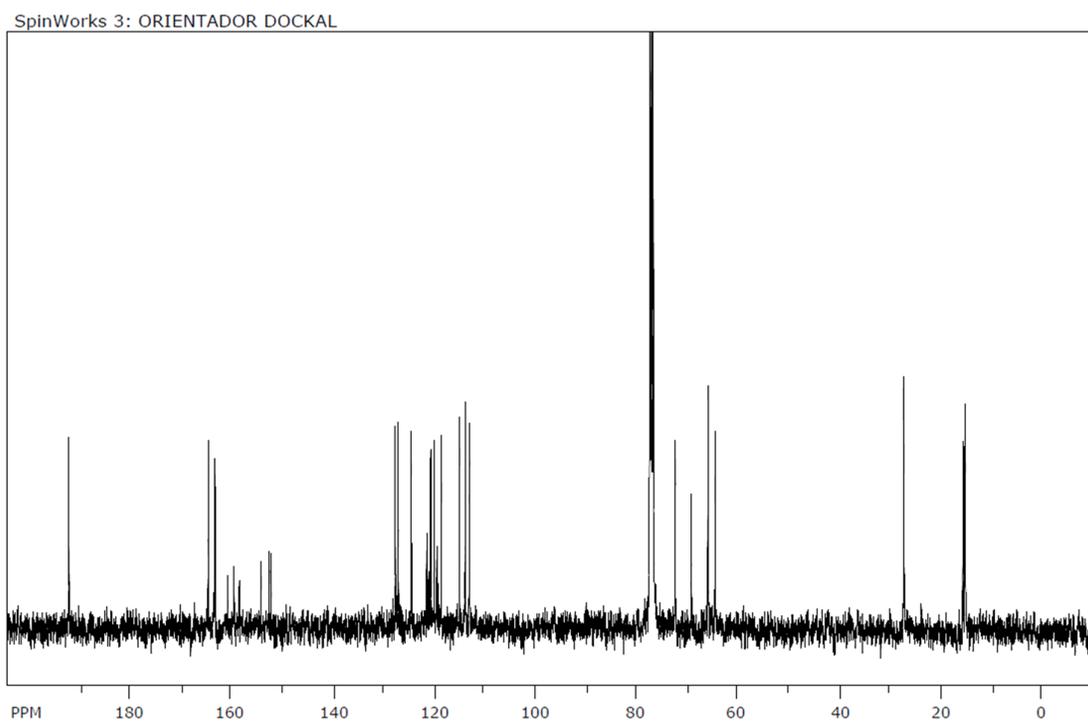


FIGURA 4.23 - Espectro de ^{13}C RMN para o CoEtOtetraM, utilizando como solvente o CDCl_3 e como padrão interno o TMS.

Na TABELA 4.21 são mostradas as tentativas de atribuições aos sinais de ^1H e ^{13}C RMN.

TABELA 4.21 - Tentativa de atribuição aos sinais de hidrogênio e carbono.

Deslocamento químico do ^1H (δ em ppm)	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{Co}$	Deslocamento químico do ^{13}C (δ em ppm)	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{Co}$
1,25	1 e 2 (<u>s</u> , 6H)	15,02	C (1 e 2)
1,29	15 (t, 3H)	27,02	C (13 e 22)
1,32	9 (t, 3H)	64,44	C (3)
3,66	3 (<u>s</u> , 2H)	65,83	C (4)
3,89	14 (q, 2H)	69,13	C (21)
4,05	8 (q, 2H)	72,36	C (12)
6,36	12 (t, 1H)	113,12	C (17)
6,43	6 (t, 1H)	113,94	C (8)
6,67	13 (d, 1H)	115,11	C (16)
6,76	7 (d, 1H)	118,72	C (7)
6,81	11 (d, 1H)	120,10	C (18)
6,86	5 (d, 1H)	120,81	C (9)
7,51	10 (<u>s</u> , 1H)	127,23	C (15)
8,33	4 (<u>s</u> , 1H)	127,84	C (6)
9,71	16 (<u>s</u> , 1H)	152,46	C (19)
-	-	152,83	C (10)
-	-	159,85	C (20)
-	-	161,04	C (11)
-	-	163,62	C (14)
-	-	164,97	C (5)

Há uma observação extremamente relevante quando se analisa a não equivalência magnética de alguns átomos de carbono e de hidrogênio. Este comportamento confere às moléculas propriedades magnéticas diferentes de cada lado (direito e esquerdo).

No ANEXO AN.1 está ilustrado o ^{13}C RMN de um ligante semelhante [59], mostrando que cada sinal é referente a cada átomo de carbono diferente, ou seja, não há equivalência magnética.

4.4. Caracterizações dos complexos monometálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tetrudentadas

4.4.1. Dados gerais

São mostrados na TABELA 4.22 os dados gerais dos complexos monometálico de cobre(II). Destacam-se sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios, >88,5% e as cores não podem indicar diferença nas propriedades espectroscópicas dentro da série, pois são semelhantes. Os pontos de fusão indicam pureza dos compostos, pois terminavam de fundir em até 1,5°C a mais das temperaturas listadas, com exceção do CuHtetraM que sofreu decomposição.

TABELA 4.22 - Dados gerais dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetrudentadas.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Cor
CuHtetraM	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cu	357,90	88,5	301,4 (d)	Violeta
Cu3MeOtetraM	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ Cu	417,95	91,3	263,3–266,8	Violeta
Cu3EtOtetraM	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ Cu	446,00	96,5	166,2–168,0	Violeta

(d) ≡ decomposição

4.4.2. Análises Elementares

As análises elementares da TABELA 4.23 mostram valores teóricos e experimentais bem coerentes o que deve indicar que as sínteses oferecem alto grau de pureza, com exceção do Cu₃EtOtetraM.

TABELA 4.23 - Análise elementar dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Nitrogênio obtido (valor teórico) [%]	Carbono obtido (valor teórico) [%]	Hidrogênio obtido (valor teórico) [%]
CuHtetraM	4,58 (5,07)	59,13 (60,41)	8,24 (7,83)
Cu ₃ MeOtetraM	4,96 (5,31)	55,46 (57,48)	5,72 (6,70)
Cu ₃ EtOtetraM	5,62 (5,88)	56,70 (59,25)	6,05 (6,28)

4.4.3. Testes de solubilidades

Os testes de solubilidades da TABELA 4.24 mostram que estes compostos foram solúveis em todos os solventes testados, exceto em água.

TABELA 4.24 - Solubilidades compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tradentadas.

Composto	Água	Etanol	Acetona	Acetonitrila	Tolueno	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido	Metanol
CuHtetraM	i	S	S	S	PS	S	S	S
Cu ₃ MeOtetraM	i	S	S	S	PS	S	S	S
Cu ₃ EtOtetraM	i	S	S	S	PS	S	S	S

4.4.4. Medidas de condutividades

As condutividades molares em solução obtidas (TABELA 4.10) indicam proporções de não eletrólitos, previstas pelas estruturas propostas, já que a condutividade proveniente do solvente puro foi de $0,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

TABELA 4.25 - Condutividades molares dos compostos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas

Composto	Condutividades Molares – Λ_m ($10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
CuHtetraM	3,56
Cu3MeOtetraM	4,65
Cu3EtOtetraM	3,40

4.4.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis

Dos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível não foram encontrados as bandas relativas às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ da imina (indício da complexação bem sucedida), e foram verificadas as presenças de bandas que devem corresponder às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo iminia (C=N) e do anel aromático (FIGURA 4.24). As transições d-d proveniente dos íons metálicos também foram encontradas na região de 570 nm (FIGURA 4.25).

Sobrepondo os espectros dos três compostos da série são notáveis os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas, os deslocamentos no λ se dão para comprimentos de ondas maiores conforme aumenta o efeito doador dos substituintes e as intensidades de absorção aumentam, conforme aumenta o efeito doador dos substituintes também. A TABELA 4.26 mostra a tentativa de atribuição às bandas dos espectros.

TABELA 4.26 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do ultravioleta-visível.

Composto	λ^a (ϵ_{\max}) ^b	λ (ϵ_{\max})				
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$d \rightarrow d$
CuHtetraM	195 (50.900)	230 (84.600)	272 (41.100)	361 (20.100)	---	565 (459)
Cu3MeOtetraM	201 (52.000)	239 (85.100)	275 (42.100)	368 (21.000)	---	570 (465)
Cu3EtOtetraM	202 (52.500)	239 (85.200)	275 (42.500)	368 (21.200)	---	571 (470)

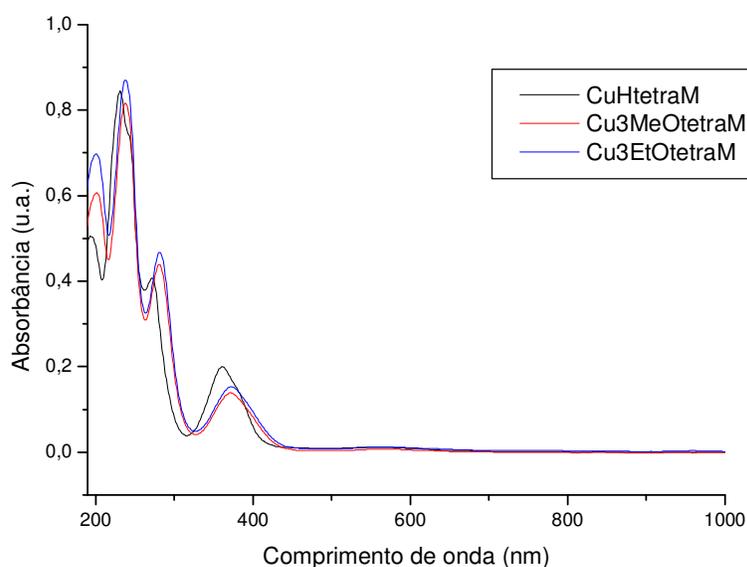


FIGURA 4.24 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

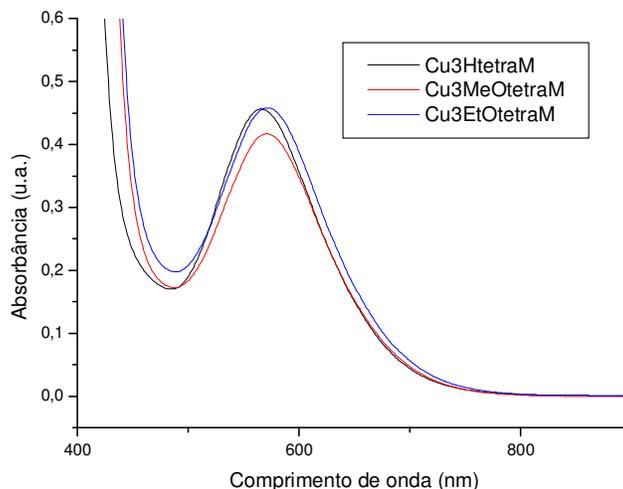


FIGURA 4.25 - Ampliação da sobreposição de espectros em 400-800nm dos compostos de cobre(II) monometálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.6. Espectros vibracionais na região do IV

Os espectros vibracionais na região do IV entre 4000 e 300 cm^{-1} apresentam varias bandas e evidenciam a presença de alguns grupos característicos das bases de Schiff semelhantes ao desta série. Nos ligantes é observada a presença de bandas, na região na região de $3650\text{--}3450 \text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento da ligação O-H do grupo fenólico, após a complexação, estas bandas tendem a não se expor, além de causar deslocamento em bandas referentes aos estiramentos C=N e C-O. Bandas nas regiões de $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ de medias e baixas intensidades são atribuídos aos estiramentos $\nu\text{C-H}$ de CH, CH_2 e CH_3 alifáticos e CH aromáticos [62]. Alguns complexos reportados servem de base para atribuir algumas bandas [59, 62]. Nos complexos aqui estudados, uma notável diferença é que na região de $3500\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ os complexos desta série não apresentam as bandas, decorrentes dos estiramentos da ligação N-H, indicando que houve condensação das duas amins. Os complexos também apresentaram bandas próximas de 1635 cm^{-1} devido ao estiramento C=N e próximas de 1380 e 1280 cm^{-1} devido aos estiramentos característicos para ligações C-N e C-O respectivamente. Foram verificadas evidências das bandas referentes aos

estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O nas regiões de $617\text{-}595\text{ cm}^{-1}$ e $465\text{-}449\text{ cm}^{-1}$ respectivamente (FIGURA 4.26).

Tentativas de atribuições às bandas são mostradas na TABELA 4.27.

TABELA 4.27 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos monometálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.

