

**Síntese, caracterização e estudo da interação de compostos de
coordenação de cobre frente ao CO₂: busca por miméticos à
Anidrase Carbônica**

Rafaela Oliveira Moreira

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**
Campos dos Goytacazes/RJ

Novembro / 2008
**Síntese, caracterização e estudo da interação de compostos de
coordenação de cobre frente ao CO₂: busca por miméticos à
Anidrase Carbônica**

Rafaela Oliveira Moreira

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para conclusão do curso de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Christiane Fernandes Horn

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES– RJ

NOVEMBRO - 2008

Síntese, caracterização e estudo da interação de compostos de coordenação de cobre frente ao CO₂: busca por miméticos à Anidrase Carbônica

Rafaela Oliveira Moreira

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para conclusão do curso de Licenciatura em Química.

Aprovada em 28 de novembro de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman (Doutor, Química) – UENF

Prof. Dr. Carlos Roberto Ribeiro Matos (Doutor, Química Orgânica) – UENF

Prof. Dra. Christiane Fernandes Horn – UENF
(Orientadora)

Aos meus pais e avós com carinho.

Agradecimentos

- A Deus;
- A minha família e namorado, por tudo;
- A Prof^a. Christiane pela orientação e incentivo;
- Ao Prof. Adolfo pelo apoio dado sempre que preciso;
- Aos professores Bruno Szpoganicz, do Departamento de Química da UFSC, Marcos Nogueira Eberlin, do Laboratório ThoMSon do Instituto de Química da UNICAMP e ao Dr. Lorenzo C. Viscentin, do Instituto de Química da UFRJ pela colaboração;
- Aos companheiros de laboratório Karen, Camila, Léo, Marcione, Michelle, Bruna e Vagner;
- Aos professores Carlos Roberto Ribeiro Matos e Walter Ruggeri Waldman, que fizeram parte da banca;
- A UENF;
- Ao CNPq, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1 Técnicas Empregadas.....	13
3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	13
3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	13
3.1.3. Análise Elementar.....	13
3.1.4. Difração de Raios X.....	13
3.1.5. Medidas Eletroquímicas.....	14
3.1.6. Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Electrospray</i> (ESI-MS/MS).....	14
3.1.7. Estudos da interação com a molécula de CO ₂	14
3.2 Sínteses Orgânicas.....	15
3.2.1. Síntese do 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (pró-ligante L ₁).....	15
3.2.2. Síntese do 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol (pró-ligante L ₂).....	16
3.2.3. Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L ₃).....	16
3.2.4. Síntese do (2-hidroibenzil)(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L ₄).....	17
3.3- Sínteses Inorgânicas.....	18
3.3.1- Síntese dos complexos de partida (C ₁ , C ₂ , C ₃ e C ₄).....	18
3.3.1.1. Síntese do [Cu(1[piridina-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol)(Cl ₂)].CH ₃ OH (C ₁).....	18
3.3.1.2. Síntese do [Cu(2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol)(Cl ₂)] (C ₂).....	19
3.3.1.3. Síntese do [Cu(bis-(2-piridilmetil)amina)(Cl ₂)].CH ₃ OH (C ₃).....	20
3.3.1.4. Síntese do [Cu(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina)(Cl ₂)].H ₂ O (C ₄).....	20
3.3.2- Estudos de reatividade.....	21
3.3.2.1 Investigação da reação entre os pró-ligantes, CuCl ₂ .2H ₂ O e Na ₂ CO ₃	21
3.3.2.2. Investigação da reação entre os complexos de partida e CO ₂ atmosférico.....	23
3.3.2.3. Investigação da reação entre os complexos de partida e CO ₂ gerado <i>in situ</i>	25
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1- Compostos Orgânicos.....	28
4.2- Compostos Inorgânicos.....	39
4.2.1. Complexos de Partida.....	39
4.2.2. Estudos de Reatividade.....	43
5.CONCLUSÕES.....	666
6.PERSPECTIVAS.....	667
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	Erro! Indicador não definido.8

RESUMO

O presente projeto está baseado na síntese, caracterização e estudos de reatividade frente a molécula de CO₂ de quatro compostos de coordenação de cobre (II) sintetizados pela reação entre os pró-ligantes **L**₁= 1[(piridin-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol; **L**₂ = 2-[piridin-(2-il-metil)amino]etanol; **L**₃= bis-(2-piridilmetil)amina e **L**₄= (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina e cloreto de cobre. Os pró-ligantes já foram previamente sintetizados pelo grupo de pesquisa em Química de Coordenação e Bioinorgânica e utilizados na síntese de compostos de coordenação miméticos para várias metaloenzimas (urease, catalase, catecol oxidase, nuclease). Os pró-ligantes foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e por espectroscopia de infravermelho. Os complexos de partida foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho.

Os estudos de reatividade dos compostos de coordenação frente ao CO₂ foram baseados na capacidade destes complexos em fixar a molécula de CO₂, resultando na formação de compostos que apresentam o ânion carbonato em suas estruturas. Similar reação ocorre na natureza, sendo catalisada por uma metaloenzima que possui um átomo de zinco no seu sítio ativo denominada de anidrase carbônica. Estes estudos foram realizados através de três metodologias: reação com carbonato de sódio (padrão), reação com CO₂ atmosférico e reação com CO₂ gerado *in situ*. A reação entre os compostos de coordenação de cobre e o CO₂ foi realizada em meio aquoso e básico, adequado para a formação da espécie nucleofílica. Os produtos de reatividade obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massas, voltametria cíclica, cristalografia de raios X (para produto cristalino) e análise elementar.

1- INTRODUÇÃO

A hidratação reversível do dióxido de carbono é uma reação de alta relevância biológica:



O bicarbonato oriundo desta reação é utilizado em muitos processos sintéticos, como carboxilações, síntese de aminoácidos e açúcares. Por outro lado, este equilíbrio está também envolvido no transporte de CO_2 das células para os pulmões, vital para o processo de respiração celular, bem como na regulação do pH do sangue (MAREN, 1967).

A reação de hidratação do CO_2 , a qual é consideravelmente lenta ($k = 3,72 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), pode ser acelerada na presença de uma metaloenzima de zinco denominada de Anidrase Carbônica. A importância desta reação é enfatizada pelo fato de que não há somente uma metaloenzima mas toda uma classe de metaloenzimas com esta função. Dentre estas isoenzimas, a Anidrase Carbônica II humana é a mais representativa, acelerando a reação de hidratação na ordem de 10^7 , com relação à reação não catalisada (POCKER e BJORKQUIST, 1977; MCCALL et al, 2000; BERTINI e LUCHINAT, 1983).

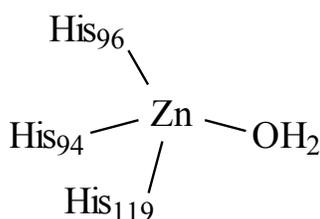


Figura 1. Estrutura para a Anidrase Carbônica, mostrando o sítio ativo (POCKER e BJORKQUIST, 1977; MCCALL et al, 2000; BERINI e LUCHINAT, 1983).

Através da elucidação da estrutura de raios X da Anidrase Carbônica, iniciaram-se os estudos para compreender o mecanismo de ação desta metaloenzima (HAKANSSON et al, 1992). O sítio ativo é composto por um átomo de zinco (II) o qual está coordenado a três nitrogênios imidazólicos (histidinas),

sendo o quarto ligante uma molécula de água, a qual em condições adequadas de pH gera o íon hidróxido, sendo este o responsável pela atividade catalítica. A geometria do centro metálico é descrita como tetraédrica distorcida. Desde a primeira proposta para o modo de ação desta metaloenzima, feita há mais de 30 anos, há um contínuo interesse na compreensão deste mecanismo, o qual tem motivado estudos computacionais e experimentais. A seguir é apresentado o mecanismo de fixação da molécula de CO_2 promovido pela Anidrase Carbônica, o qual foi proposto com base em resultados computacionais e experimentais (LINDOSKOG et al, 1971).

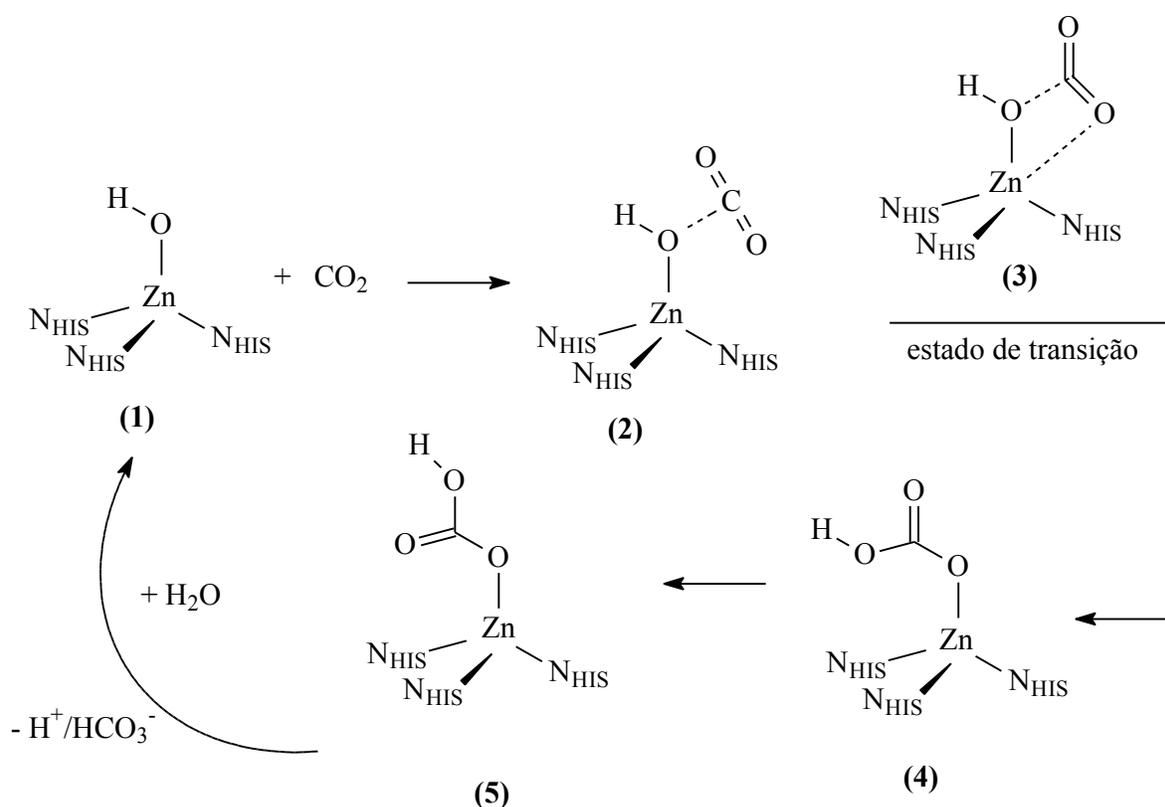


Figura 2. Mecanismo para a fixação de CO_2 pela Anidrase Carbônica (LINDOSKOG et al, 1971).

Quando a molécula de CO_2 aproxima-se do sítio ativo, forma-se o complexo (2), no qual a molécula de CO_2 está idealmente posicionada para sofrer o ataque nucleofílico do íon hidróxido coordenado ao átomo de zinco. A seguir, forma-se a estrutura de transição de quatro centros (3), a qual transforma-se no complexo (4),

o qual contém o grupo bicarbonato ligado. O complexo **(4)** sofre isomerização (mudança conformacional) gerando o complexo **(5)**. A isomerização é uma etapa importante neste processo, pois o complexo **(5)** é consideravelmente mais estável que o complexo **(4)**, entretanto não pode ser obtido diretamente do ataque nucleofílico à espécie **(2)**. Para esta etapa de isomerização, dois diferentes mecanismos têm sido propostos: a estabilização pode ocorrer pela rotação da ligação C-O(Zn) (LINDSKOG, 1983) ou pela transferência de próton de um átomo de oxigênio ao outro (LIPSCOMB, 1983).