Composto	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	$\nu(\text{Cu}-\text{O})$
CuHtriIM	1625	1604	1392	1317		595	449
Cu3MeOtriIM	1633	1606	1392	1321	1240	611	452
Cu3EtOtriIM	1626	1607	1394	1314	1244	617	465

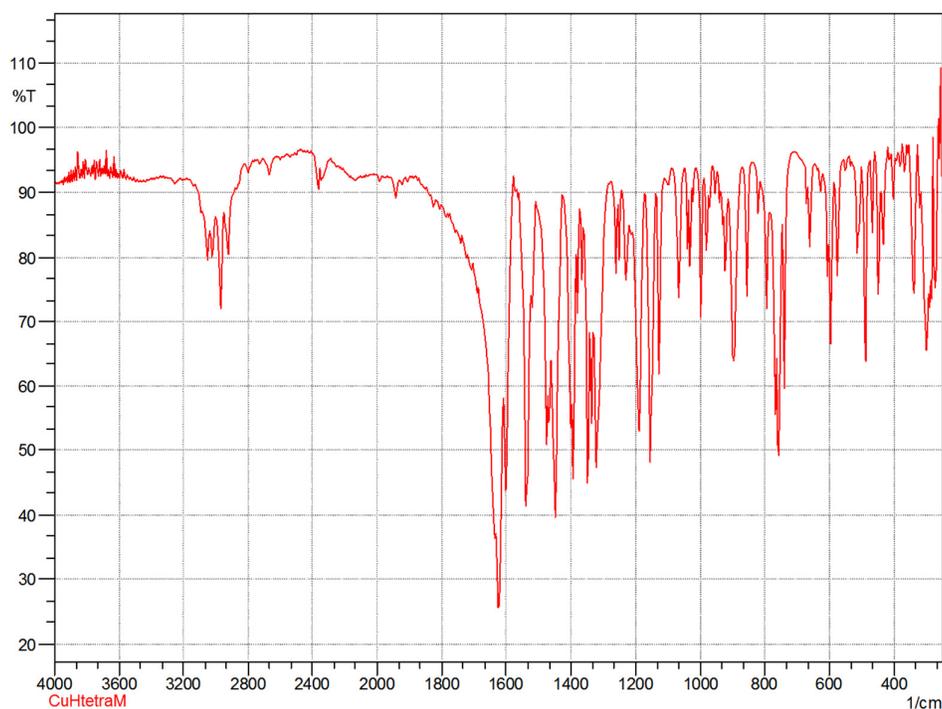


FIGURA 4.26 - Espectro vibracional do complexo CuHtetraM na região do IV.

Os espectros vibracionais dos compostos, Cu3MeOtetraM e Cu3EtOtetraM, na região do infravermelho se encontram no APÊNDICE (FIGURA AP.6 e AP.7).

4.4.7. Difração de raio-X e susceptibilidade magnética do Cu₃EtOtetraM

A determinação da estrutura cristalográfica do complexo Cu₃EtOtetraM (FIGURA 4.27) por difração de raio-X foi feita em colaboração com o Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda e Prof. Dr. Hidehiro Uekusa. Os principais dados estão listados na TABELA 4.28.

TABELA 4.28 - Principais dados para o complexo Cu₃EtOtetraM

Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₂₈ Cu N ₂ O _{6.50}	
Massa da Fórmula	488.00	
Temperatura	173(2) K	
Comprimento de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclinic	
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Dimensões das Células Unitárias	<i>a</i> = 11.616 Å	
	<i>b</i> = 11.431 Å	<i>β</i> = 97.45°.
	<i>c</i> = 17.694 Å	
Volume	2329.6 Å ³	
Z (célula unitária)	4	
Densidade (calculada)	1.391 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorção	0.979 mm ⁻¹	
F(000)	1020	
Tamanho do Cristal	0.32 x 0.26 x 0.16 mm ³	
Intervalo de <i>θ</i> para coleta	3.10 to 27.43°.	
hkl (mín. e máx.)	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Reflexões Coletadas	21976	
Reflexões Independentes	5291 [R(int) = 0.0341]	
Correção de Absorção	Semi-empírico para equivalentes	
Transmissões max. e min.	0.8591 and 0.4825	
Data / restraints / parameters	5291 / 1 / 308	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1146	
R indices (all data)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1216	
Largest diff. peak and hole	0.880 and -0.420 e.Å ⁻³	

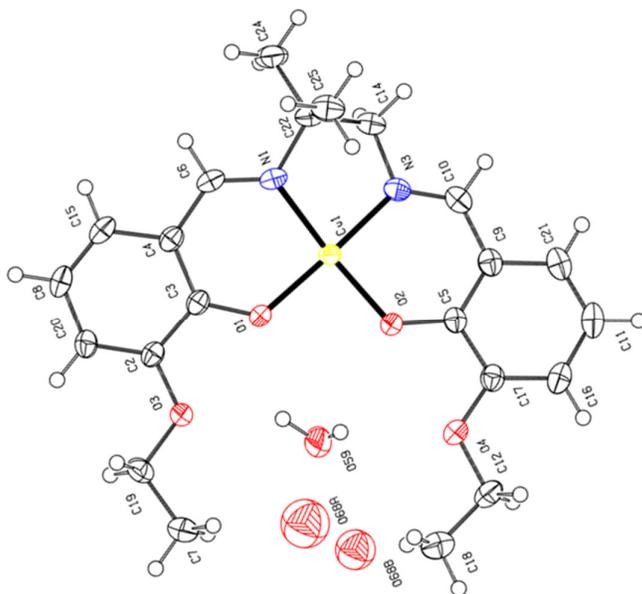


FIGURA 4.27 - Representação do complexo monometálico de cobre(II) com substituinte etoxi na posição 3.

Para efeito de comparação são listadas na TABELA 4.29 as principais distâncias (Å) interatômicas do Cu3EtOtetraM e de complexos semelhantes já reportados. Além de comparar diretamente, as estrutura obtida por DOS SANTOS, M. P. (FIGURA 4.28 e 4.29).

TABELA 4.29 - Principais distâncias (Å) interatômicas e seus respectivos desvios, do Cu3EtOtetraM e de complexos semelhantes já reportados

Ligação	Distância no Cu3EtOtetraM	DOS SANTOS, M. P. [63]	ATKINS, R. et al. [64]
Cu(1)-O(1)	1,9067(16)	1,906(2)	1,892(7)
Cu(1)-O(2)	1,9205(15)	1,906(2)	1,867(8)
Cu(1)-N(3)	1,9401(19)	1,933(3)	1,943(9)
Cu(1)-N(1)	1,9532(19)	1,933(3)	1,929(9)

É possível verificar que os comprimentos de ligação não são simetricamente distribuídos, confirmando a assimetria do complexo Cu3EtOtetraM.

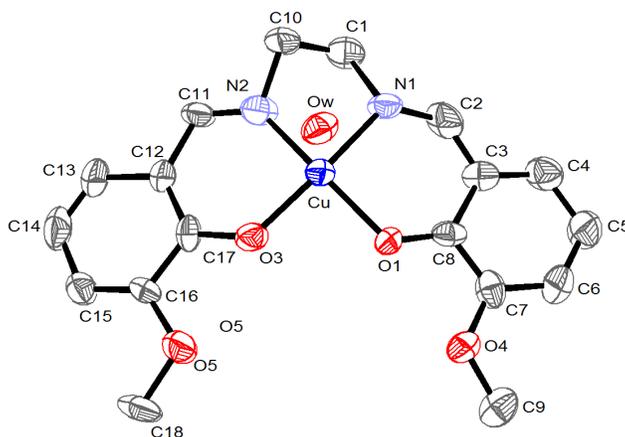


Figura 4.28 - Representação do complexo Cu(salen) com substituinte metoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa.

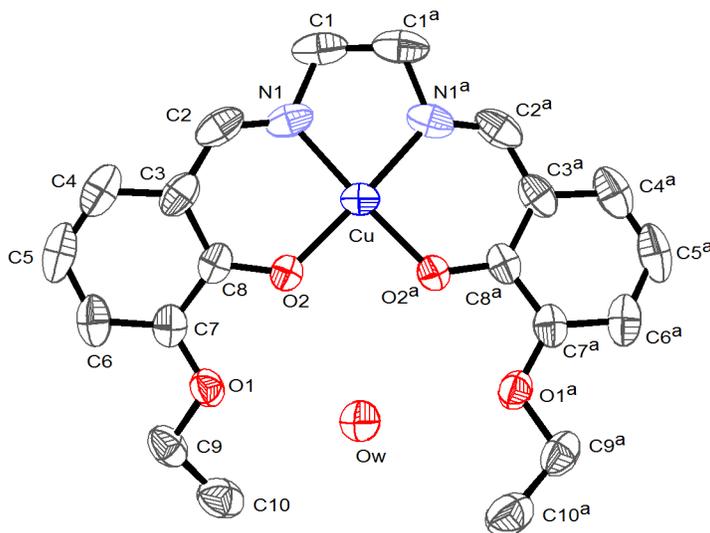


Figura 4.29 - Representação do complexo Cu(salen) com substituinte etoxi na posição 3 como a molécula de água se associa.

É importante ressaltar que existem 2,5 moléculas de água associadas para cada complexo Cu₃EtOtetraM e uma delas se apresenta realizando uma possível ligação de hidrogênio com o grupo etoxi, que está mais próximo dos dimetil ligado ao carbono (CH₃)₂C-N. As moléculas de água tendem a se coordenar com o cobre(II) quando o substituinte passa a ser o metoxi ou o hidrogênio, como reportado na literatura [63], já com o substituinte etoxi, as moléculas preferem as interações de ligação de hidrogênio, possivelmente, porque o grupo etoxi passa ser base de Lewis mais forte, como consequência dos efeitos indutivos.

A TABELA 4.30 mostra os resultados da susceptibilidade magnética para o Cu₃EtOtetraM. Os números de elétrons desemparelhados confirmam a previsão da estrutura proposta e o valor de μ_{eff} expresso em Magneton Bohr é coerente com a literatura [63].

TABELA 4.30 - Resultados de susceptibilidade magnética para o Cu₃EtOtetraM.

M. M. (Cu ₃ EtOtetraM)	488 g mol ⁻¹
μ_{eff} (M. B.)	1,93
Número de elétrons desemparelhados	1

4.5. Caracterizações dos complexos bimetálicos de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentadas

4.5.1. Dados gerais

São mostrados na TABELA 4.31 os dados gerais dos complexos bimetálico de cobre(II). Destacam-se sínteses com rendimentos reacionais satisfatórios, >74,3% e as cores diferentes podem indicar diferença nas propriedades espectroscópicas, entre os próprios compostos desta série e também entre os compostos monometálicos com bases de Schiff tetradentadas, implicando que não devem ser os mesmos monometálicos (reagente de partida). Todos os compostos sofreram decomposição na medida de ponto de fusão.

TABELA 4.31 - Dados gerais dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Cor
CuCuHtetraB	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₂	492,35	85,7	312,4 (d)	Vermelho
CuCu3MeOtetraB	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₄	552,41	75,6	289,2 (d)	Violeta
CuCu3EtOtetraB	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₄	580,46	74,3	268,5 (d)	Violeta

4.5.2. Análises Elementares

As análises elementares mostradas na TABELA 4.32 mostram valores teóricos e experimentais bem coerentes o que deve indicar que as sínteses oferecem alto grau de pureza.

TABELA 4.32 - Análise elementar dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Nitrogênio obtido (valor teórico) [%]	Carbono obtido (valor teórico) [%]	Hidrogênio obtido (valor teórico) [%]
CuCuHtetraB	5,54 (5,69)	42,13 (43,91)	4,54 (3,68)
CuCu3MeOtetraB	4,72 (5,07)	42,46 (43,49)	4,12 (4,01)
CuCu3EtOtetraB	4,15 (4,83)	45,01 (45,52)	4,35 (4,51)

4.5.3. Testes de solubilidades

Os testes de solubilidades mostrados na TABELA 4.33 Mostram que estes compostos foram solúveis em todos os solventes testados, exceto em tolueno.

TABELA 4.33 - Solubilidades compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas.

Composto	Água	Etanol	Acetona	Acetonitrila	Tolueno	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido	Metanol
CuCuHtetraB	PS	S	PS	PS	PS	S	S	S
CuCu3MeOtetraB	PS	S	PS	PS	PS	S	S	S
CuCu3EtOtetraB	PS	S	PS	PS	PS	S	S	S

4.5.4. Medidas de condutividades

As condutividades molares em solução obtidas em metanol, devido às solubilidades dos compostos, (TABELA 4.34) indicam proporções de eletrólito 1:1, já que a condutividade proveniente do solvente puro foi de $0,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sugerindo um comportamento interessante, a possível labilização de um ligante cloro como íon cloreto.

TABELA 4.34 - Condutividades molares dos compostos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas

Composto	Condutividades Molares – Λ_m ($10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
CuCuHtetraB	59,8
CuCu3MeOtetraB	64,2
CuCu3EtOtetraB	64,8

4.5.5. Espectros eletrônicos na região do UV-vis

Dos espectros obtidos na região do ultravioleta-visível não foram encontrados as bandas relativas às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ da imina (indício da complexação bem sucedida), e foram verificadas as presenças de bandas que devem corresponder às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais envolvem os orbitais moleculares do grupo iminia (C=N) e do anel aromático (FIGURA 4.30). Foram verificadas apenas três bandas, pois o solvente utilizado foi o metanol, que teria limite de detecção até 205 nm [54].

As transições d-d proveniente dos íons metálicos também foram encontradas na região de 540-555 nm e de 846-852 nm (FIGURA 4.30).

Para as transições d-d proveniente dos íons metálicos foram encontradas duas bandas, pois o ambiente químico dos dois centros de Cu(II), em deve ser diferente, o 1º cobre(II) seria o interno, ligado a dois N (imina) e dois O (fenolato) e o 2º cobre(II) seria o externo, ligado a dois O (fenolato) e dois Cl. O cobre(II) interno estaria numa geometria quadrática plana e o cobre(II) externo estaria numa geometria mais próxima da tetraédrica, pois o Δ_T deve ser menor que o Δ_{QP} (FIGURA 4.30).

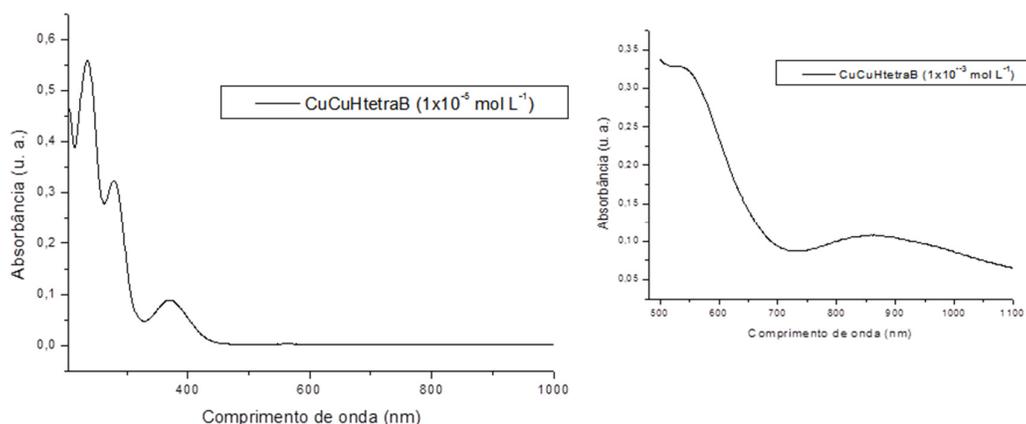


FIGURA 4.30 - Espectro eletrônico do CuCuHtetraB em CH₃OH na concentração $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no UV-vis e a ampliação da região de 500 - 1100 nm na concentração $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Sobrepondo os espectros dos três compostos da série são notáveis os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas, agora os deslocamentos no λ se dão para comprimentos de ondas menores conforme aumenta o efeito doador dos substituintes e as intensidades de absorção aumentam (FIGURA 4.31), mas para as transições d-d as consequências dos efeitos são diferentes, o que sugere uma participação diferenciada dos grupos fenolatos (FIGURA 4.32).

Ainda nos espectros dos três compostos da série (FIGURA 4.31), verifica-se que os efeitos dos substituintes nas transições eletrônicas sugere um

efeito global diferente do observado nos compostos monometálicos, possivelmente, devido ao compartilhamento aumentado dos dois O (grupos fenolatos), pela coordenação do segundo cobre. A TABELA 4.35 mostra a tentativa de atribuição às bandas dos espectros.

TABELA 4.35 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros eletrônicos dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas na região do ultravioleta-visível.

Composto	λ^a (ϵ_{\max}) ^b	λ (ϵ_{\max})			
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	d \rightarrow d	d \rightarrow d
CuCuHtetraM	235 (56.000)	279 (33.400)	370 (9.800)	555 (358)	846 (85)
CuCu3MeOtetraM	241 (78.600)	274 (55.100)	365 (22.100)	550 (341)	849 (89)
CuCu3EtOtetraM	245 (92.200)	273 (61.200)	353 (25.300)	540 (327)	852 (109)

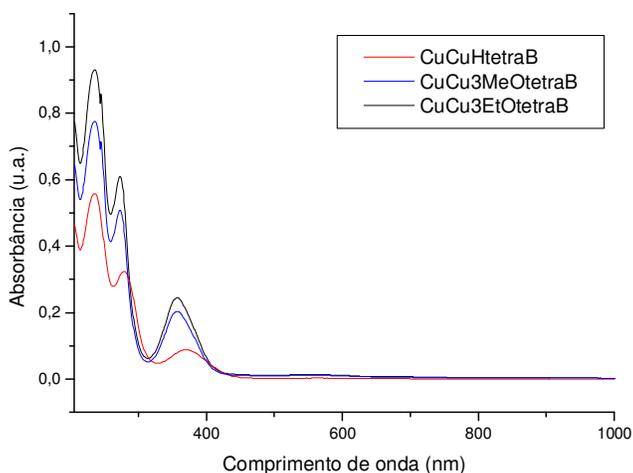


FIGURA 4.31 - Sobreposição de espectros dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

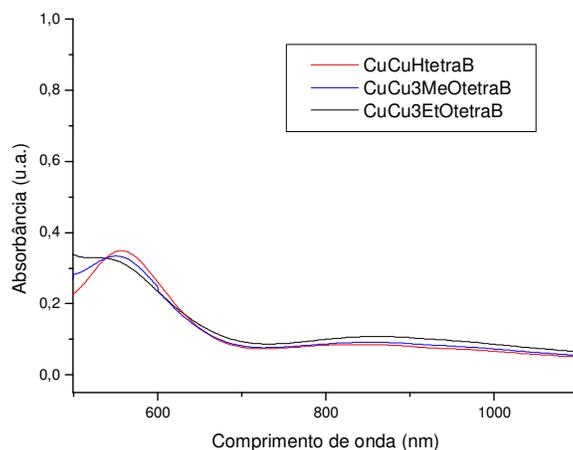


FIGURA 4.32 - Ampliação da sobreposição de espectros em 500-1100nm dos compostos de cobre(II) bimetálicos com bases de Schiff tetradentadas na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.5.6. Espectros vibracionais na região do IV

Nos espectros sobrepostos são evidenciadas as presenças de alguns grupos. A primeira notável banda é a presença de bandas próximas de 3500 cm^{-1} nos complexos com substituintes, que deve ser por causa dos estiramentos de ligação O-H, oriundas de moléculas de algumas águas possivelmente associadas. Outras notáveis presenças são das bandas próximas de 1635 cm^{-1} devido ao estiramento C=N e próximas de 1420 e 1320 cm^{-1} devido aos estiramentos característicos para ligações C-N e C-O respectivamente. (FIGURA 4.33).

Foram verificadas evidências das ligações Cu-Cl, Cu-O e Cu-N observadas nas regiões de $315\text{-}325 \text{ cm}^{-1}$, $450\text{-}465 \text{ cm}^{-1}$ e $590\text{-}605 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Importante ressaltar que bandas referentes aos estiramentos Cu-Cl não foram observadas nos complexos monometálicos com bases tetradentadas. Ampliando as sobreposições dos espectros na região de $1350\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ (FIGURA 4.34), verifica-se que existem deslocamentos em relação aos estiramentos C-O (fenolato) e Cu-O, provavelmente efeito causado pela coordenação do segundo cobre, e ainda, seria possível que este estivesse coordenado pelos oxigênios dos grupos metoxi e etoxi, mas as bandas provenientes dos estiramentos C-O-C não

sofrem deslocamento significativo, quando são comparados com os complexos monometálicos.

Os valores das bandas de espectros vibracionais são comparáveis com dados reportados na literatura [47].

Tentativas de atribuições às bandas são mostradas na TABELA 4.36.

TABELA 4.36 - Tentativa de atribuições às bandas dos espectros vibracionais dos complexos bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tetradentadas na região do infravermelho.

Composto	$\nu_{as}(C=N)$	$\nu_s(C=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-O-C)$	$\nu(Cu-N)$	$\nu(Cu-O)$	$\nu(Cu-Cl)$
CuCuHtetraB	1625	1600	1420	1319	-	595	449	318
CuCu3MeOtetraB	1633	1608	1415	1325	1242	601	452	320
CuCu3EtOtetraB	1626	1609	1411	1321	1245	599	465	324

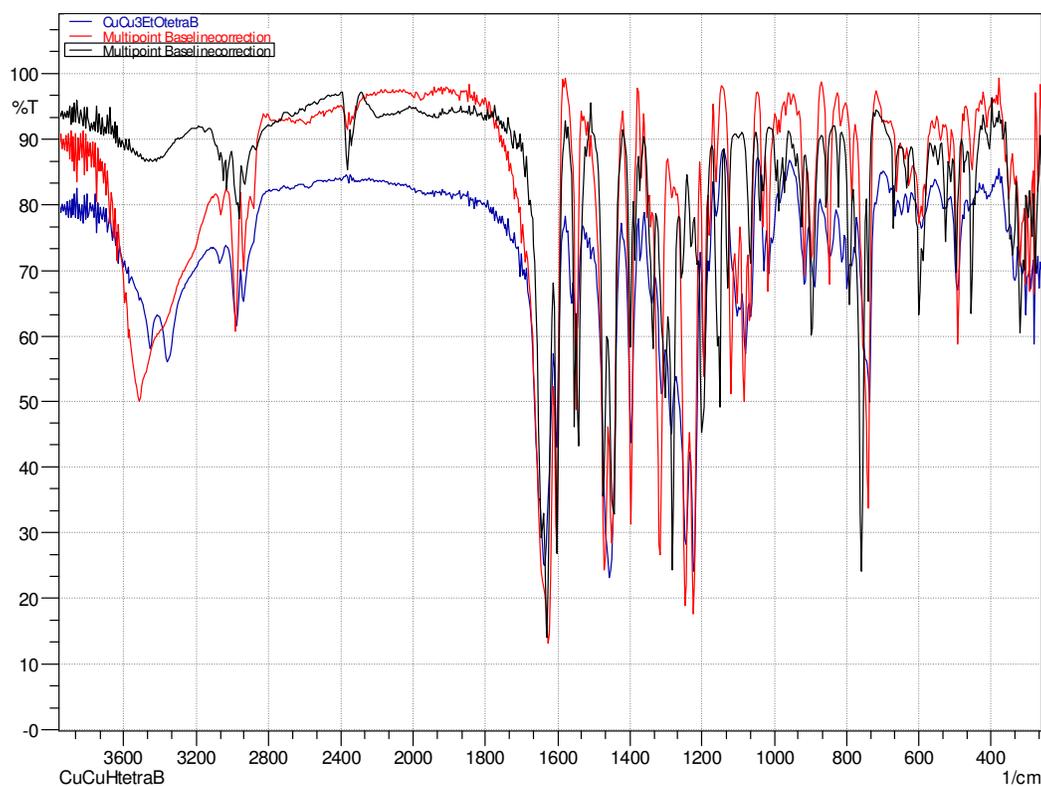


FIGURA 4.33 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtetraB (cor preta), CuCu3MeOtetraB (cor vermelha) e CuCu3EtOtetraB (cor azul) na região do infravermelho.

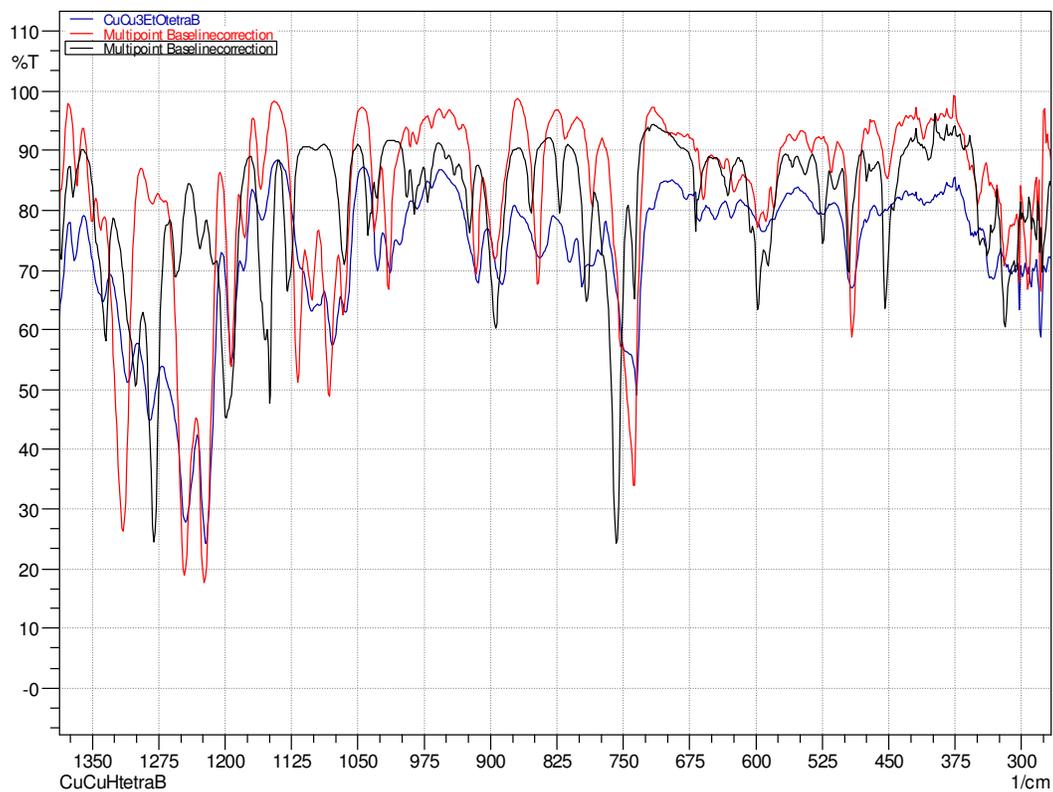
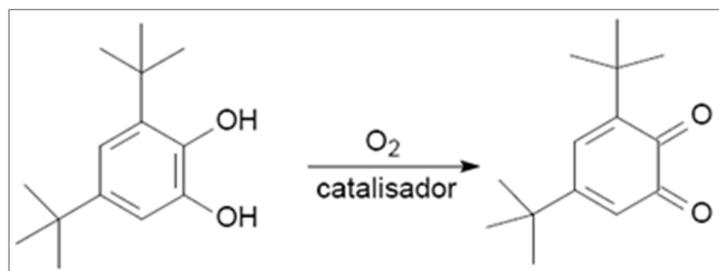


FIGURA 4.34 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtetraB (cor preta), CuCu3MeOtetraB (cor vermelha) e CuCu3EtOtetraB (cor azul) na região de 1350-300 cm^{-1} .

4.6. Testes Catalíticos



Dentre os complexos testados (o Cu3MeOtetraM e CuCu3MeOtetraB ainda não foram testados), nem todos os complexos apresentaram bons resultados.