O processo de hidratação reversível promovido pela Anidrase Carbônica ocorre porque a molécula de CO₂, embora muito estável termodinâmica e cineticamente, possui um átomo de carbono com deficiência de elétrons e desta forma apresenta elevada afinidade frente à nucleófilos e reagentes que apresentem pares de elétrons livres. Em outras palavras, a molécula de CO₂ é um “ácido carbônico anidro”, a qual reage rapidamente com compostos básicos.

Compostos de coordenação são bons candidatos para direcionar reações com CO₂. Após a descoberta do primeiro complexo de metal de transição contendo CO₂ ligado ao centro de níquel (η^2 -O,O), tem-se investigado a reação de vários compostos de coordenação com CO₂ objetivando a descoberta de novos catalisadores para a conversão desta molécula (ARESTA et al, 1975). Muitos dos complexos de metais de transição contendo Cobre, Níquel, Manganês e Zinco, devido ao pH ligeiramente básico do meio reacional, fixaram moléculas de CO₂ da atmosfera de maneira acidental (FONDO et al, 2006; FONDO et al, 2007 DUSSART et al, 2002). Apenas com a elucidação da estrutura de raios X destes complexos foi possível o estabelecimento de modo de ação, o qual se baseia no ataque nucleofílico do ligante hidróxido à molécula de CO₂ (KITAJIMA et al, 1990). Desta forma, similar mecanismo é proposto para a metaloenzima Anidrase Carbônica.

Em 2001, foi publicada a obtenção de um novo complexo tetranuclear de cobre (Dímero de dímero), obtido através da reação acidental entre o complexo mononuclear [Cu(HTPPNOL)](BPh₄)(ClO₄)₂ e CO₂, em metanol/água (HTPPNOL= N,N,N'-tris(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano-2-ol). Este complexo tetranuclear

$[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ pode ser convertido no complexo mononuclear em meio ácido, já o complexo mononuclear fixa CO_2 atmosférico em meio básico, sugerindo que o processo é reversível e dependente do pH do meio (FERNANDES et al, 2001).

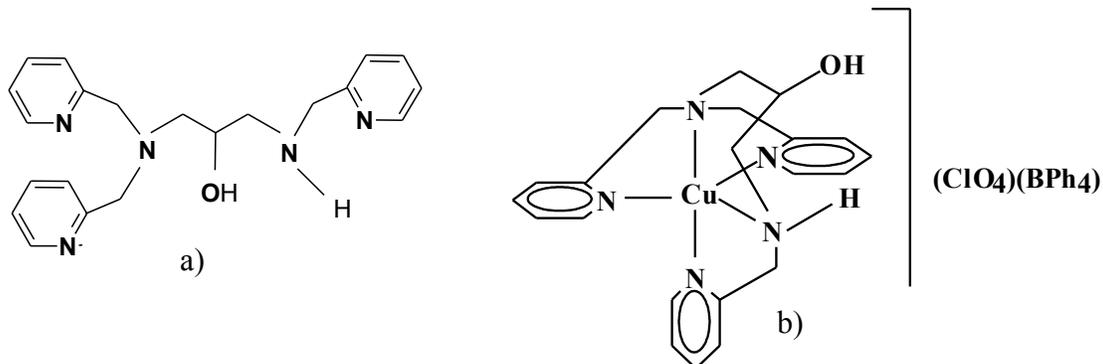


Figura 3. a) Ligante HTPPNOL ; b) Complexo mononuclear de cobre que apresentou atividade de fixação de CO_2 atmosférico (FERNANDES et al, 2001).

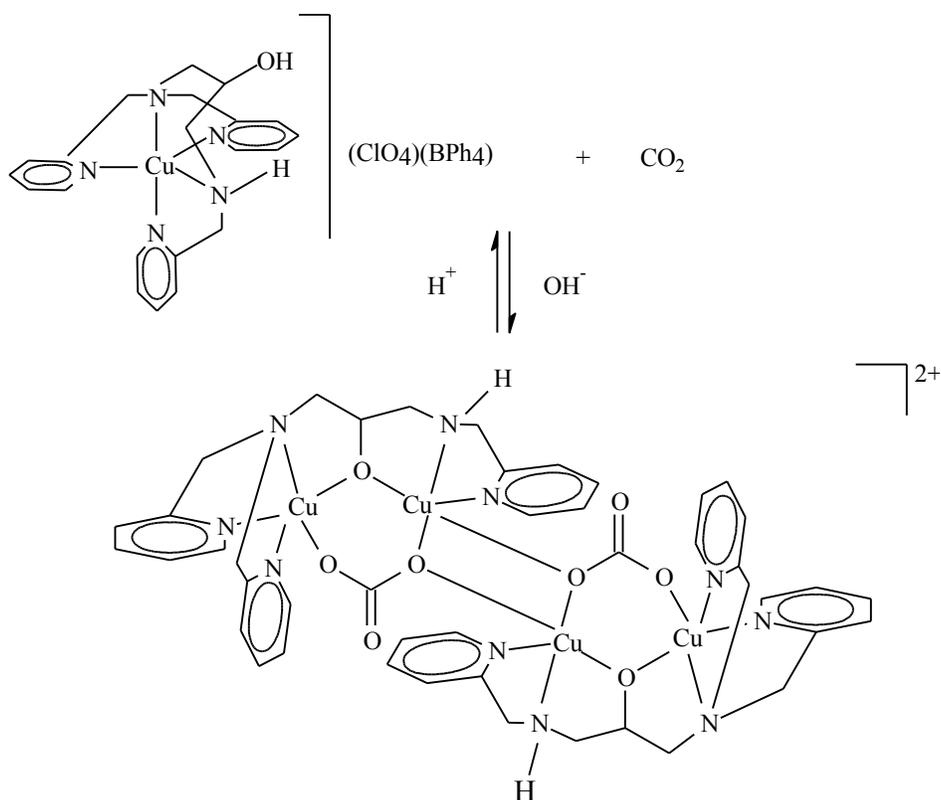


Figura 4. Proposta para a interação entre o complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{HTPPNOL})(\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)]$ e CO_2 , em metanol/água, resultando no complexo tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (FERNANDES et al, 2001) .

2- OBJETIVOS

- Síntese e caracterização por ressonância magnética de hidrogênio e carbono e espectroscopia de infravermelho dos pró-ligantes **L**₁, 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol; **L**₂, 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol; **L**₃, bis-(2-piridilmetil)amina e **L**₄, (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina;

- Síntese de compostos de coordenação de cobre (**C**₁, **C**₂, **C**₃ e **C**₄) a partir da reação de complexação entre os pró-ligantes **L**₁, **L**₂, **L**₃, **L**₄ e CuCl₂, e posterior caracterização dos mesmos por espectroscopia de infravermelho;

- Estudo da interação dos compostos de coordenação de cobre frente à molécula de CO₂, empregando-se três metodologias distintas: reação com CO₂ atmosférico, reação com CO₂ gerado *in situ* e reação com Na₂CO₃;

- Caracterização dos compostos obtidos a partir das reações entre os compostos **C**₁, **C**₂, **C**₃ e **C**₄ e a molécula de CO₂, empregando-se as três metodologias, por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia eletrônica, análise elementar, difração de raios X de monocristal, voltametria cíclica e espectrometria de massas com ionização por *electrospray*.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Técnicas Empregadas

3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu FT IR 8300, alocado no Laboratório de Ciências Químicas da UENF. As amostras sólidas foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr e as amostras líquidas na forma de um filme sobre pastilha de KBr.

3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

As análises de RMN de ^1H foram realizadas no LCQUI/ UENF em um espectrômetro Jeol modelo eclipse 400+, operando a 400MHz. O solvente utilizado na obtenção dos espectros foi CDCl_3 .

3.1.3. Análise Elementar

Os estudos de análise elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) foram realizados em um analisador de CHN Perkin Elmer 2400, no Departamento de Química da UFRJ.

3.1.4. Difração de Raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas pelo Dr. Lorenzo C. Visentin (IQ-UFRJ), sendo os dados coletados a temperatura ambiente em um difratômetro Enraf-Nonious CAD4 alocado no Departamento de Física da UFF. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinados usando os programas CAD-4 Express e PLANTON.

3.1.5. Medidas Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas em solventes adequados de acordo com a solubilidade dos compostos, utilizando-se um Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 10 acoplado a um microcomputador. Este equipamento está alocado no LCQUI/UENF. As medidas foram efetuadas sob atmosfera de argônio. Utilizou-se para tal, uma configuração dos eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: Carbono Vítreo;
- Eletrodo Auxiliar: Platina;
- Eletrodo de Referência: fio de Platina.

Uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4) foi utilizado como eletrólito suporte e ferroceno foi utilizado como padrão interno.

3.1.6. Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray* (ESI-MS/MS)

Os espectros de massas foram obtidos através do espectrômetro de massas Q-TOF (Micromass, Manchester, UK), em colaboração com o Prof. Marcos N. Eberlin do Laboratório ThoMSon/UNICAMP. A técnica de ionização utilizada foi a de ionização por elétron-spray, em modo positivo (ESI-(+)-MS). As condições empregadas foram: temperatura da fonte: 80°C , temperatura de dessolvação: 80°C , voltagem: 40V. Os complexos foram diluídos em metanol/água (1:1) em um frasco de 1 mL, sendo as amostras injetadas utilizando-se uma seringa, a uma velocidade de $10 \mu\text{L}/\text{min}$. Os espectros foram obtidos na faixa de m/z de 50 a 1500.

3.1.7. Estudos da interação com a molécula de CO_2

Os estudos da interação dos compostos de coordenação de cobre frente à molécula de CO_2 foram realizados através de três metodologias distintas, sendo estas:

- Reação entre o pró-ligante, o sal de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Na_2CO_3 ,

em metanol / água: obtenção de padrões para espectroscopia de infravermelho;

- Reação entre o composto de coordenação de cobre e CO₂ atmosférico, em meio aquoso básico (pH 8,5-9,0);
- Reação entre o composto de coordenação de cobre, em meio aquoso básico (pH 8,5-9,0), e CO₂ gerado *in situ*.

3.2- Sínteses Orgânicas

3.2.1 Síntese do 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (pró-ligante L₁)

A síntese do pró-ligante L₁ foi realizada através da modificação da rota sintética já descrita na literatura (GUIEU et al., 2004).

O pro-ligante foi sintetizado a partir da condensação entre o 2-piridincarboxialdeído (5,0 mL; 52,3 mmol) e o 1-amino-propan-2-ol (4,1 mL; 52,3 mmol) em 50 mL de metanol. Os reagentes foram adicionados em um balão de fundo redondo e a solução permaneceu sob agitação durante duas horas. Em seguida foi adicionado, em pequenas porções e sob banho de gelo, NaBH₄ (2,0 g; 52,3 mmol) e a solução foi agitada por mais duas horas. Após verificado o término da reação por cromatografia de camada delgada (eluente: metanol) foi adicionado ao balão 50 mL de água destilada e a solução foi concentrada em evaporador rotatório a 50 °C até obter-se um volume de aproximadamente 20 mL. Foram realizadas sucessivas extrações com diclorometano (20 mL cada), até que a fase aquosa se tornasse incolor. Foi adicionado MgSO₄ anidro à fase orgânica a fim de se remover os resíduos de água em solução. A solução permaneceu em repouso durante 15 minutos, foi filtrada e teve o solvente removido em evaporador rotatório a 50 °C. Foi obtido um óleo amarelo claro. Após três dias na geladeira foi observada a formação de um sólido amarelo claro, o qual foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H. Rendimento: 7,4 g; 85%.

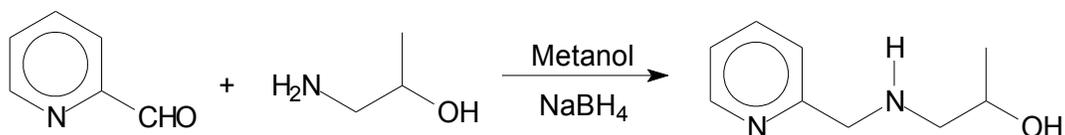


Figura 5. Esquema de síntese do pró-ligante L₁.

3.2.2 Síntese do 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol (pró-ligante L₂)

O pró-ligante L₂ foi sintetizado a partir da condensação entre o 2-carboxipiridilaldeído (5,0 mL; 52,3 mmol) e o monoaminoetanol (3,16 mL; 52,3 mmol) em metanol (50 mL), utilizando a rota sintética previamente descrita na literatura (Striengler e Dittel, 2005). O óleo amarelo claro obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H. Rendimento: 6,877 g; 86%.

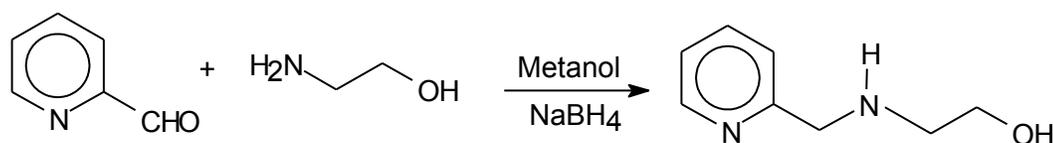


Figura 6. Esquema de síntese do pró-ligante L₂.

3.2.3 Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L₃)

A síntese do pró-ligante L₃ foi realizada através da modificação da rota sintética previamente descrita na literatura (Neves et al., 1995).

O pró-ligante foi sintetizado a partir da reação de condensação entre o 2-(aminometil)piridina (5,5 mL; 52,3 mmol) e o 2-carboxipiridilaldeído (5,5 mL; 52,3 mmol), em 40 mL de metanol. Os reagentes foram adicionados em um balão de fundo redondo e a solução permaneceu sob agitação durante uma hora. Em seguida foi adicionado, em pequenas porções e sob banho de gelo, NaBH₄ (2,0 g; 52,3 mmol). Após 24 horas foi adicionado HCl concentrado, sob banho de gelo e em pequenas porções, até que a solução atingisse pH 2. A solução se tornou alaranjada e foi observada a formação de um precipitado branco (NaCl). A reação

foi mantida sob agitação magneticamente por mais 24 horas e após este período a mesma foi concentrada em evaporador rotatório a 50°C. O óleo obtido foi solubilizado em água destilada e, em seguida, foram realizadas sucessivas extrações com diclorometano até que a fase orgânica se tornasse incolor, sendo a mesma descartada. À fase aquosa foi adicionado Na₂CO₃, lentamente e sob agitação vigorosa, até que a solução atingisse pH 10. Foram realizadas, novamente, sucessivas extrações com diclorometano, até que a fase orgânica se tornasse incolor. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro a fim de se remover os resíduos de água em solução. A solução permaneceu em repouso por 15 minutos e em seguida foi filtrada e concentrada em evaporador rotatório a 50°C. Foi obtido um óleo castanho-avermelhado e o mesmo foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H. Rendimento: 8,50 g; 82%.

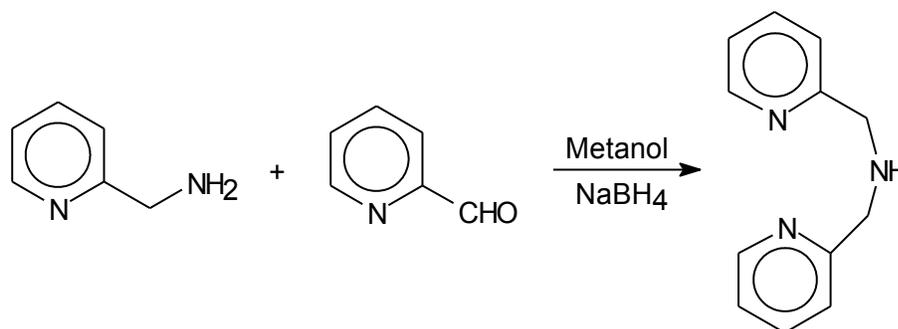


Figura 7. Esquema de síntese do pró-ligante L₃.

3.2.4 Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L₄)

O pró-ligante L₄ foi sintetizado a partir da reação de condensação entre o 2-aminometilpiridina (3,0 mL; 28,5 mmol) e o salicilaldeído (3,0 mL; 28,5 mmol), em metanol (40 mL), utilizando a rota sintética previamente descrita na literatura (Neves et al., 1993). O sólido amarelo bem claro obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H. Rendimento: 4,21g; 67%.

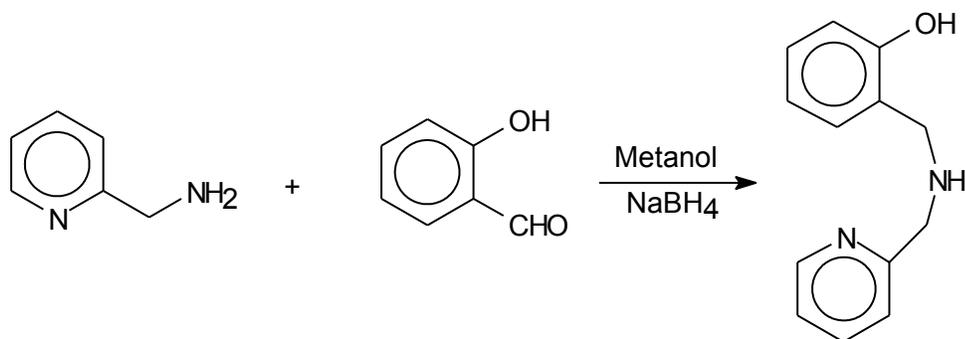


Figura 8. Esquema de síntese do pró-ligante L₄.

3.3- Sínteses Inorgânicas

3.3.1 – Síntese dos complexos de partida (C₁, C₂, C₃ e C₄)

3.3.1.1 Síntese do [Cu(1[(piridina-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol)(Cl₂)]·CH₃OH (complexo C₁)

Este complexo foi sintetizado através de modificações da rota sintética previamente descrita na literatura (BULL, 2008).

O complexo C₁ foi obtido através da reação entre uma solução metanólica do pró-ligante (1[(piridina-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol) (0,17g; 1,0 mmol) (L₁) e uma solução metanólica do sal CuCl₂·2H₂O (0,17g; 1,0 mmol). Em um béquer o pró-ligante foi solubilizado e em seguida adicionou-se, sob agitação, a solução metanólica contendo o sal de cobre previamente preparada. Após a adição do sal obteve-se uma solução de coloração azul esverdeada, a qual permaneceu sob agitação durante 15 minutos. A solução foi filtrada e deixada em repouso. Após alguns dias foi observada a formação de cristais azuis na solução, os quais foram cuidadosamente separados. Rendimento: 0,226 g; 76%.

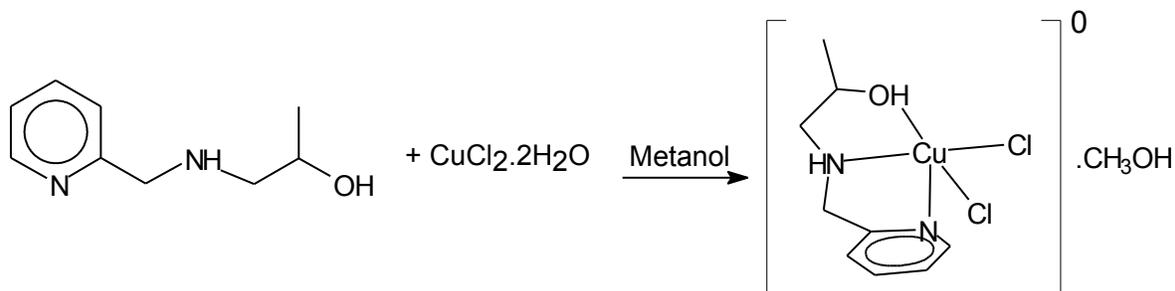


Figura 9. Esquema de síntese do complexo C_1 .

3.3.1.2 Síntese do [Cu(2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol(Cl₂)] (complexo C_2).

Este complexo foi sintetizado através de modificações da rota sintética previamente descrita na literatura (BULL, 2008).

O complexo C_2 foi obtido através da reação entre uma solução metanólica do pró-ligante 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol (L_3) (0,30 g; 2,0 mmol) e uma solução metanólica do sal $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,34 g; 2,0 mmol). Em um béquer o pró-ligante foi solubilizado e em seguida adicionou-se, sob agitação, a solução metanólica contendo o sal de cobre previamente preparada. Após a adição do sal obteve-se uma solução de coloração azul, a qual permaneceu sob agitação durante 15 minutos. A solução foi filtrada e deixada em repouso. Após alguns dias foi observada a formação de cristais azuis na solução, os quais foram cuidadosamente separados. Rendimento: 0,370 g; 64 %.

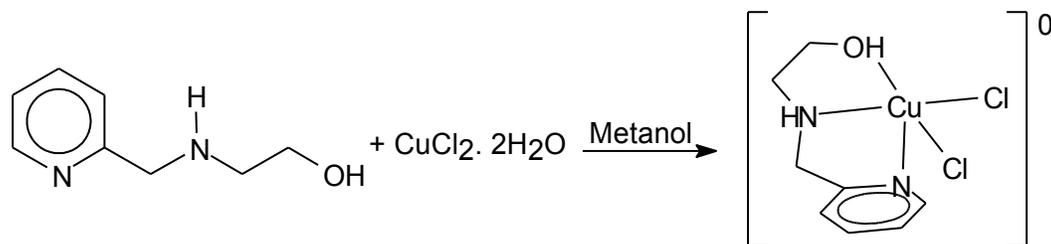


Figura 10. Esquema de síntese do complexo C_2 .

3.3.1.3 Síntese do [Cu(bis-(2-piridilmetil)amina)(Cl₂)].CH₃OH (complexo C₃)

A síntese do complexo C₃ foi realizada através de modificações da rota sintética previamente descrita na literatura (Choi et al, 2003).

Reagiu-se uma solução metanólica do pró-ligante bis-(2-piridilmetil)amina (L₃) (0,40 g; 2,0 mmol) e uma solução metanólica do sal CuCl₂.2H₂O (0,34 g; 2,0 mmol). Em um béquer o pró-ligante foi solubilizado e em seguida adicionou-se, sob agitação, a solução contendo o sal de cobre previamente preparada. Após a adição do sal obteve-se uma solução de coloração azul intensa, a qual permaneceu sob agitação durante 15 minutos. A solução foi filtrada e deixada em repouso. Após um dia de repouso foi observada a formação de cristais azuis na solução, os quais foram cuidadosamente separados. Rendimento: 0,391 g; 59%.