Os compostos monometálicos e bimetálicos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas, em geral, não apresentaram atividades catalíticas, nas condições realizadas, e como as medidas de velocidades iniciais dependem da formação da 3,5-DTBQ (FIGURA 4.35), somente para o CuCu3EtOtrilB foi possível plotar o gráfico de V_0 em função da concentração de substrato e calcular os parâmetros cinéticos. Um dos critérios para avaliar se os compostos podem ser um catalisador é se eles apresentam V_0 , de formação da 3,5-DTBQ, maiores que o V_0 do substrato sem a presença do catalisador, só com a solução oxigenada (FIGURA 4.36 e 4.37). Estudos de inibição enzimática utilizando os compostos sem eficiência catalítica pode ser uma perspectiva futura.

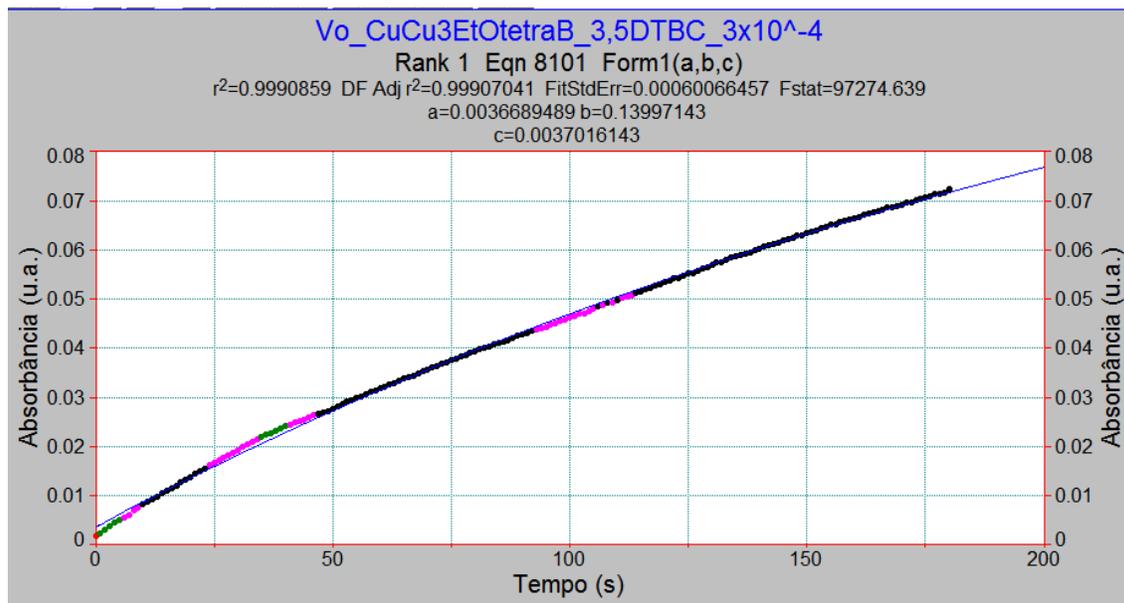


FIGURA 4.35 - Gráfico da variação da absorbância com o tempo, quando o catalisador é ativo.

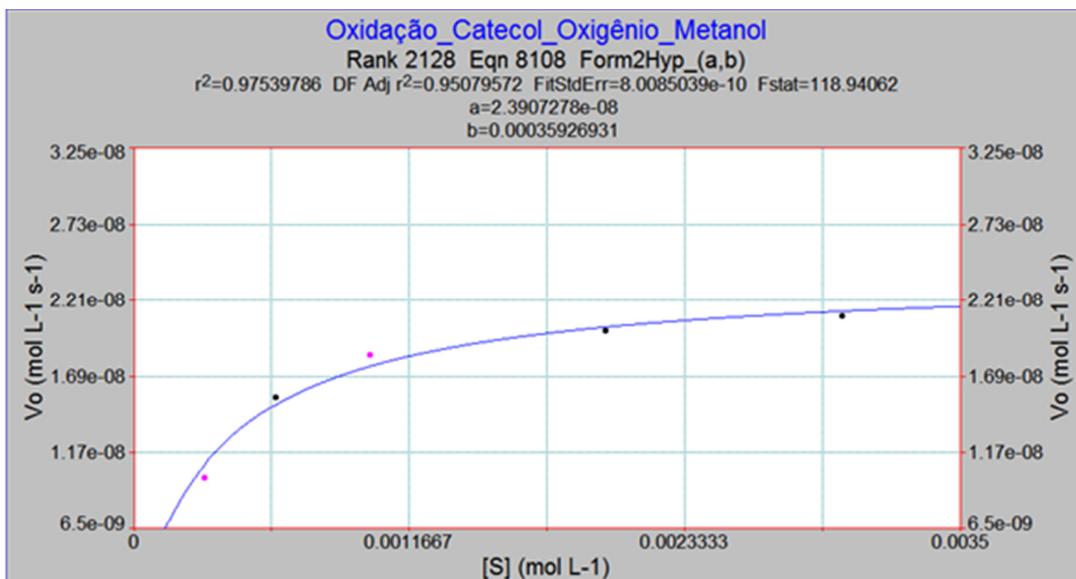


FIGURA 4.36 - Comportamento cinético da reação, sem a presença de catalisador.

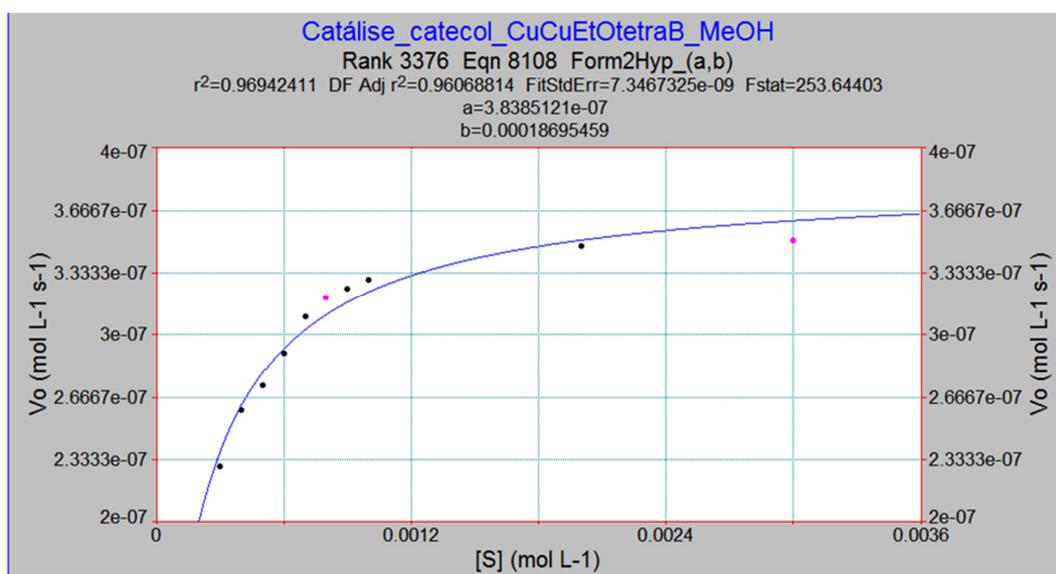


FIGURA 4.37 - Comportamento cinético da reação, utilizando o CuCu₃EtOtetraB (melhor catalisador).

O complexo CuCu₃EtOtetraB foi o que apresentou a maior constante catalítica, deste estudo. Na FIGURA 4.38, para efeito de ilustração, são apresentados espectros sequenciais da formação do 3,5-DTBQ com o passar do tempo, aumentando a absorção em 400 nm, verificado como um ponto isobéstico.

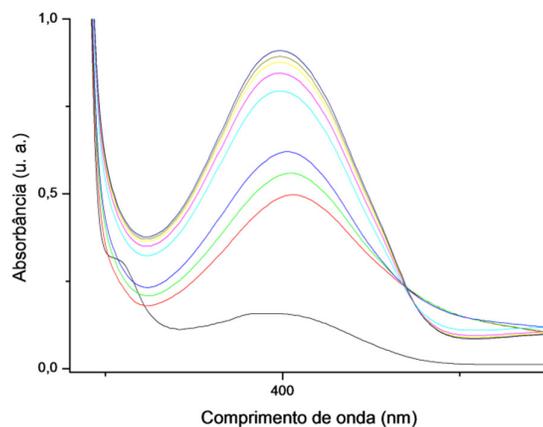


FIGURA 4.38 - Espectros sequenciais na região de 400 nm, no teste de oxidação catalítica do 3,5-DTBC, utilizando CuCu3EtOtetraB como catalisador.

Observando os resultados, nota-se que há diferenças nos valores das constantes catalíticas dos compostos da mesma série e entre as séries também.

Os resultados obtidos, para os compostos que foram testados e mostraram eficiências mínimas para os cálculos de parâmetros cinéticos, são listados na TABELA 4.37. Comparando os valores encontrados na literatura com os obtidos nesse trabalho, observamos que os compostos sintetizados apresentam constante catalítica entre $0,015-0,128 \text{ s}^{-1}$. Também foi observado que os valores de k_{cat} obtidos, para os compostos deste trabalho, são cerca de 70 vezes menor que o melhor composto descrito na literatura [42]. Comparando os valores obtidos com os publicados, para a enzima catecol oxidase proveniente de batata doce (*Ipomoea batatas*) observa-se que os valores são cerca de 18.000 vezes menor que os valores apresentados pela enzima, na oxidação do catecol (1,2-di-hidroxibenzeno), sugerindo possíveis melhoras ainda a ser buscadas [66].

Vale ressaltar que os valores apresentados pela enzima são em relação a um substrato que possui menor impedimento espacial. Assim, os compostos sintetizados podem apresentar maiores k_{cat} quando testados com catecóis com menor impedimento espacial, mas com baixa seletividade.

A TABELA 4.37 mostra o comparativo entre os catalisadores ativos, a enzima e também do melhor relatado na literatura.

TABELA 4.37 - Comparativos dos parâmetros cinéticos dos compostos.

Composto	k_{cat} (s⁻¹)	K_M (mol L⁻¹)	$\epsilon_{cat}=k_{cat}/K_M$ (L mol⁻¹ s⁻¹)
CuCu3EtOtriIB	$1,50 \times 10^{-2}$	$8,30 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^1$
CuHtetraM	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^1$
Cu3MeOtetraM	-	-	-
Cu3EtOtetraM	$1,93 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-4}$	$9,37 \times 10^1$
CoHtetraM	$3,22 \times 10^{-2}$	$9,74 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^2$
Co3MeOtetraM	$3,73 \times 10^{-2}$	$9,61 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^2$
Co3EtOtetraM	$4,50 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$3,97 \times 10^2$
CuCuHtetraB	$6,08 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$2,99 \times 10^2$
CuCu3MeOtetraB	-	-	-
<u>CuCu3EtOtetraB</u>	$1,28 \times 10^{-1}$	$1,87 \times 10^{-4}$	$6,79 \times 10^2$
NEVES <i>et al.</i> [65]	$1,62 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^0$
BANU <i>et al.</i> [38]	9,0	-	-
(Catecol oxidase da <i>Ipomoea batatas</i>) EIKEN <i>et al.</i> [66]	$2,29 \times 10^3$	$2,5 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^5$

Com estes resultados, foram verificados que os efeitos dos substituintes são relevantes para a catálise, de forma geral, os complexos com os 3-etoxi de substituintes levaram a uma oxidação mais rápida, sugere-se que o oxigênio deste substituinte possa participar diretamente de alguma etapa elementar do mecanismo reacional, talvez por ligação de hidrogênio, além destes, apresentarem contribuições significativas para a densidade eletrônica das moléculas. Se observarmos a estrutura cristalográfica do Cu₃EtOtetraM, de fato, o oxigênio do substituinte deve realizar ligação de hidrogênio. Para uma possível explicação na FIGURA 4.39 é mostrado como os dois metis podem afetar a molécula de maneira assimétrica resultando, nos diferentes comprimentos de ligação das ligações de hidrogênio (FIGURA 4.40).

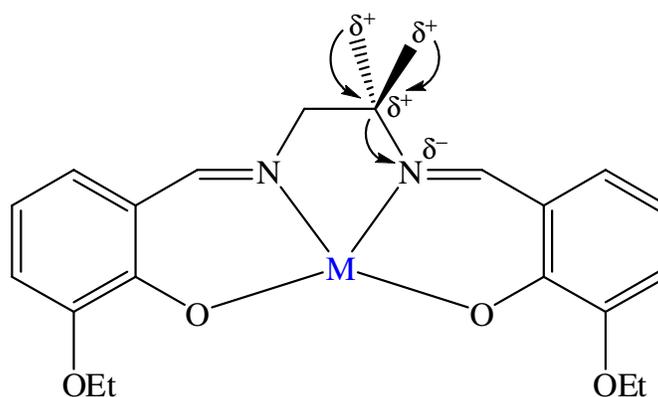


Figura 4.39 - Representação do efeito indutivo pronunciado em um lado específico da molécula [Cu₃EtOtetraM].