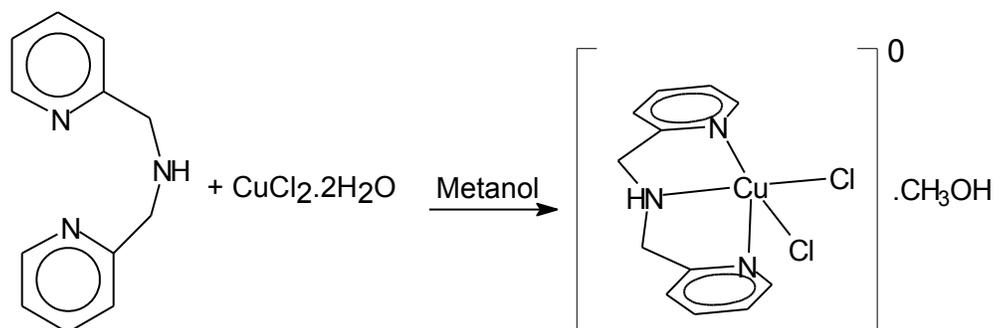


Figura 11. Esquema de síntese do complexo C₃.

3.3.1.4 Síntese do [Cu(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina(Cl₂)].H₂O (complexo C₄).

Este complexo foi sintetizado seguindo-se a rota sintética previamente descrita na literatura (BULL, 2008).

Rendimento: 0,262 g; 75%.

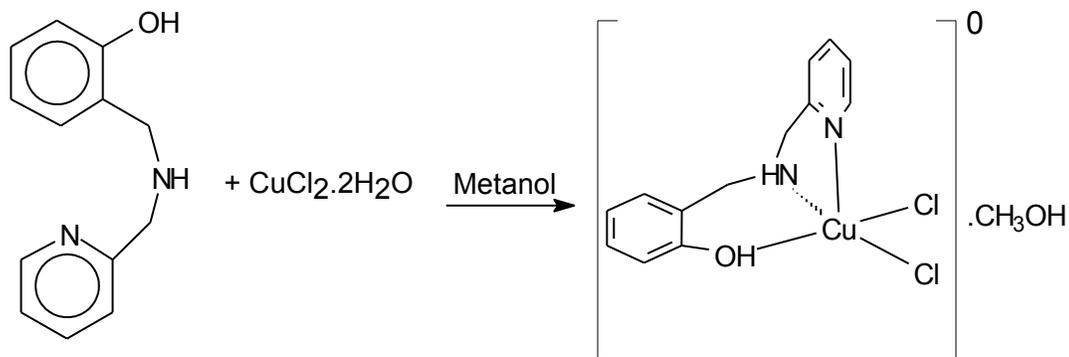


Figura 12. Esquema de síntese do complexo C₄.

3.3.2 – Estudos de Reatividade

3.3.2.1 Investigação da reação entre os pró-ligantes L₁, L₂, L₃, L₄, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃

Todas as reações foram realizadas seguindo o mesmo procedimento. Em um béquer foi dissolvido o pró-ligante (1 mmol) em metanol e em seguida, sob agitação, foi adicionada uma solução metanólica do sal de cobre (1 mmol) e uma solução aquosa de carbonato de sódio (1 mmol). A solução resultante foi mantida sob agitação por cerca de 10 minutos, filtrada para remover compostos insolúveis e o Na₂CO₃ que não reagiu e deixada em repouso.

3.3.2.1.1 Reação entre o pró-ligante L₁, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido de coloração verde na solução de coloração também verde, o qual foi separado através de filtração.

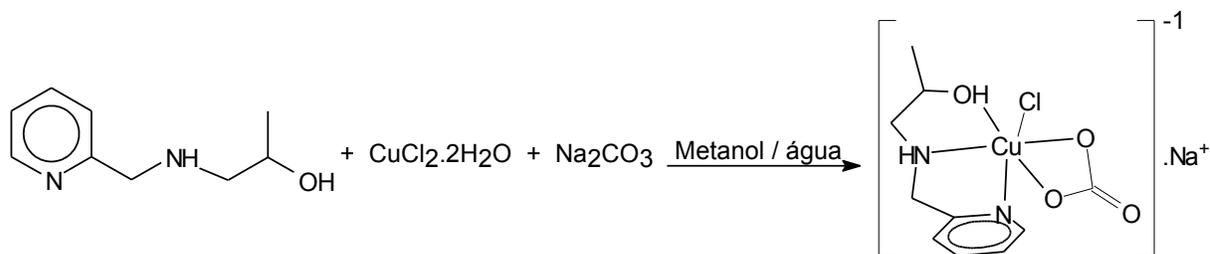


Figura 13. Esquema da reação entre o pró-ligante L₁, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃.

3.3.2.1.2 Reação entre o pró-ligante L₂, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração também verde, o qual foi separado através de filtração.

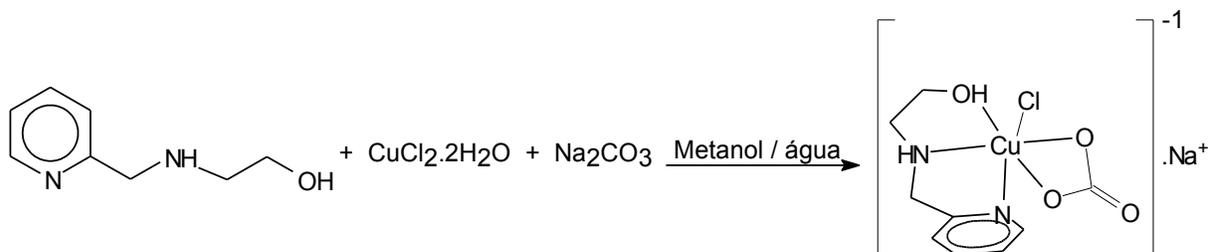


Figura 14. Esquema da reação entre o pró-ligante L₂, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃.

3.3.2.1.3 Reação entre o pró-ligante L₃, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo azul na solução de coloração também azul, o qual foi separado através de filtração.

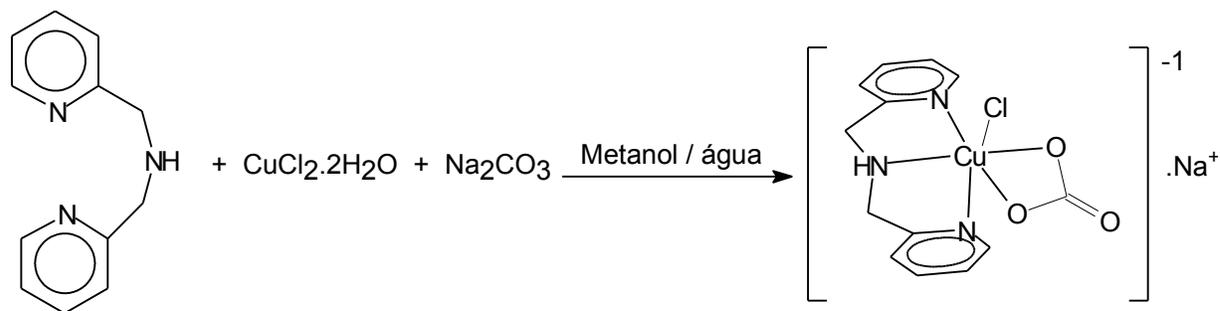


Figura 15. Esquema da reação entre o pró-ligante L₃, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃.

3.3.2.1.4 Reação entre o pró-ligante L₄, CuCl₂·2H₂O e Na₂CO₃

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo marrom na solução de coloração verde, o qual foi separado através de filtração.

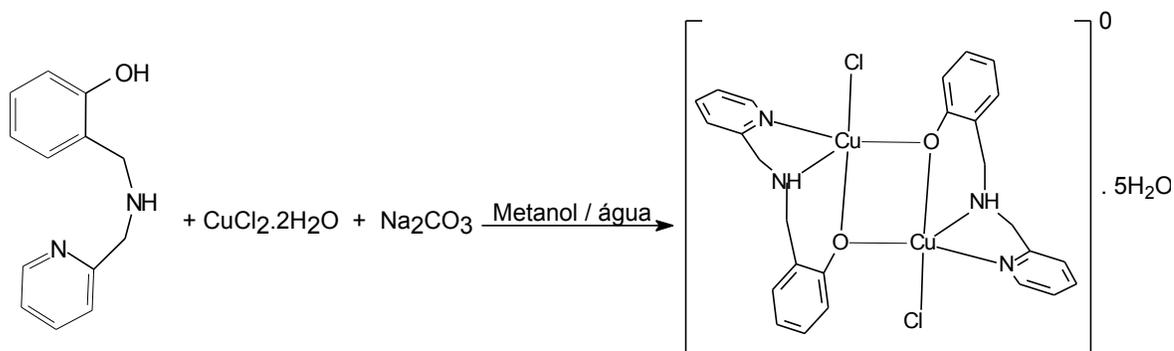


Figura 16. Esquema da reação entre o pró-ligante L_4 , $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e Na_2CO_3 (proposta feita com base em estudos de difração de raios X, os quais serão apresentados posteriormente neste trabalho).

3.3.2.2 Investigação da reação entre os complexos de partida C_1 , C_2 , C_3 e C_4 e CO_2 atmosférico

Todas as reações foram realizadas seguindo o mesmo procedimento. Em um béquer foi dissolvido o complexo de cobre (1 mmol) em água e em seguida adicionou-se uma solução básica (NaOH) até pH 8,5-9,0. Após a basificação da solução a mesma foi filtrada e deixada em repouso para que pudesse reagir com o CO_2 atmosférico.

3.3.2.2.1 Reação entre o Complexo C_1 e CO_2 atmosférico

Após duas semanas em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.

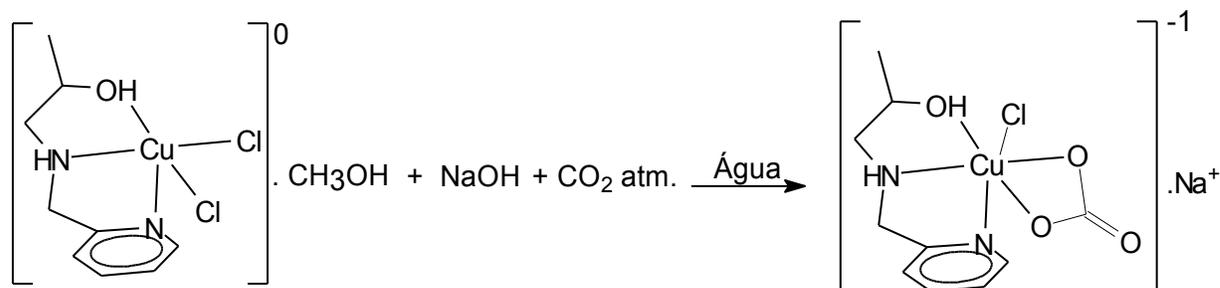


Figura 17. Esquema da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 atmosférico.

3.3.2.2.2 Reação entre o Complexo C₂ e CO₂ atmosférico

Após duas semanas de repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.

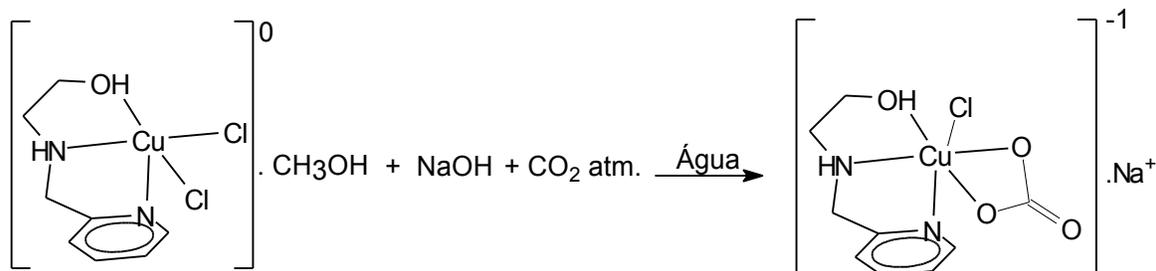


Figura 18. Esquema da reação entre o complexo C₂ e o CO₂ atmosférico.

3.3.2.2.3 Reação entre o Complexo C₃ e CO₂ atmosférico

Após uma semana em repouso foi observada a formação de cristais azuis na solução de coloração também azul, os quais foram cuidadosamente separados.

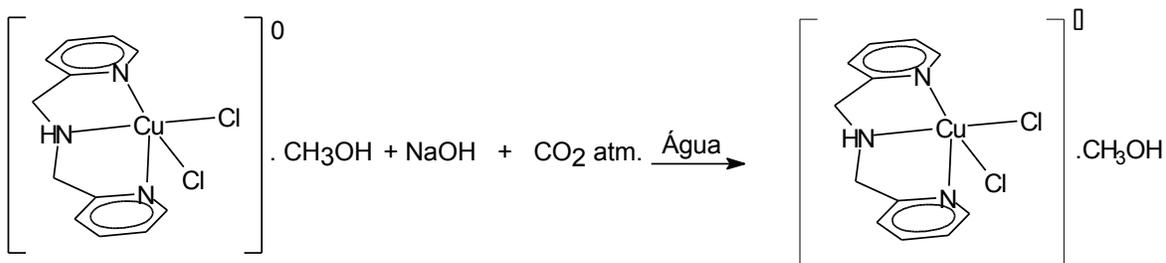


Figura 19. Esquema da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ atmosférico.

3.3.2.2.4 Reação entre o Complexo C₄ e CO₂ atmosférico

Após uma semana em repouso foi observada a formação de cristais verdes na solução de coloração verde, os quais foram cuidadosamente separados. Após mais uma semana de repouso foi observada a formação de um sólido amorfo marrom na solução de coloração verde, o qual foi separado através de filtração.

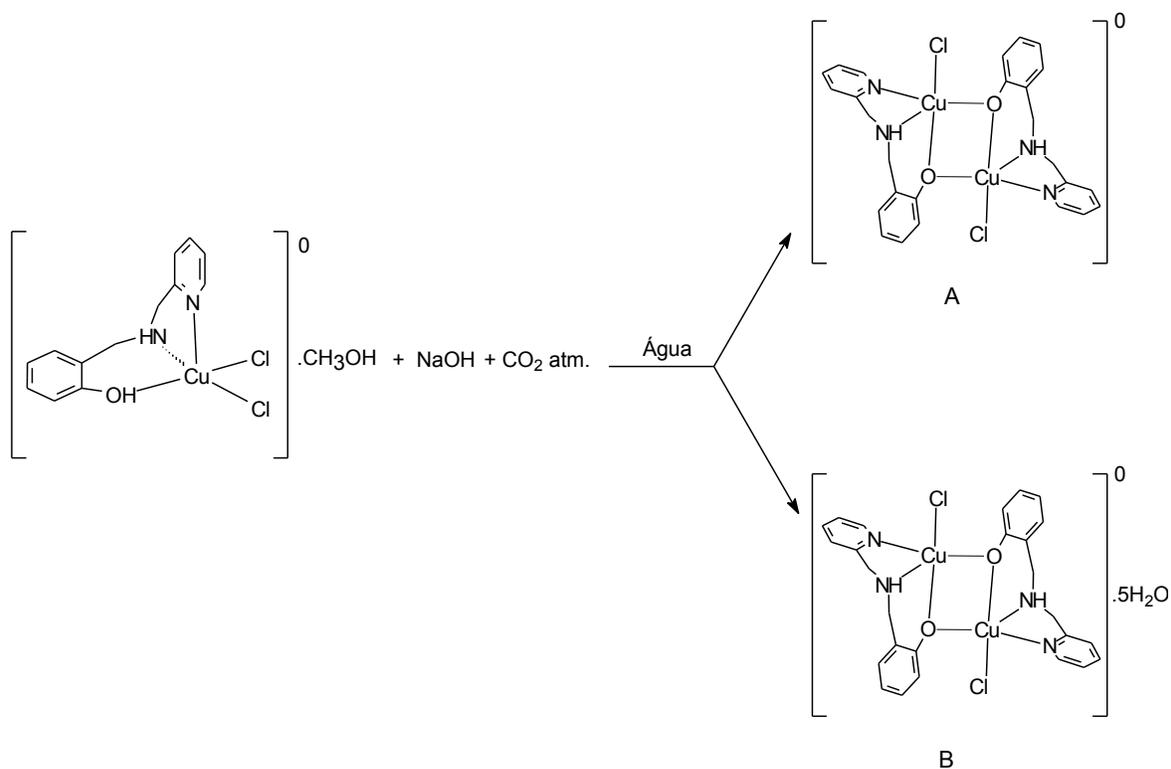


Figura 20. Esquema da reação entre o complexo C₄ e o CO₂ atmosférico, produto cristalino (A) e produto amorfo (B).

3.3.2.3 Investigação da reação entre os complexos de partida C₁, C₂, C₃ e C₄ e CO₂ gerado *in situ*

Todas as reações foram realizadas seguindo o mesmo procedimento. Em um béquer foi dissolvido o complexo (1 mmol) em água e em seguida adicionou-se uma solução básica (NaOH) até pH 8,5-9,0. Após a basificação da solução o CO₂ gerado foi borbulhado na mesma, durante 5 minutos, esta foi filtrada e deixada em repouso. O CO₂ foi gerado através da adição de uma solução de ácido clorídrico concentrado à carbonato de sódio sólido (quantidade indeterminada, o suficiente para gerar o CO₂ durante 5 minutos). A reação de formação do CO₂ é a seguinte:



O sistema montado para realizar o borbulhamento do CO₂ é apresentado na figura a seguir.

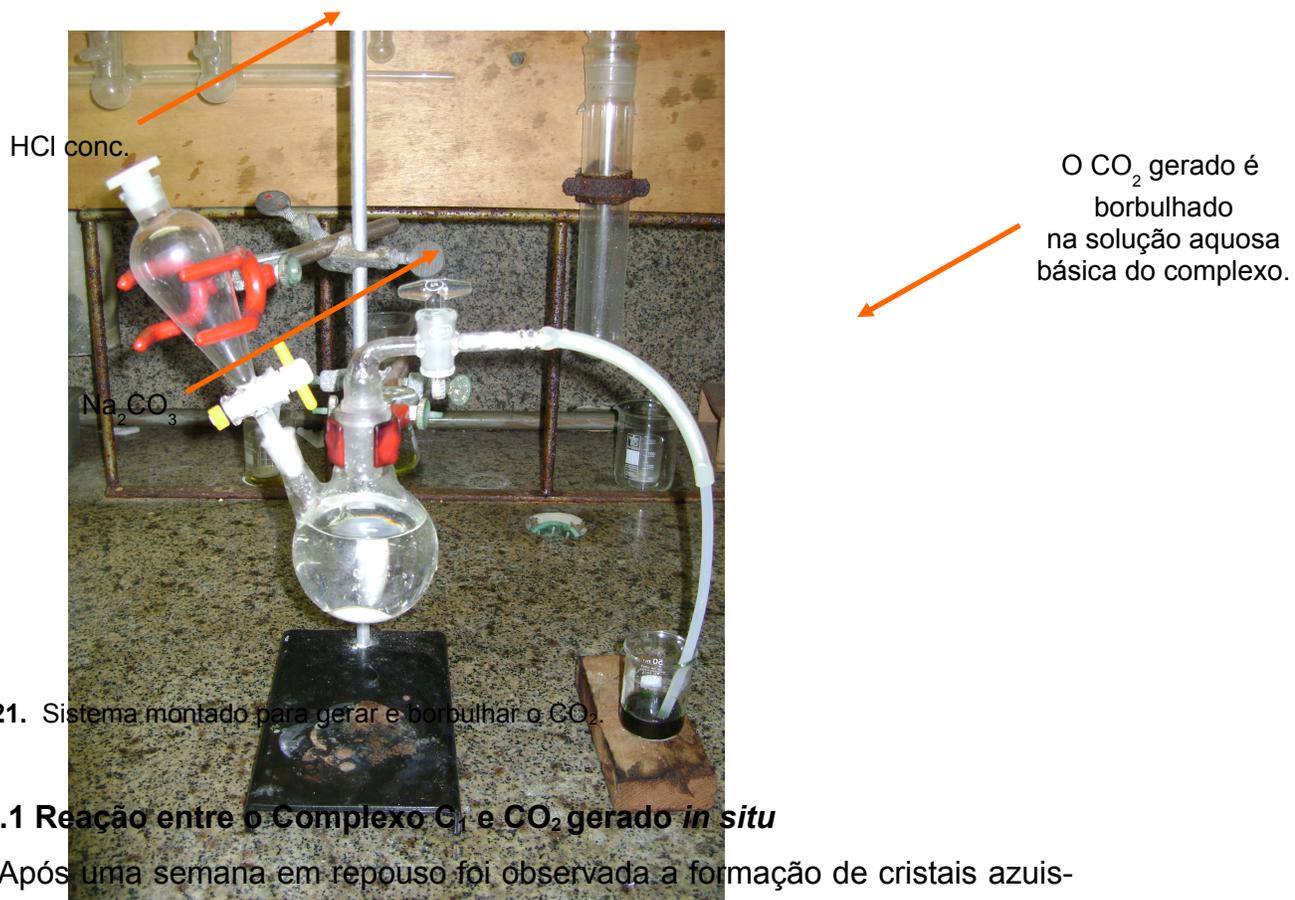


Figura 21. Sistema montado para gerar e borbulhar o CO_2 .

3.3.2.3.1 Reação entre o Complexo C_1 e CO_2 gerado *in situ*

Após uma semana em repouso foi observada a formação de cristais azuis-esverdeados na solução de coloração azul, os quais foram cuidadosamente separados.

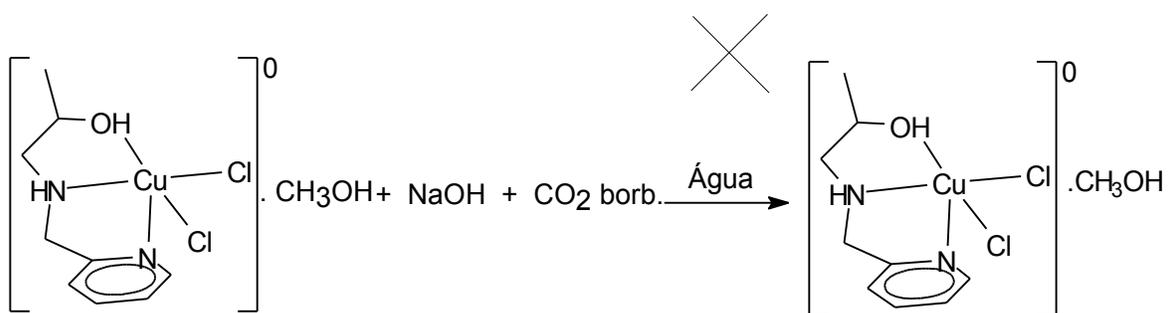


Figura 22. Esquema da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 gerado *in situ*.

3.3.2.3.2 Reação entre o Complexo C_2 e CO_2 gerado *in situ*

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.