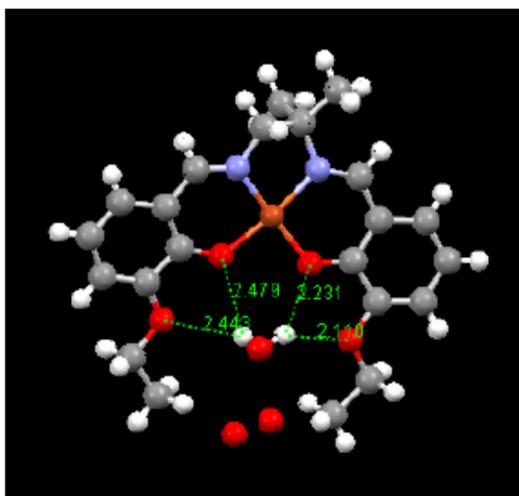


Figura 4.40 - Representação de como as interações por ligação de hidrogênio são feitas de maneiras assimétricas no complexo [Cu₃EtOtetraM].

Os dois metis provenientes da 1,2-diamino-2-metilpropano devem, por efeito indutivo, perder elétrons para o nitrogênio, já que este deve ser mais eletronegativo. Como a densidade eletrônica está deslocalizada por efeito da hiperconjugação, a densidade eletrônica de um dos lados da molécula pode maior, contribuindo para a natureza eletrônica distinta dos dois grupos etoxi. Podendo conferir interações distintas, do tipo ligação de hidrogênio, preferencialmente pelo lado mais próximo dos grupos metis.

Comparando as séries dos bimetálicos e monometálicos, foi provado que pode haver compostos monometálicos mais ativos, cataliticamente, que os bimetálicos. Por exemplo, CuCu₃EtOtriIB é menos ativo que o Cu₃EtOteraM e este, por sua vez, é menos ativo que o Co₃EtOtetraM.

O melhor catalisador, CuCu₃EtOtetraB, tem uma atividade elevada e deve ser devido a labilização facilitada dos ligantes cloro do segundo cobre.

Especulando sobre o mecanismo reacional da catálise é possível que haja etapas de coordenação do 3,5-DTBC pelo lado menos impedido, com o centro metálico, podendo estar alterado eletronicamente com a adição de substituintes na posição 3. Outra possibilidade pode ser pela aproximação por ligação de hidrogênio, para os complexos com substituintes etoxi na posição 3 com o impedimento estérico minimizado. Nos bimetálicos tetradentado as labilizações dos ligantes cloros em cloretos podem oferecer mais uma instauração coordenativa, já para os complexos com ligantes tridentados, a labilização de algum ponto parece ser dificultada sem a formação de sítios vagos para a possível coordenação na etapa posterior.

Alguns fatores estereoquímicos também podem influenciar na atividade catalítica de oxidação do 3,5-DTBC. Os compostos que apresentaram menor constante catalítica, pode ser pelo fato que a distância entre cobres não sejam ideais como na metaloenzima, a correlação entre distância dos cobres e eficiência catalítica já é conhecida na literatura [34].

No APÊNDICE (AP. 8 - AP.14) são mostrados os gráficos da velocidade inicial em função da concentração de substrato para os catalisadores ativos e testados.

5. Conclusões

- No presente estudo detalharam-se diferentes sínteses com rendimentos satisfatórios dos complexos propostos, potenciais catalisadores de baixo custo e simples;
- Foi notável a influência estereoeletrônica dos substituintes na posição 3 e a possível participação destes em interações intermoleculares;
- Catálises satisfatórias, comparáveis com a literatura e resultados que diferem consideravelmente, provavelmente devido aos fatores de estrutura eletrônica, geometria e forças intermoleculares que traz como consequência mecanismos diferente.
- Verificou-se que os complexos monometálicos também apresentam atividade catalítica.

6. Perspectivas futuras

- A partir dos complexos monometálicos de cobalto(III), sintetizar possíveis complexos bimetálicos;
- Realizar experimentos de ^{59}Co RMN para verificar um possível efeito nos compostos em si ou modificações destes núcleos durante reações catalíticas;
- Aplicação de outras técnicas de análise, como eletroquímica, espectrometria de massas, EPR, EXAFS e cálculos computacionais para melhores entendimentos da estrutura, das propriedades físico-químicas e do mecanismo da reação dos compostos apresentados neste trabalho;
- Ensaio cinéticos com variações de concentração das espécies presentes na catálise, a fim de propor alguns mecanismos reacionais;
- Um estudo eletroquímico servirá para fazer correlações entre potenciais redox e atividade catalítica;
- Desconvolução dos espectros na região do ultravioleta-visível para retirar as informações “escondidas” e para atribuir mais precisamente as frequências das transições eletrônicas;
- Ensaio com outros substratos e outros oxidantes são promissores.

7.Referências bibliográficas

- [1] MACMURRY, J. **Organic Chemistry**, 7^a ed. Thomsom, Brooks Cole, 2008, p. 233.
- [2] SKIBIDA, I. P.; SAKHAROV, A. M. "Molecular-oxygen as environmental acceptable, selective and the most strong oxidant in liquid-phase oxidation". **Catal. Today**, vol. 27, p. 187, 1996.
- [3] SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; DIJKSMAN, A., "New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis". **Catal. Today**, vol. 57, p. 157, 2000.
- [4] RILEY, D.; STERN M.; EBNER, J. IN: **The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation**, BARTON D. H. R.; MARTELL, A. E.; SAWYER, D. T., Ed., New York, Plenum Press, 1993.
- [5] BERTINI, I.; GRAY, H. B.; LIPPARD, S. J.; VALENTINE, J. S., **Bioinorganic Chemistry**, California, Mill Valley, 1994
- [6] BARTON D.H.R., MATELL, A.E., SAWYER, D.T., **The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation**, Plenum Press, New York, 1993.
- [7] SCHIFF, H., **Ann. Chem.**, vol. 109, p. 325, 1859.
- [8] CAREY, F. A.; SUNDBERG R. J. **Advanced Organic Chemistry**, 4^a ed., New York, Plenum Press, 2007.
- [9] LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; GAO, Y.; HONG, Y.; NIE, X.; ZEPP, C. M. "A practical method for the large-scale preparation of [*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst". **J. Org. Chem.**, vol. 59, p. 1939, 1994.
- [10] JACOBSEN, E. N. In: OJIMA, I. (Ed.) "**Catalytic Asymmetric Synthesis**", New York: Wiley-VCH, 1993; p. 159.
- [11] JARRAHPOUR, A. A.; et al. "Synthesis of Novel Azo Schiff Bases and Their Antibacterial and Antifungal Activities". **Molecules**, vol. 9, p. 815, 2004.
- [12] EL-MASRY A. H.; FAHMY H. H.; ABDELWAHED S. H. A., "Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Benzimidazole Derivatives". **Molecules**, vol. 5, p. 1429, 2000.

- [13] ÜNVER, H.; et al. "Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalene". **J. Mol. Struct.**, vol. 737, p. 159, 2005.
- [14] POPP, F. D., "Synthesis of Potential Antineoplastic Agents. X. Preparation and Reactions of Aldehydes Related to Benzaldehyde Mustard". **J. Med. Chem.**, vol. 7, p. 210, 1964.
- [15] MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R.; "Cristais líquidos ferroelétricos - CLF. Uma abordagem sintética". **Quím. Nova**, vol. 24, p. 354, 2001.
- [16] WANG, M.; et al. "A Schiff base is a major DNA adduct of Crotonaldehyde". **Chem. Res. Toxicol.**, vol. 14, p. 423, 2001.
- [17] MUKHOPADHYAY, M.; et al. "Proton transfer reaction of a new orthohydroxy Schiff base in some protic and aprotic solvents at room temperature and 77 K". **Spectrochim. Acta A**, vol. 62, p. 126, 2005.
- [18] COZZI, P. G. "Metal salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects". **Chem. Soc. Rev.**, vol. 33, p. 410, 2004.
- [19] UENO, K.; MARTELL, A. E., "Infrared study of metal chelates of bisacetylacetonediimino and related compounds". **J. Phys. Chem.**, vol. 59, p. 998, 1955.
- [20] UENO, K., MARTELL, A.E. "Infrared Studies on Synthetic Oxygen Carriers". **J. Phys. Chem.**, vol. 60, p. 1270, 1956.
- [21] MCGARRIGLE, E. M.; GILHEANY, D. G., "Chromium- and Manganese-salen Promoted Epoxidation of Alkenes". **Chem. Rev.**, vol. 105, p. 1563, 2005.
- [22] 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.**, vol. 120, p. 948, 1998.
- [23] CAPUTO, C. A.; JONES, N. D., "Developments in Asymmetric Catalysis by Chiral Chelating Nitrogen-Donor Ligands". **Dalton Trans.**, vol. 41, p. 1563, 2005.
- [24] 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, Departamento de Química, UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 145 p.

[25] 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.**, vol. 65, p. 1915, 2000.

[26] POIANI, V. M B., "**Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos de Cobalto(II) e Cobalto(III) com Álcoois**". Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Unesp, 2000. Tese de doutorado, 209 p.

[27] 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.**,vol. 36, p. 5, 2000.

[28] 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**, vol. 3, p. 81, 2001.

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

[30] HARTOG J, WOUTERS W., "Flesinoxan hydrochloride", **Drugs of the future**, vol. 13, p. 31, 1988.

[31] SCHARRENBURG G. J. M., FRANKENA J., "Biokatalyse helpt farmaceutische industrie bij asymmetrische synthese", **Chemisch Magazine**, p. 284, 1996.

[32] KIRK K. L.; CREVELING C.R., "The chemistry and biology of ring-fluorinated biogenic amines". **Med Res Rev**, vol. 4, p. 189, 1984.

[33] SHIRAI, K., "Screening of microorganisms for catechol production from benzene". **Agric. Biol. Chem.**, vol. 50, p. 2875, 1986.

[34] 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.**, vol. 35, p. 814, 2006.

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

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

- [37] SOLOMON, E. I.; et al. "Copper Active Sites in Biology". **Chem. Rev.**, asap, 2014.
- [38] 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. Bio. Inorg. Chem.**, vol. 13, p. 499, 2008.
- [39] BANU, K. S.; CHATTOPADHYAY, P.; 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**, vol. 310, p. 34, 2009.
- [40] BUSCH, D. H.; ALCOCK, N. W. "Iron and Cobalt "Lacunar" Complexes as Dioxygen Carriers" **Chem. Rev.** vol. 94, p. 585, 1994.
- [41] MODAK, R.; et al. "Syntheses, crystal structures and catecholase activity of new dinuclear and cyclic trinuclear mixed valence cobalt (II, III) complexes". **Inorg. Chem. Comm.**, vol. 37, p. 193, 2013.
- [42] 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.**, vol. 47, p. 7083, 2008.
- [43] COSTES, J. -P.; et al. "General synthesis of 'salicylaldehyde half-unit complexes': structural determination and use as synthon for the synthesis of dimetallic or trimetallic complexes and of 'self-assembling ligand complexes". **Inorg. Chim. Acta.**, vol. 274, p. 73, 1998.
- [44] COSTES, J. -P.; FERNANDEZ-GARCIA, M. I. "Easy synthesis of 'half-units': their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes". **Inorg. Chim. Acta.**, vol. 237, p. 57, 1995.
- [45] POIANI, V. M. B.; DOCKAL, E. R. "Syntheses, characterizations and reactivity of cobalt(II) and cobalt(III) Schiff bases complexes: oxidation of 2-propanol". **Insights into Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry**. Bratislava, 2009, vol. 9, p. 62.
- [46] POIANI, V. M. B. "**Síntese, caracterização e reatividade de complexos de cobalto (II) e cobalto (III) derivados dos isômeros do ligante 1,2-ciclohexanobis (3-metoxisalicildenoaminato)**". Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química/UNESP, 1995. Dissertação de mestrado, 158 p.

- [47] SILVA, R. S. M. "**Complexos de cobre (II) com bases de Schiff, tipo ONNO derivados de cis e trans-(±)-1,2-ciclohexanodiamina: síntese, caracterização e estudos como catalisadores na oxidação de catecóis**". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – Departamento de Química/UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 168 p.
- [48] GRUBER, S. J.; HARRIS, C. M.; SINN, E. "Metal complexes as ligands. IV. Bi- and trinuclear complexes derived from metal complexes of tetradentate salicylaldimines". **J. Inorg. Nucl. Chem.**, vol. 30, p. 1805, 1968.
- [49] GUTIÉRREZ, A.; et al. "Stabilization of the cobalt coordination site in transmetalation processes on dinuclear salen derivatives". **Inorg Chim Acta**, vol. 363, p. 1837, 2010.
- [50] LEHNINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 5.Ed. São Paulo, Sarvier, 1989, cap. 9.
- [51] ROGERS A, GIBON Y **Enzyme kinetics: theory & practice**. In: Plant Metabolic Networks (J Schwender Ed.), Berlin Heidelberg, New York, Springer, 2009, p. 71.
- [52] GEARY, W.J., "The use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds" **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 7, p. 81, 1971.
- [53] VELHO, R. G. "**Medida de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – Departamento de Química/UFSCar, 2006. Dissertação de mestrado, 203 p.
- [54] KATO, M.; JONASSEN, H. B.; FANNING, J. C. "Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments" **Chem. Rev.**, vol. 64, p. 99, 1964.
- [55] DYER, J. R. "**Aplicações da Espectroscopia de absorção aos Compostos Orgânicos**"; Trad. Aldanese, A. G.; Edgard Blucher Ltda, 1ª ed., São Paulo, 1969.
- [56] FELÍCIO, R. C.; SILVA, G. A.; CERIDÓRIO, L. F.; DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base copper(II) complexes" **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 29, p. 171, 1999.
- [57] ARANHA, P. E.; SANTOS, M. P.; ROMERA, S.; DOCKAL, E. R. "Synthesis characterization and spectroscopic studies of Tetradentate Schiff base chromium(III) complexes" **Polyedron**, vol. 26, p.1373, 2007.
- [58] DOCKAL, E. R.; BUCALON, D. H.; MURARO, M. "**UNSYMMETRIC NON-CHIRAL TRIDENTATE AND TETRADENTE SCHIFF BASE LIGANDS:**

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION” Livro de Resumos do XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis – RJ, 2010. Resumo PO-019.

[59] BUCALON, D. H. “**Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre(II) com Bases de Schiff Tetradentadas Assimétricas como Possíveis Catalisadores na Oxidação de Catecóis**” São Carlos, Departamento de Química - UFSCar, 2011. Monografia, 50 p.

[60] DZIMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K.; MAJERZ, I. “Analysis of the vibrational spectra of trans-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanodiamine tautomers”. **J. Mol. Struct.**, vol. 15, p. 738, 2005.

[61] FESSENDEN, R. J.; FESSENDEN, J. S.; FEIST, P. “**Organic Laboratory Techniques**”, Willard Grant Press, Boston, 2001, p. 19.

[62] FANIRAN, J. A.; PATEL, K. S.; BAILAR, J. C. Jr. “INFRARED SPECTRA OF N,N'-BIS (SALICYLIDENE) - 1,1 -(DIMETHYL) ETHYLENE- DIAMINE AND ITS METAL COMPLEXES” **J. Inorg. Nucl. Chem.**, vol. 36, p. 1547, 1975.

[63] DOS SANTOS, M. P. “**SISTEMAS DE COBRE: AGENTES QUIMIOTERÁPICOS POTENCIAIS PARA COMBATER O CRESCIMENTO DE TUMORES MALIGNOS**” São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – Departamento de Química/UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 287 p.

[64] ATKINS, R.; BREWER, G.; KOKOT, E.; MOCKLER, G. M.; SINN, E. “Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands” **Inorg. Chem.**, vol. 24, p. 127, 1985.

[65] CAMARGO, T. P.; PERALTA, R. A.; MOREIRA, R.; CASTELLANO, E. E.; BORTOLUZZI, A. J.; NEVES, A., “New mononuclear copper(II) complex based on a salen derivative ligand with an unusual coordination and its catecholase activity” **Inorg. Chem. Comm.** vol. 37, p. 34, 2013.

[66] 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**, vol. 436, p. 293, 1998.

Apêndice

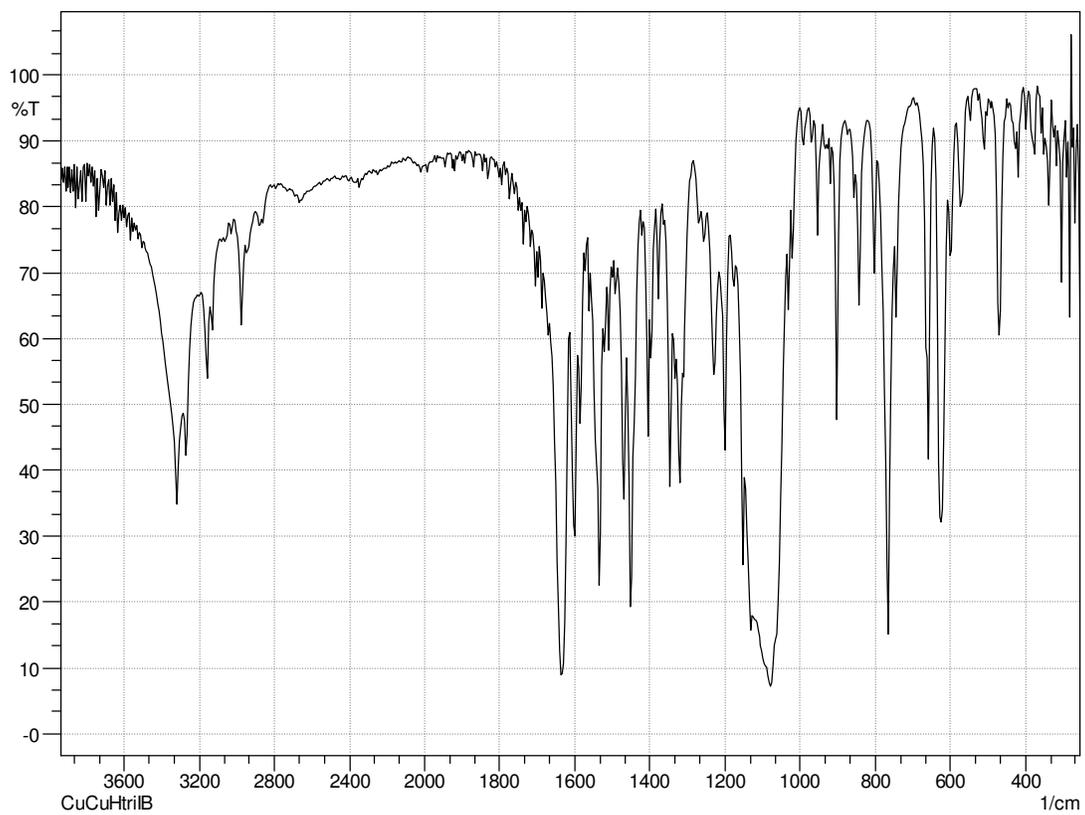


FIGURA AP.1 - Espectro vibracional do complexo CuCuHtriIB na região do IV.

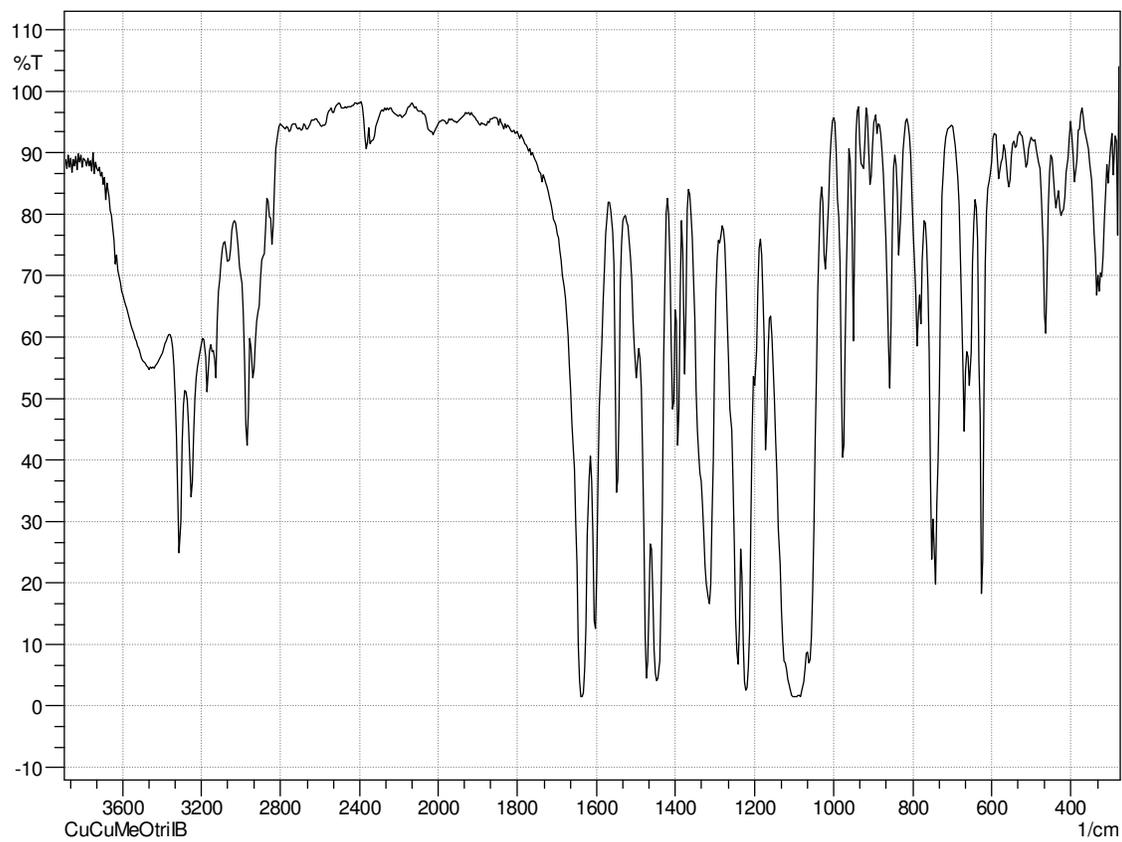


FIGURA AP.2 - Espectro vibracional do complexo CuCuMeOtriIB na região do IV.

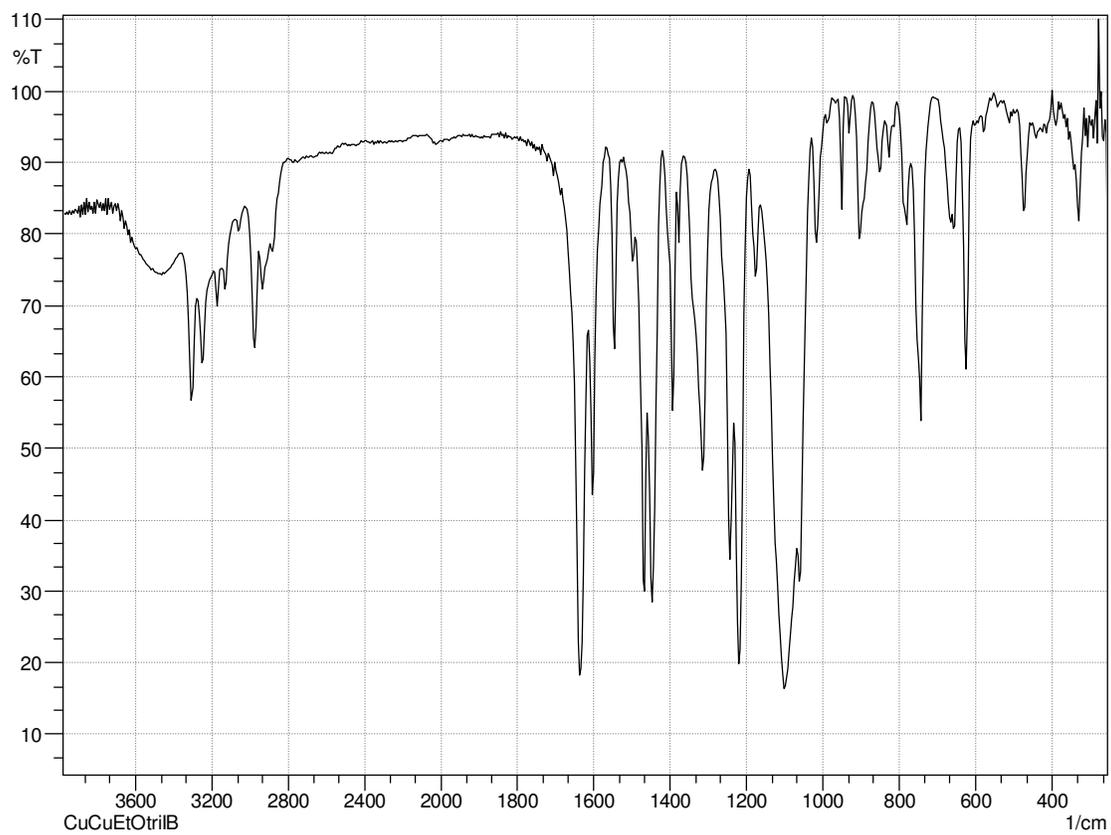


FIGURA AP.3 - Espectro vibracional do complexo CuCuEtOtriIB na região do IV.