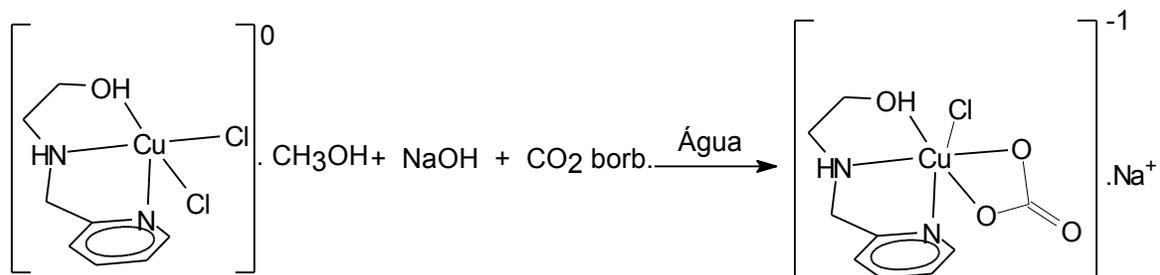


Figura 23. Esquema da reação entre o complexo C₂ e o CO₂ gerado *in situ*.

3.3.2.3.3 Reação entre o Complexo C₃ e CO₂ gerado *in situ*

Após uma semana em repouso foi observada a formação de cristais azuis na solução de coloração azul, os quais foram cuidadosamente separados.

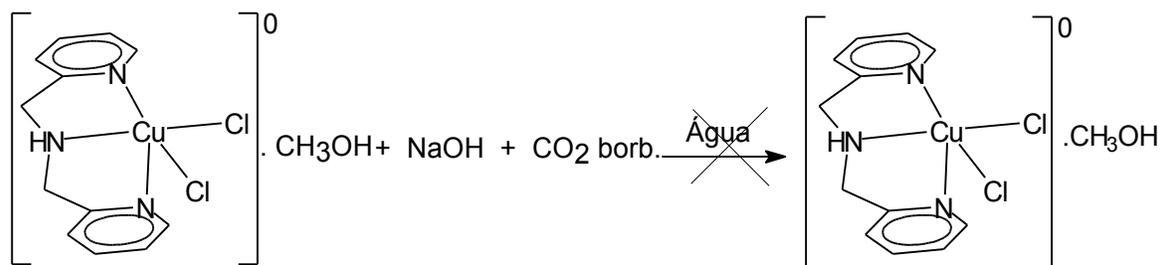


Figura 24. Esquema da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ gerado *in situ*.

3.3.2.3.4 Reação entre o Complexo C₄ e CO₂ gerado *in situ*

Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo marrom na solução de coloração verde, o qual foi separado através de filtração.

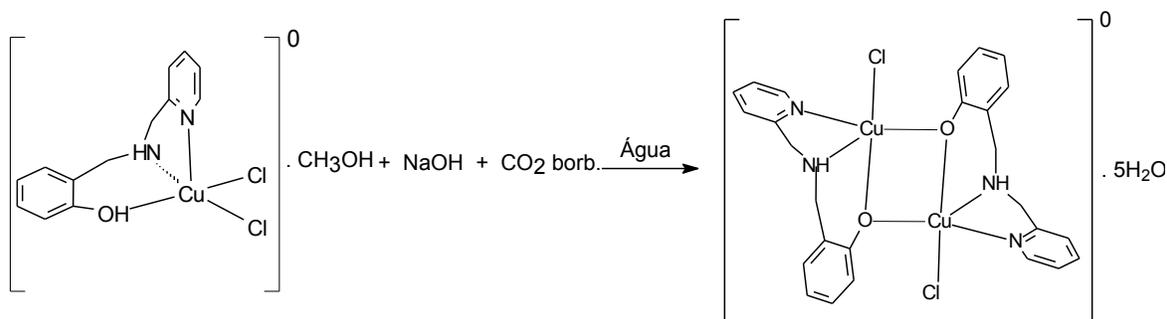


Figura 25. Esquema da reação entre o complexo C_4 e o CO_2 gerado *in situ*.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Compostos Orgânicos

4.1.1 Pró-ligantes L_1 e L_2

Os pró-ligantes L_1 e L_2 possuem uma estrutura bastante semelhante, logo, seus espectros de infravermelho também o são. Os dois apresentam um anel piridínico, portanto apresentam bandas na região de 1430 a 1590 cm^{-1} , características das ligações C=C e C=N e na região de 760 cm^{-1} , característica da deformação angular fora do plano das ligações C-H. Estas bandas são características de anel benzênico 1,2-dissubstituído. A presença de um heteroátomo (neste caso o N) no anel aromático lhe confere um caráter de anel substituído, somando-se a isto há a presença de um metileno ligado na posição 2 do anel aromático, fazendo com que o mesmo se comporte como um anel 1,2-dissubstituído. Outra banda que confirma a presença de um anel aromático nos pró-ligantes é a banda de deformação axial de C-H, na região de 3016 cm^{-1} . Outra característica dos dois pró-ligantes é a presença de uma hidroxila (OH), que faz com que ambos os espectros apresentem uma banda larga na região de 3300 cm^{-1} , sendo esta atribuída à deformação axial da ligação O-H. A presença dos grupos metilenos, presentes nos dois pró-ligantes, é confirmada pelas bandas de deformação axial assimétrica e simétrica de C-H alifáticos na região de 2930 e 2850 cm^{-1} . A única diferença existente entre os pró-ligantes L_1 e L_2 é a presença de um grupo metila no pró-ligante L_1 . Devido à presença deste grupo, o pró-ligante

L₁ apresenta uma banda adicional (não presente no espectro do pró-ligante L₂) na região de 2970 cm⁻¹. (Silverstein e Webster, 2000; Guieu et al., 2004).

Os espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L₁ e L₂ são apresentados na figura que segue.

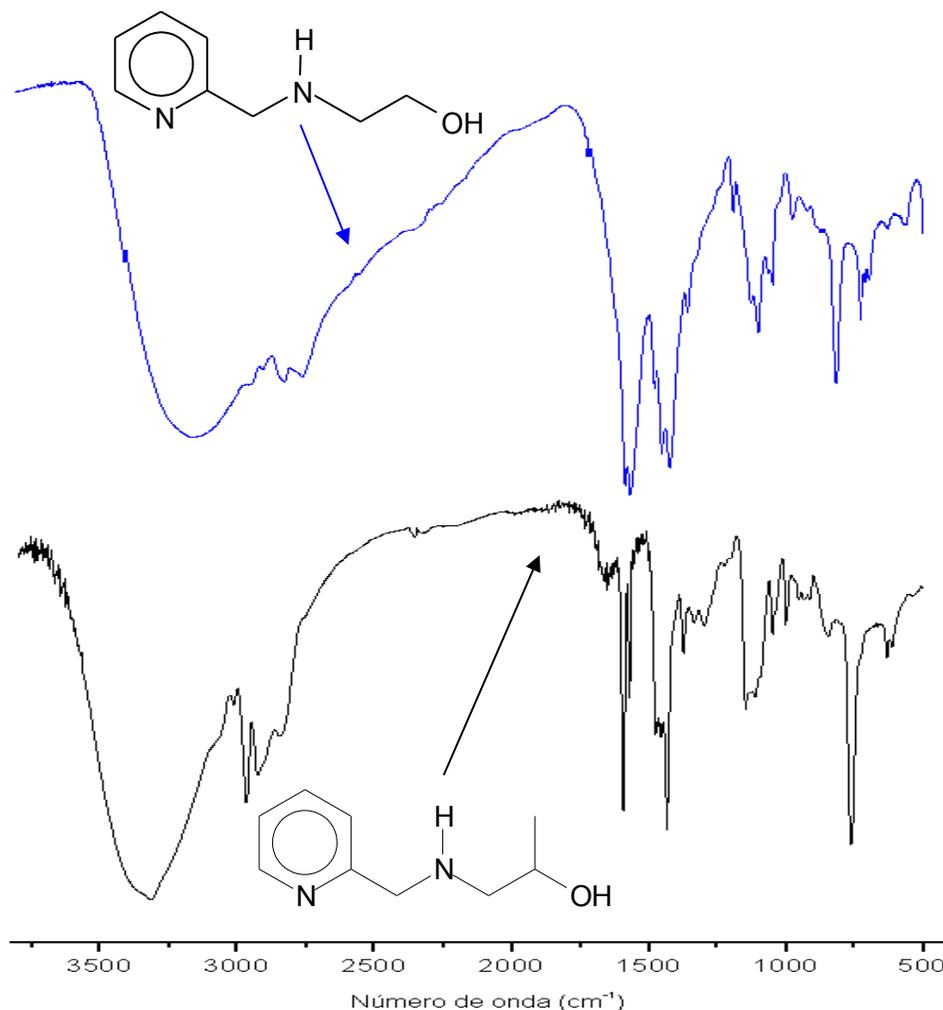


Figura 26. Espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L₁ (preto) e L₂ (azul), obtidos em filme sob pastilha de KBr.

As principais bandas observadas no espectro de infravermelho dos pró-ligantes L₁ e L₂ são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos pró-ligantes L₁ e L₂ e suas respectivas atribuições.

Pró-ligante L ₁		Pró-ligante L ₂	
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3315	v OH	3306	v OH
3016	v CH _{Aromático}	3016	v CH _{Aromático}
2970; 2930 / 2847	v CH ₃ ; v _{as} CH ₂ / v _s CH ₂	2930 / 2849	v _{as} CH ₂ / v _s CH ₂
1595; 1572; 1458; 1437	v C=C; v C=N	1595; 1572; 1477; 1435	v C=C; v C=N
764	γ-CH	762	γ-CH
735	β-anel	729	β-anel

No espectro de RMN ¹H para o pró-ligante L₁ são observados nove sinais. Entre 7,15 e 8,54 ppm são encontrados os quatro sinais referentes aos hidrogênios aromáticos (H₁, H₂, H₃ e H₄). Em 3,91 ppm é observado um simpleto, sendo este atribuído aos prótons do grupo metileno ligado ao anel piridínico (H₅). Em 3,80 ppm encontra-se um multipeto referente ao hidrogênio do carbono terciário alifático (H₆). Em 2,74 e 2,71 ppm observa-se os sinais referentes aos hidrogênios do grupo metileno ligado à amina (H₇ e H_{7'}). Os prótons do grupo metila são responsáveis pelo sinal em 1,13 ppm (H₉). (BULL, 2008)

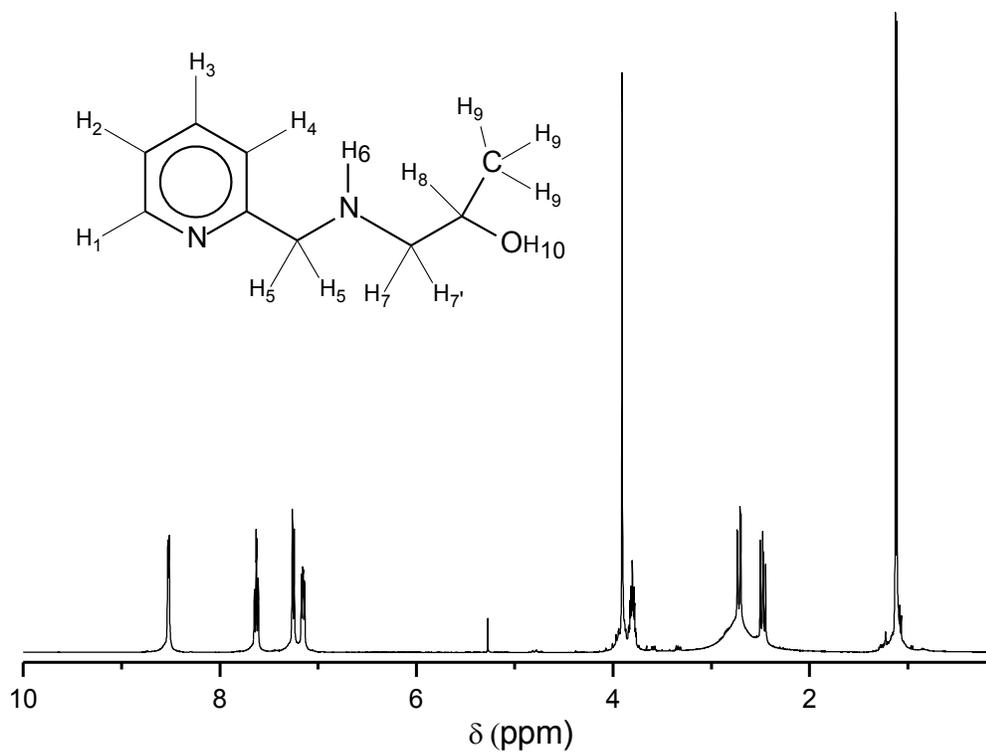


Figura 27. Espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L_1 , obtido em CDCl_3 .