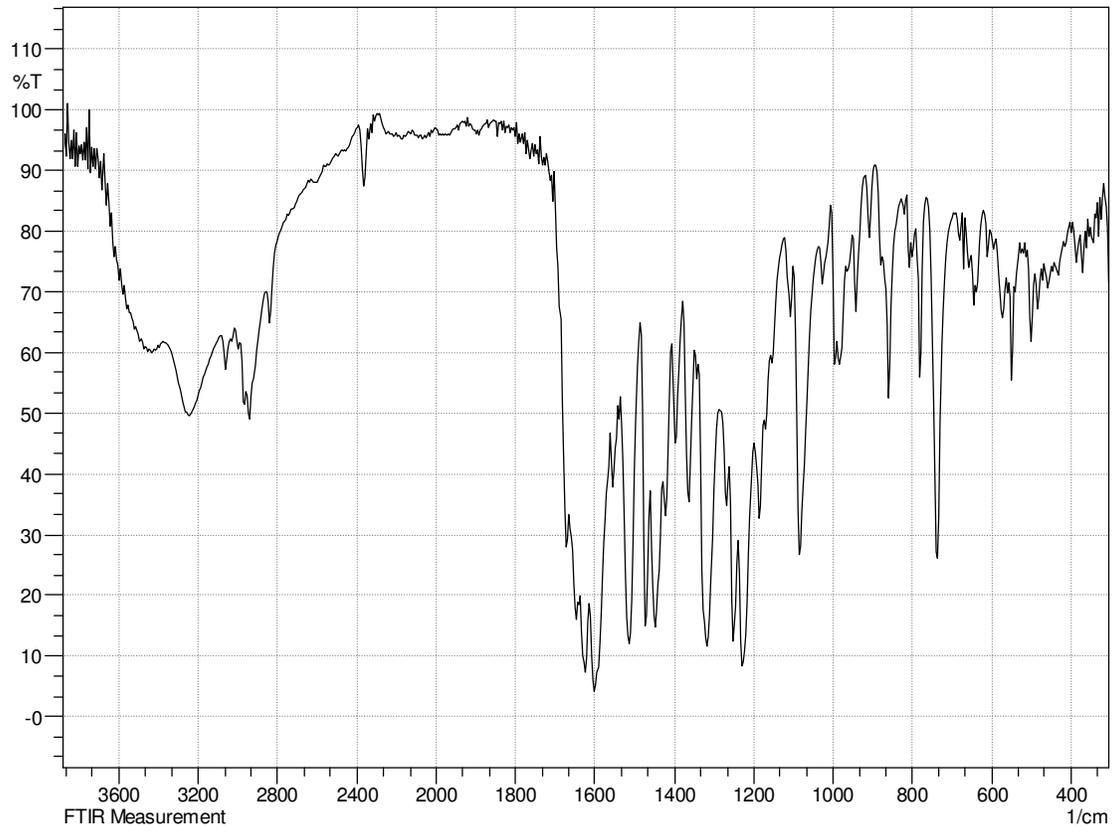


FIGURA AP.4 - Espectro vibracional do complexo Co₃MeOtetraM na região do IV

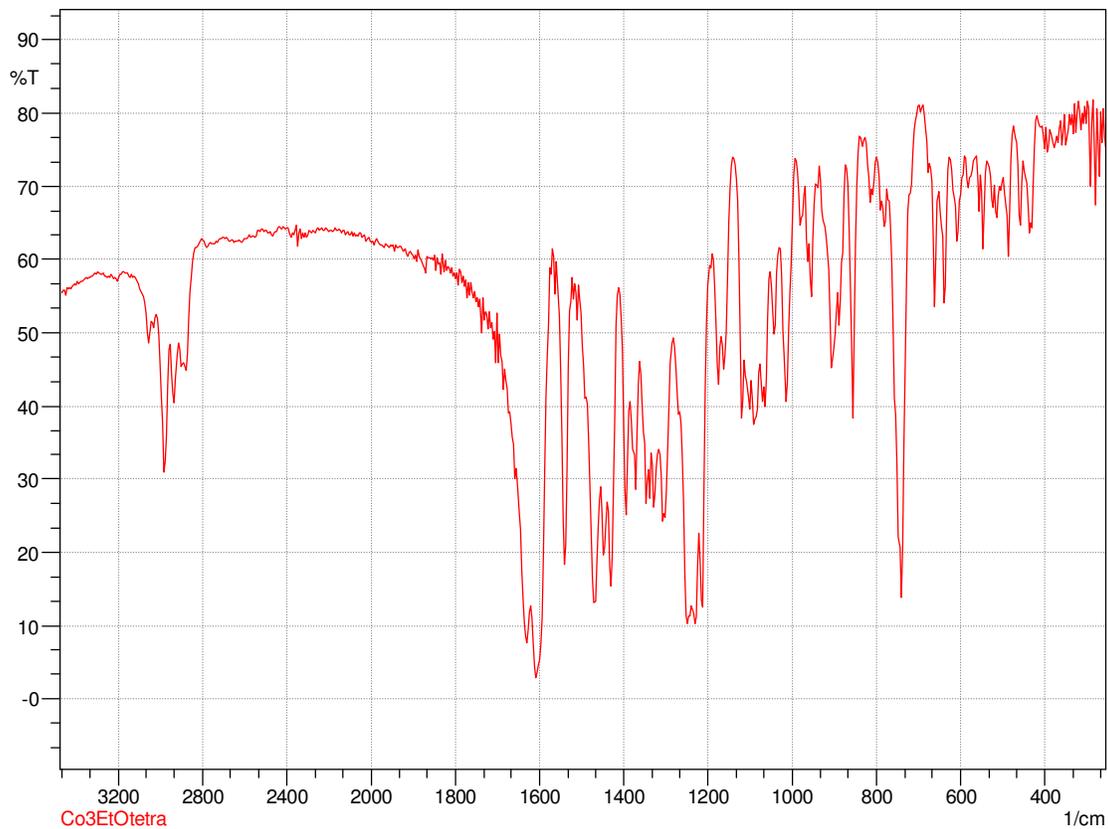


FIGURA AP.5 - Espectro vibracional do complexo Co₃EtOtetraM na região do IV.

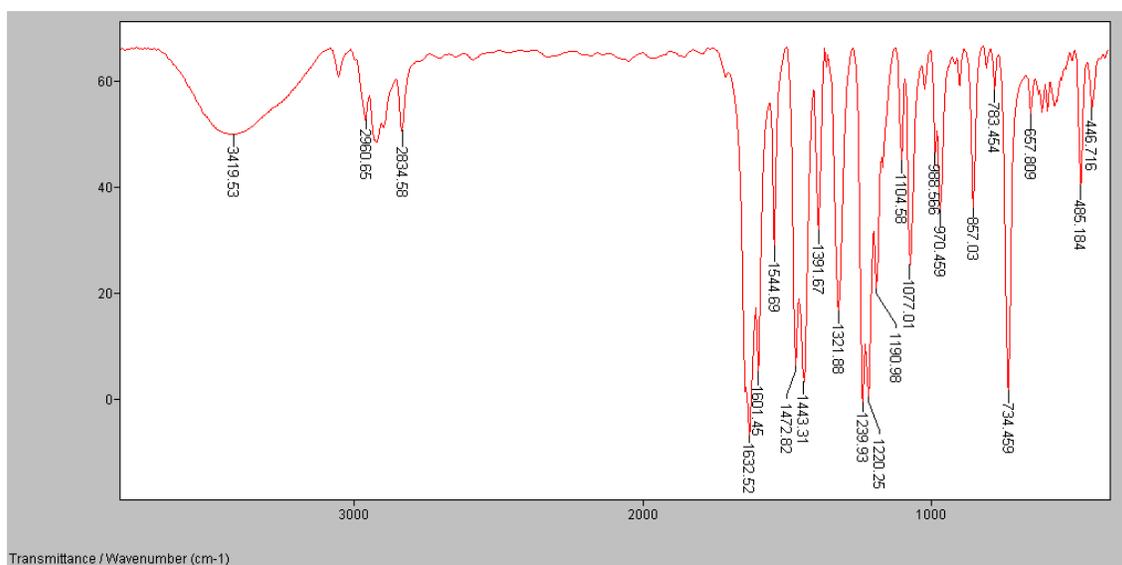


FIGURA AP.6 - Espectro vibracional do complexo Cu₃MeOtetraM na região do IV.

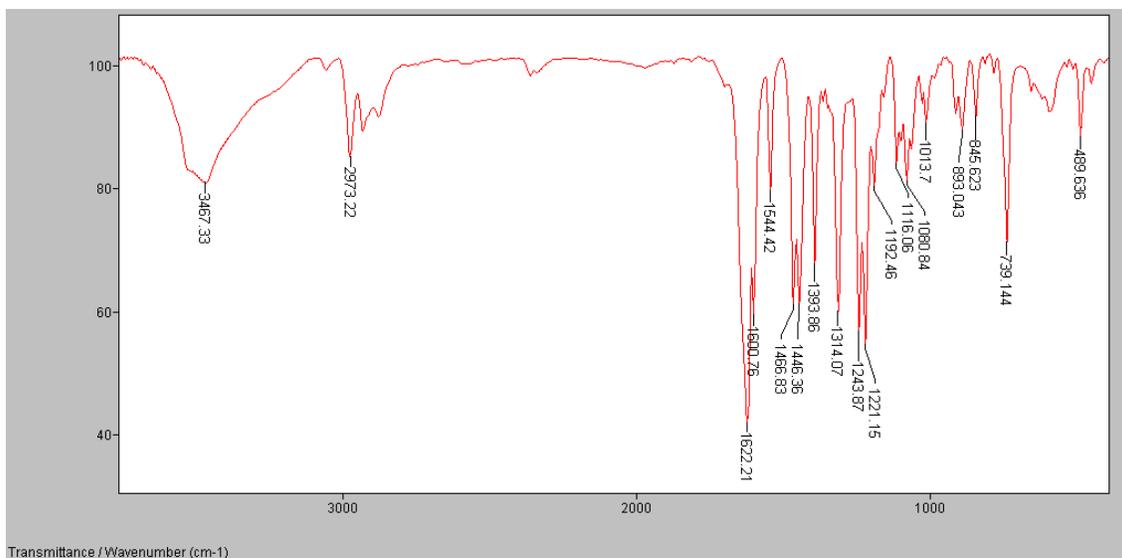


FIGURA AP.7 - Espectro vibracional do complexo Cu₃EtOtetraM na região do IV.

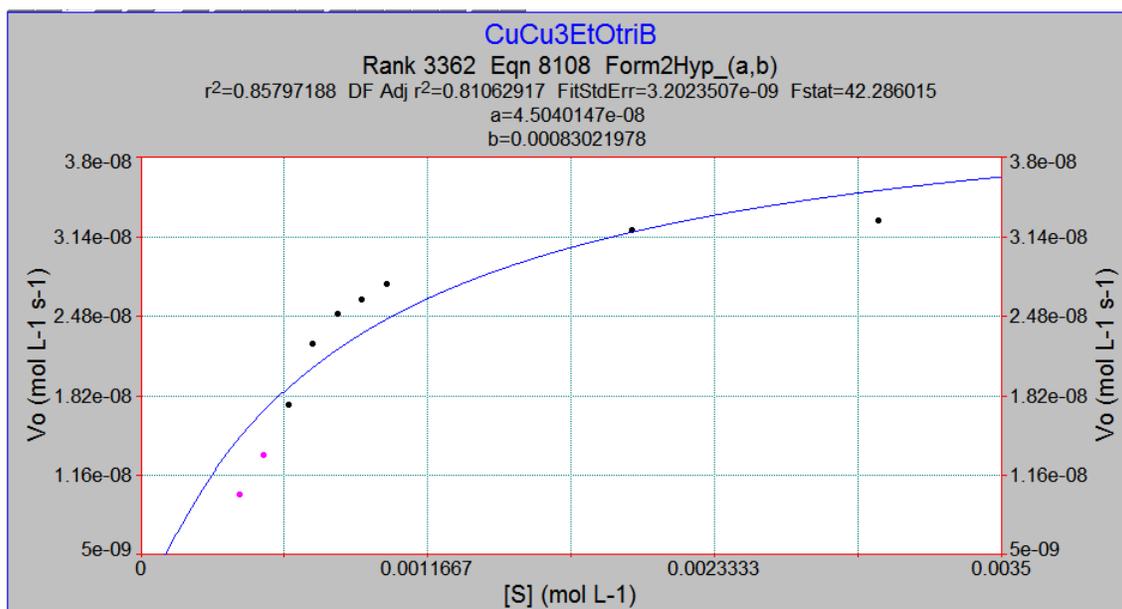


FIGURA AP.8 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da [S], utilizando o CuCu₃EtOtriB em metanol.

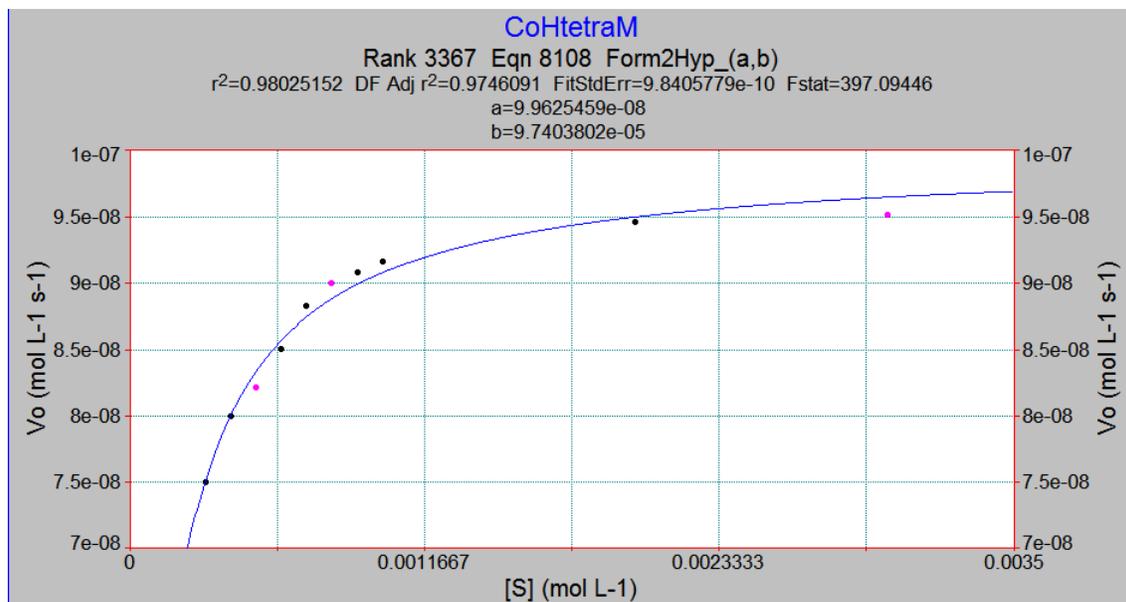


FIGURA AP.9 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o CoHtetraM em metanol.