A Tabela 2 apresenta os resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_1 .

Tabela 2. Resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_1 .

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade observada	$J_{\text{observado}}$ (ppm)	Integral	Número de prótons	Atribuição
8,54	Dupleto	$J_{1-2} = 4,76$	0,25	1,0	H_1
7,63	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$	0,24	0,96	H_3
7,26	Dupleto	$J_{4-3} = 7,69$	0,25	1,0	H_4
7,15	Duplo dupleto	$J_{2-3} = 7,32$ $J_{2-1} = 5,13$	0,21	0,8	H_2
3,91	Simpleto	-	0,49	1,9	H_5
3,89-3,78	Multipleteo	-	0,23	0,9	H_8
2,74	Duplo dupleto	$J_{7-7'} = 12,08$	0,24	0,9	H_7

		$J_{7-6} = 2,23$			
2,71	Duplo duplete	$J_{7-7'} = 12,27$ $J_{7-8} = 9,52$	0,24	0,9	H ₇
1,13	Duplete	$J_{9-8} = 6,22$	0,75	3,0	H ₈

No espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L₂ são observados oito sinais. Entre 7,18 e 8,49 ppm são encontrados os quatro sinais referentes aos prótons do anel aromático (H₁, H₂, H₃, e H₄). Em 3,92 ppm é observado um simpleto, o qual é atribuído aos prótons do grupo metileno ligado ao anel piridínico (H₅). Em 3,72 e 2,89 ppm encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios dos grupos metilenos alifáticos (H₇, H_{7'} e H₈). Um simpleto é observado em 3,18 ppm, atribuído ao próton N-H (H₆). (BULL, 2008)

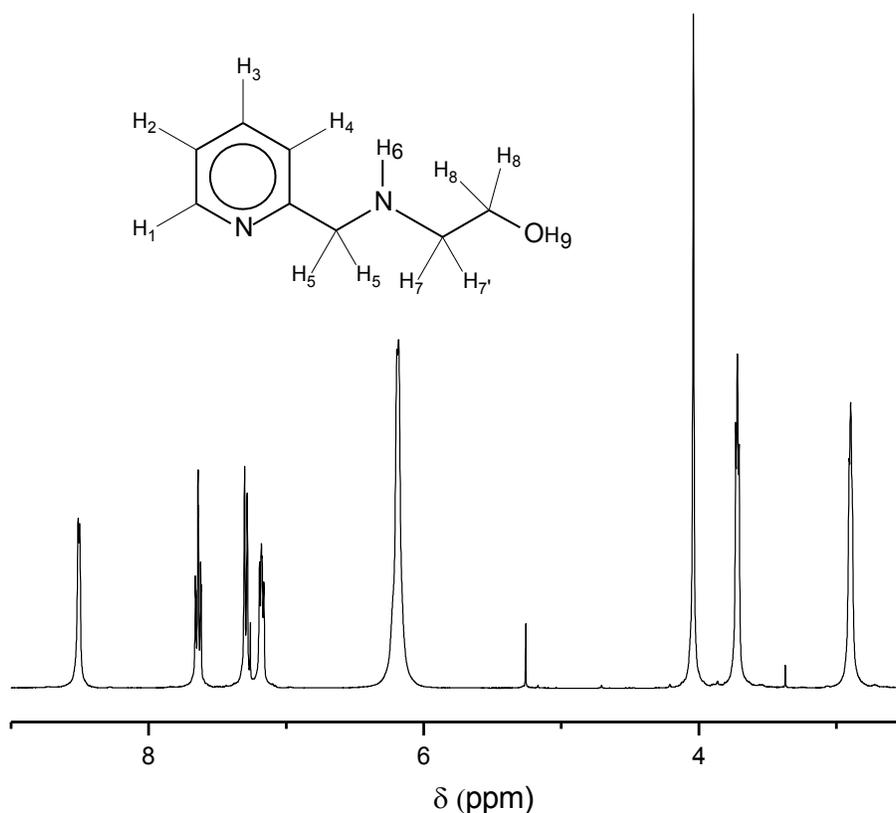


Figura 28. Espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L₂, obtido em CDCl_3 .

A Tabela 3 apresenta os resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L₂.

Tabela 3. Resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_2 .

δ observado (ppm)	Multiplicidade observada	J observado (ppm)	Integral	Número de prótons	Atribuição
8,49	Dupleto	$J_{1-2} = 4,39$	0,33	1,0	H_1
7,64	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,46$	0,33	1,0	H_3
7,29	Dupleto	$J_{4-3} = 7,69$	0,36	1,1	H_4
7,18	Duplo dupleto	$J_{2-3} = 6,44$ $J_{2-1} = 5,31$	0,30	0,9	H_2
3,92	Simpleto	-	0,62	1,9	H_5
3,72	Tripleto	$J_{8-7} = 5,49$ $J_{8'-7'} = 4,39$	0,65	1,97	H_8
3,18	Simpleto	-	0,53	1,6	H_6
2,89	Simpleto	-	0,66	2,0	H_7

Os resultados de RMN ^1H e espectroscopia de infravermelho confirmaram a obtenção dos ligantes L_1 e L_2 .

4.1.2 Pró-ligantes L_3 e L_4

Os pró-ligantes L_3 e L_4 apresentam estruturas bastante semelhante, sendo assim, seus espectros de infravermelho possuem bandas em comum. Os dois pró-ligantes possuem anel piridínico, portanto, apresentam em seus espectros bandas características das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ na região de 1430 a 1590 cm^{-1} . A banda na região de 760 cm^{-1} , também presente nos dois espectros, confirma a presença de um anel aromático 1,2- dissustituído (neste caso, piridina). A presença dos grupos metílenos é confirmada pelo aparecimento das bandas de estiramentos $\text{C}-\text{H}$ alifáticos na região 2930 e 2850 cm^{-1} . A presença do nitrogênio amínico, dos dois pró-ligantes, é confirmada pelo surgimento de uma banda na região de 3370 cm^{-1} (L_3) e 3260 cm^{-1} (L_4). A grande diferença entre os pró-ligantes L_3 e L_4 é que o L_4 possui um fenol, portanto, seu espectro apresenta, além das bandas já citadas,

bandas na região de 1278 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$) e 3086 cm^{-1} ($\nu\text{ OH}$). (HORN, 2005; NEVES et al., 1993; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L_1 e L_2 são apresentados na Figura 29.

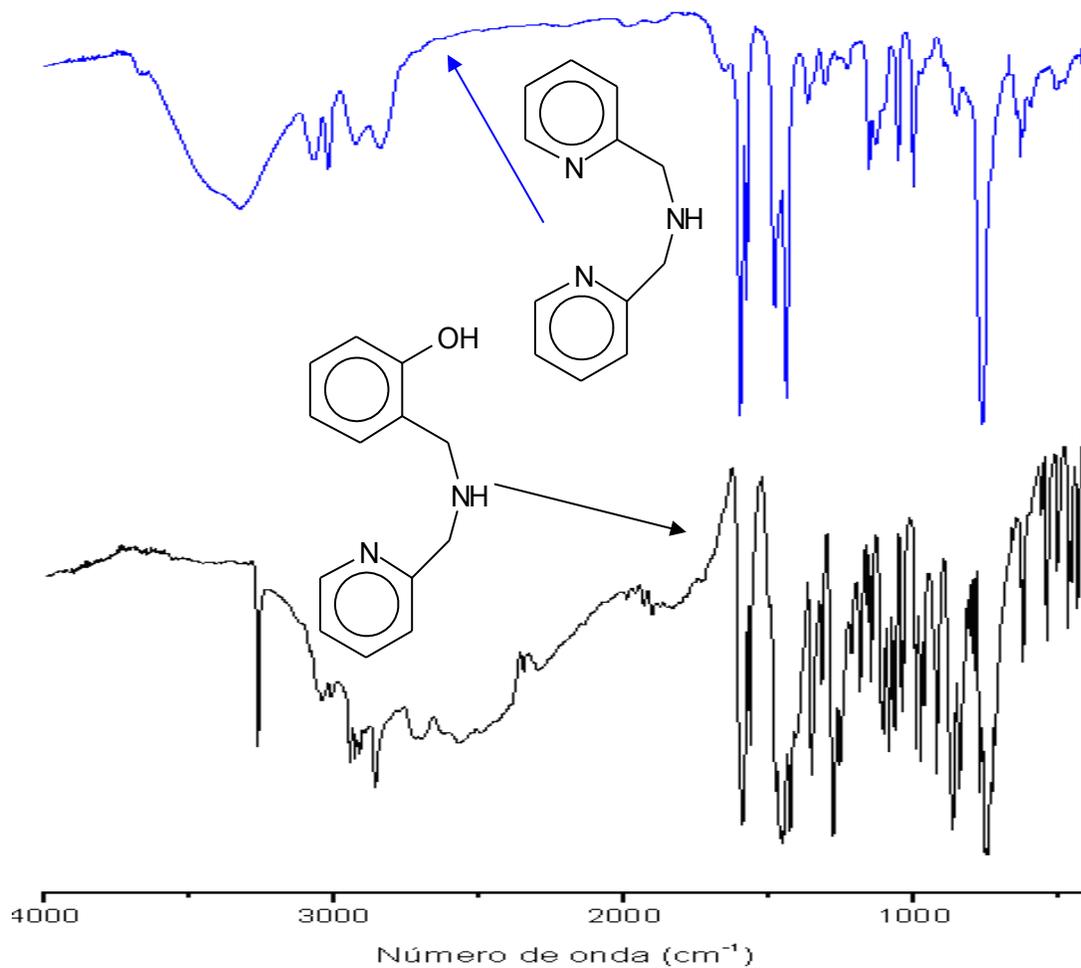


Figura 29. Espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L_3 (azul) e L_4 (preto), obtidos em filme sob pastilha de KBr.

As principais bandas observadas no espectro de infravermelho dos pró-ligantes L_1 e L_2 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos pró-ligantes L₃ e L₄ e suas respectivas atribuições.

Pró-ligante L ₃		Pró-ligante L ₄	
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3373	ν NH	3263	ν NH
3016; 3010	ν CH _{Aromático}	3042	ν CH _{Aromático}
2920; 2837	ν _{as} CH ₂ ; ν _s CH ₂	2930; 2860	ν _{as} CH ₂ ; ν _s CH ₂
1593; 1570; 1475; 1435	ν C=C; ν C=N	1593; 1502; 1479; 1454; 1430	ν C=C; ν C=N
760	γ-CH	775	γ-CH
733	β-anel	723	β-anel
		1278	ν C-O
		3086	ν OH

No espectro de RMN ¹H do pró-ligante L₃ são observados seis sinais referentes ao composto. Entre 7,08 e 8,48 ppm, região mais desblindada, são encontrados os quatro sinais referentes aos hidrogênios aromáticos (H₁, H₂, H₃, H₄ e H₁', H₂', H₃', H₄'). Em 3,90 ppm é observado um simpleto, sendo este atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos metílenos (H₆ e H₆'). Em 2,90 ppm é observado um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio aminico (H₇), este sinal apresenta um perfil alargado evidenciando a moderada velocidade de troca do hidrogênio do grupo N-H com o meio. (SILVERTEIN e WEBSTER, 2000; BULL, 2008).