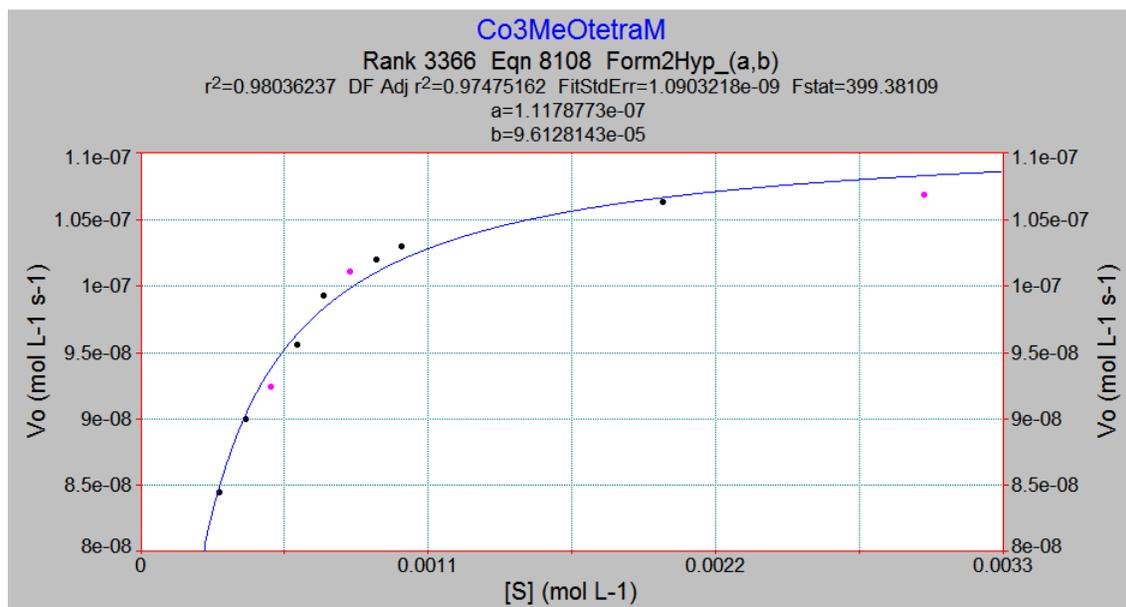


FIGURA AP.10 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o Co3MeOtetraM em metanol.

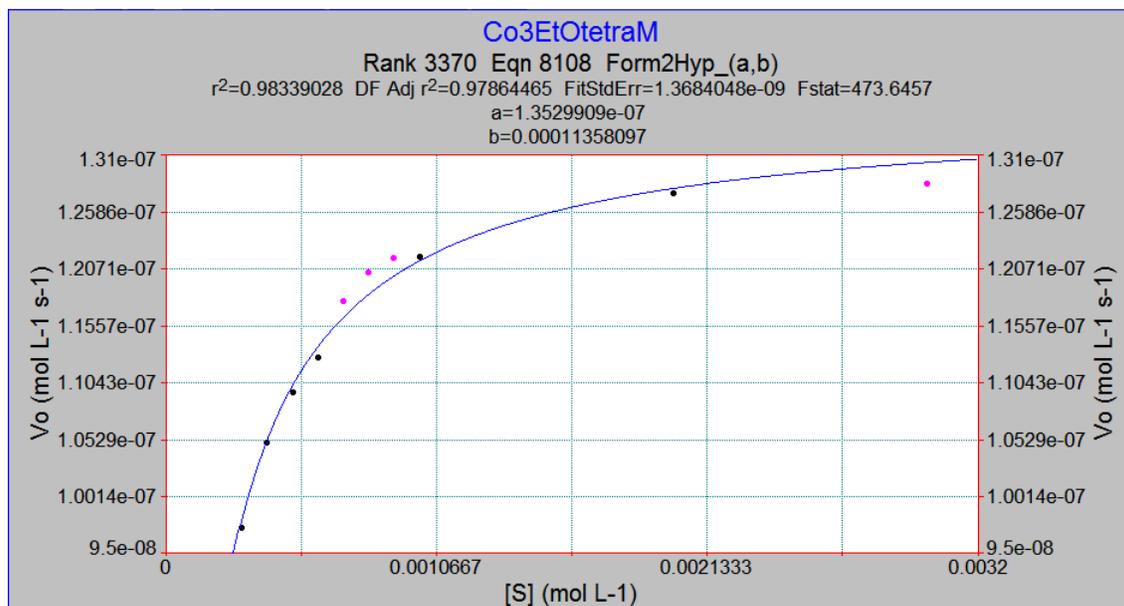


FIGURA AP.11 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o Co3EtOtetraM em metanol.

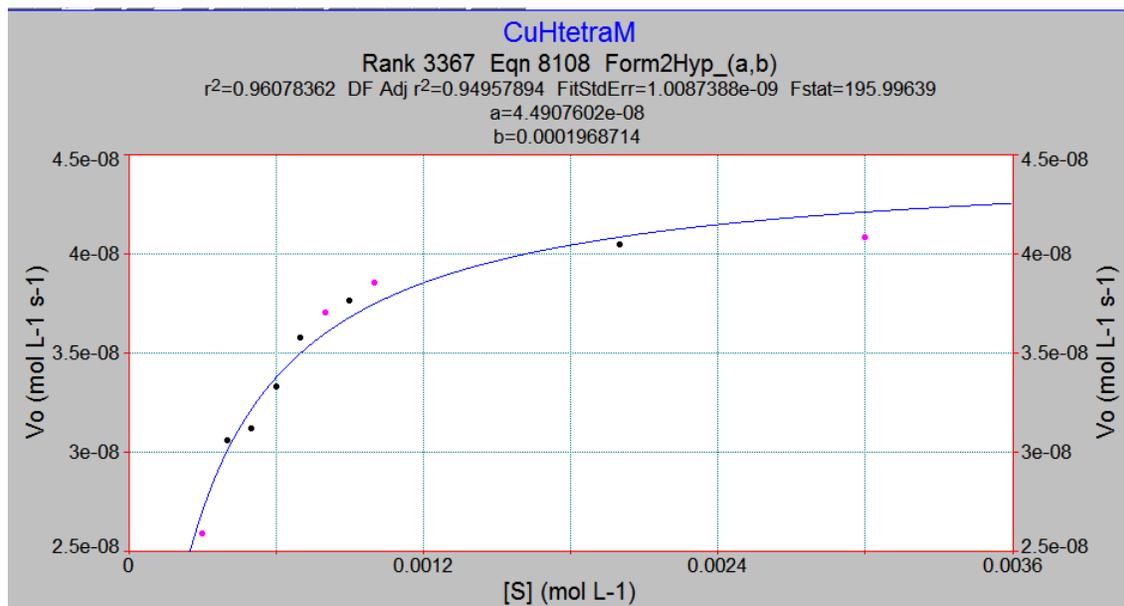


FIGURA AP.12 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o CuHtetraM em metanol.

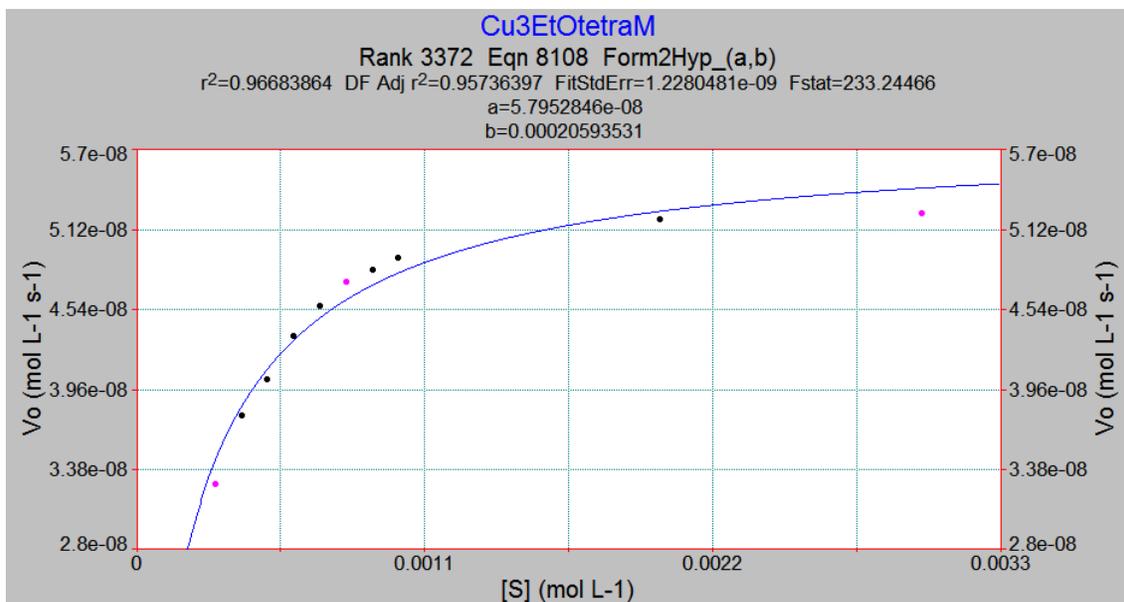


FIGURA AP.13 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o Cu3EtOtetraM em metanol.

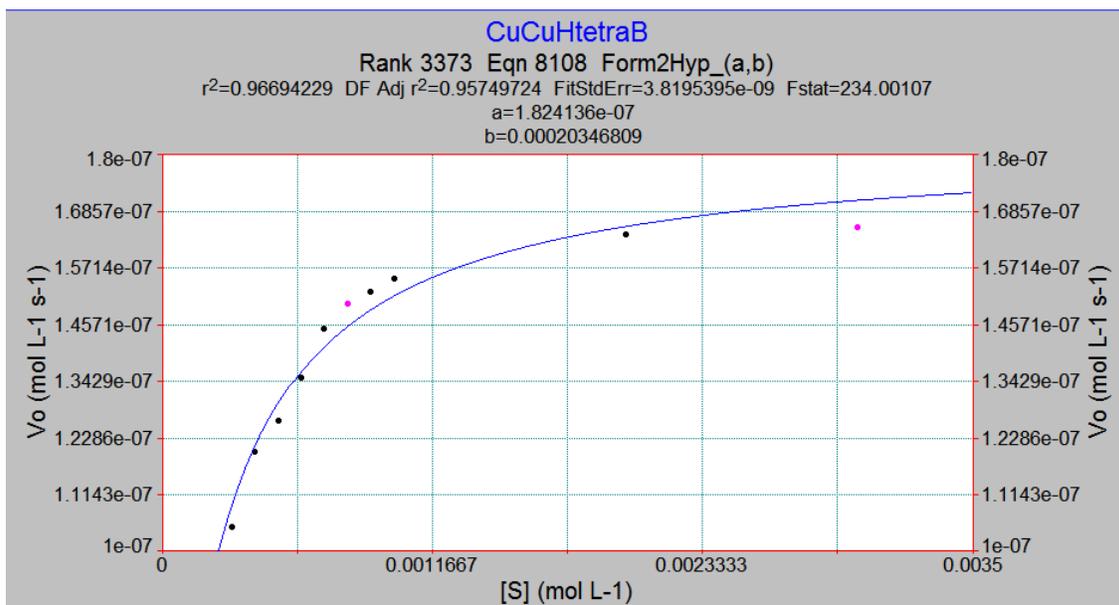


FIGURA AP.14 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, V_0 em função da $[S]$, utilizando o CuCuHtetraB em metanol.

Anexo

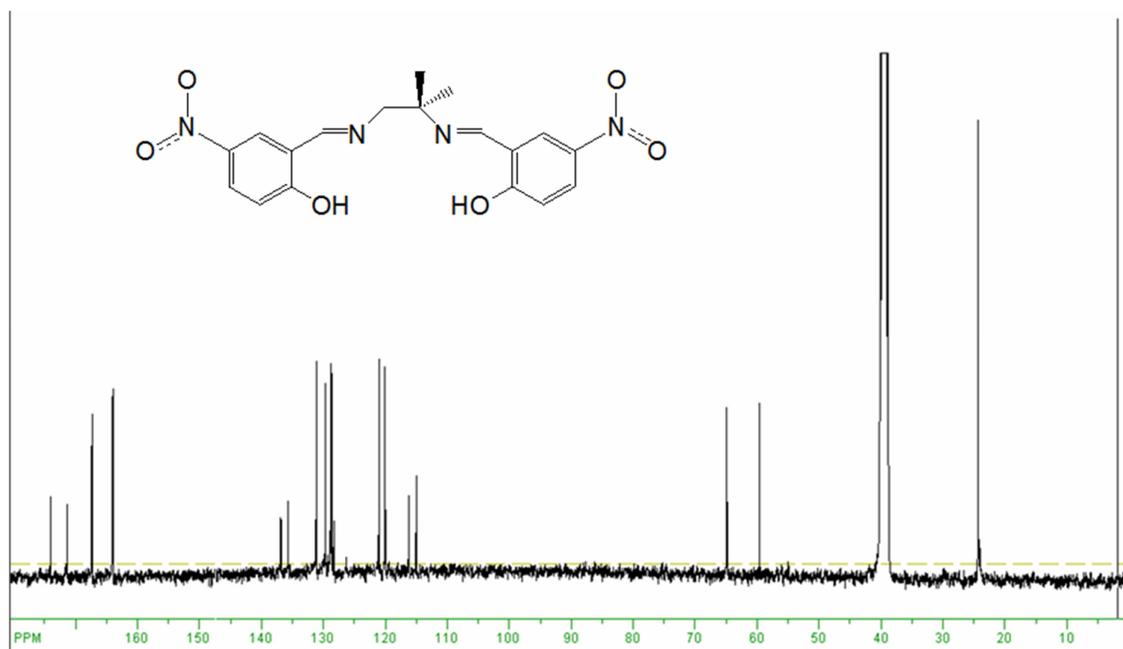


FIGURA AN.1 - Espectro de ^{13}C RMN em DMSO, mostrando a não equivalência magnética dos átomos de carbono.