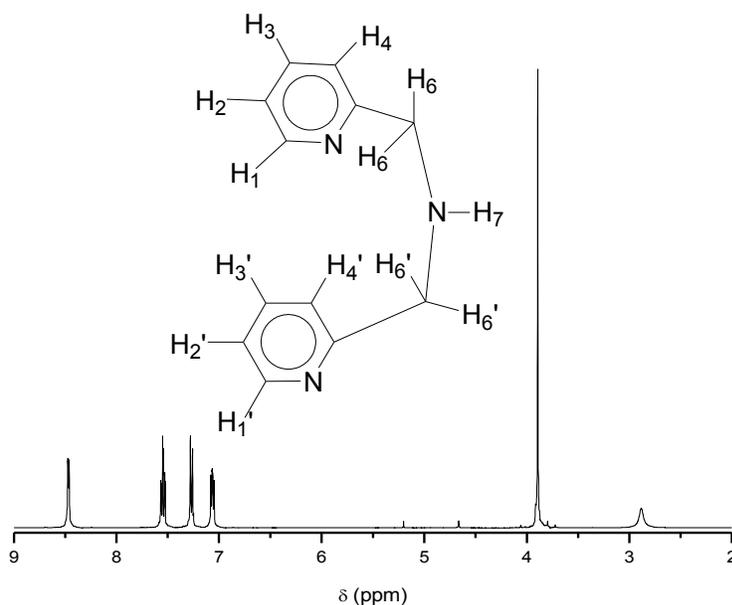


Figura 30. Espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L_3 .

A Tabela 5 apresenta os resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_3 .

Tabela 5. Resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_3 .

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Número de hidrogênios	Atribuição
8,47	Dupleto	$J_{1-2} = 4,03$	2	1
7,56	Duplo tripleto	$J_{3-4} \approx J_{3-2} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$	2	3
7,28	Dupleto	$J_{4-3} = 7,69$	2	4
7,09 – 7,05	Multipleteo	-	2	2
3,90	Simpleto	-	4	6
2,90	Simpleto	-	Sinal pouco intenso	7

No espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L_4 são observados oito sinais referentes ao composto. Entre 6,78 e 8,59 ppm, região mais desblindada, são encontrados seis sinais referentes aos hidrogênios aromáticos (H_3 , H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_8 , H_9 e H_{10}). Em 3,83 e 4,00 ppm são observados dois simpletos, sendo estes atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos metilenos (H_1 , H_2 e H_1' , H_2'). (BULL, 2008)

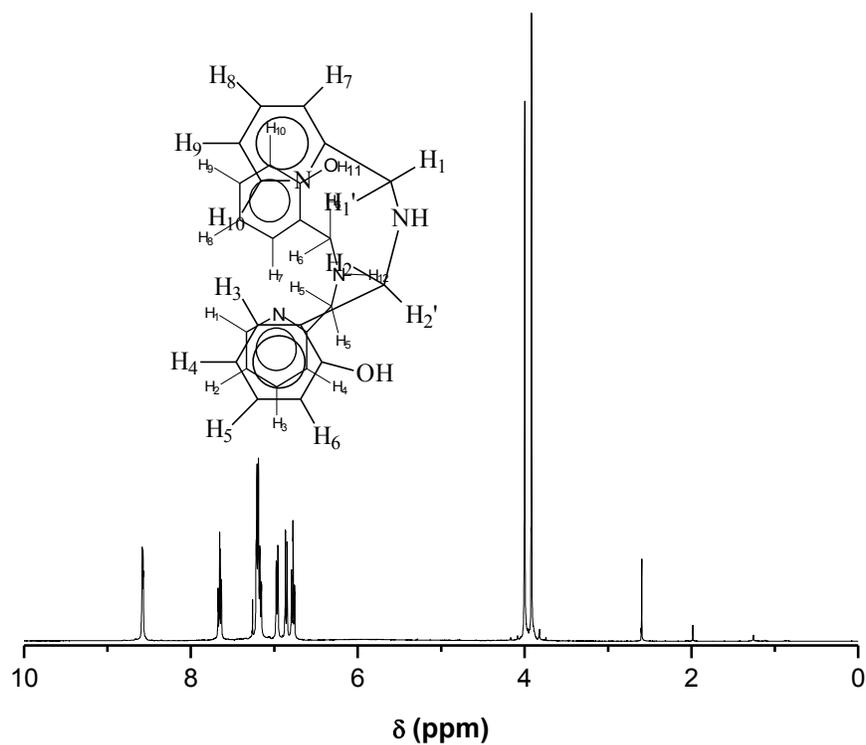


Figura 31. Espectro de RMN ^1H para o pró-ligante L_4 , obtido em CDCl_3 .

A Tabela 6 apresenta os resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_4 .

Tabela 6. Resultados de RMN ^1H para o pró-ligante L_3 .

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Número de hidrogênios	Atribuição
3,92	Simpleto	-	2	H_1, H_1'
4,00	Simpleto	-	2	H_2, H_2'
6,76 - 6,79	Duplo Duplete	$J_{4-3}=J_{4-5}= 7,32$ $J_{4-6}= 0,92$	1	H_4
6,85 - 6,87	Duplete	$J_{6-5}= 8,06$	1	H_6
6,96 - 6,98	Duplete	$J_{3-4}= 7,32$	1	H_3
7,16 - 7,21	Multiplete	-	3	$\text{H}_5, \text{H}_7, \text{H}_9$
7,64 - 7,68	Duplo Triplete	$J_{8-7}=J_{8-9}= 7,69$ $J_{8-10}= 1,65$	1	H_8
8,55 – 8,61	Duplo Duplete	$J_{10-9}= 5,31$ $J_{10-8}= 1,65$	1	H_{10}

Os resultados de RMN ^1H e espectroscopia de infravermelho confirmaram a obtenção dos ligantes L_3 e L_4 .

4.2- Compostos Inorgânicos

4.2.1 Complexos de partida (C_1 , C_2 , C_3 e C_4)

Os complexos de partida foram caracterizados apenas por espectroscopia de infravermelho, pois como estes já apresentam caracterização detalhada descrita (BULL, 2008), esta etapa não se fez necessária.

4.2.1.1 Complexos C_1 e C_2

Os espectros de infravermelho dos complexos C_1 e C_2 são bastante semelhantes, assim como os de seus respectivos ligantes L_1 e L_2 . São observadas, nos dois espectros, bandas características de ligações $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}-\text{H}$ (anel piridínico), $\text{N}-\text{H}$ (amina) e $\text{C}-\text{H}$ (metileno), entre outras. Para o espectro do complexo C_1 , além destas bandas, também é observada uma banda característica do grupo metila.

O deslocamento das bandas para regiões de maiores números de onda para os complexos, em relação aos ligantes, mostra que houve mudança na geometria do ligante e na força das ligações após a complexação com o metal.

A Figura 32 apresenta os espectros de infravermelho dos complexos C_1 e C_2 .

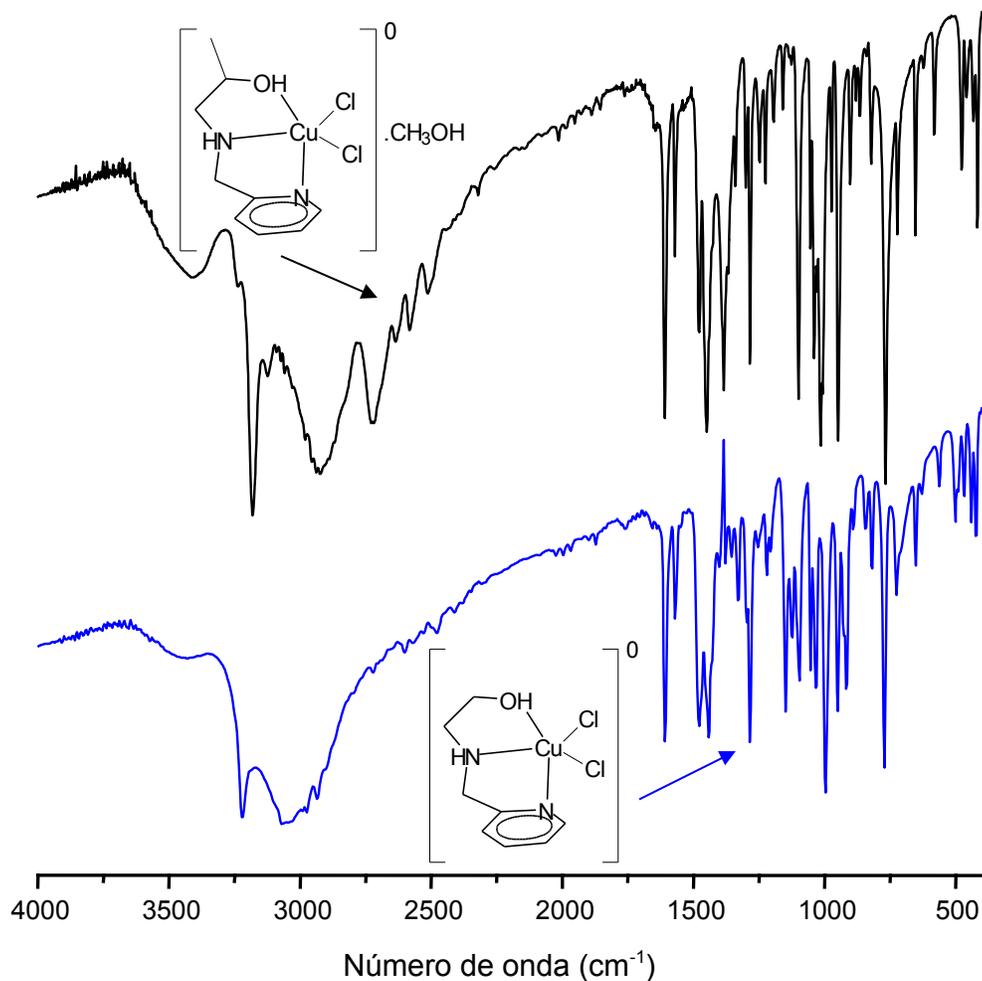


Figura 32. Espectros de Infravermelho para os complexos de partida C_1 (preto) e C_2 (azul), obtidos em pastilha de KBr.

As principais bandas obtidas no espectro de infravermelho para os complexos de partida C_1 e C_2 , são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos complexos C_1 e C_2 e suas respectivas atribuições.

Complexo C ₁		Complexo C ₂	
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3441	v OH	3438	v OH
3219	v NH	3180	v NH
3070	v CH _{Aromático}	3072	v CH _{Aromático}
2987, 2933	v CH ₂ ; v CH ₃	2937	v CH ₂
1606, 1570, 1477, 1448	v C=C; v C=N	1608; 1570; 1477; 1442	v C=C; v C=N
762	γ-CH	761	γ-CH
725	β-anel	723	β-anel

4.2.1.2 Complexos C₃ e C₄

Nos espectros de infravermelho dos complexos C₃ e C₄ são observadas as bandas características dos seus ligantes. Neles são observadas bandas relativas ao anel aromático (C=C e C=N) e ao anel 1,2-dissubstituído do grupo piridínico, além de bandas características dos grupos metilenos e da amina presentes. Além das bandas já citadas, o espectro do complexo C₄ apresenta bandas características do grupo OH de seu grupo fenol. A variação do número de onda destas bandas mostra que houve modificação da geometria da molécula do ligante quando complexado com o metal.

Os espectros de infravermelho dos complexo C₃ e C₄ são apresentados na figura que segue.

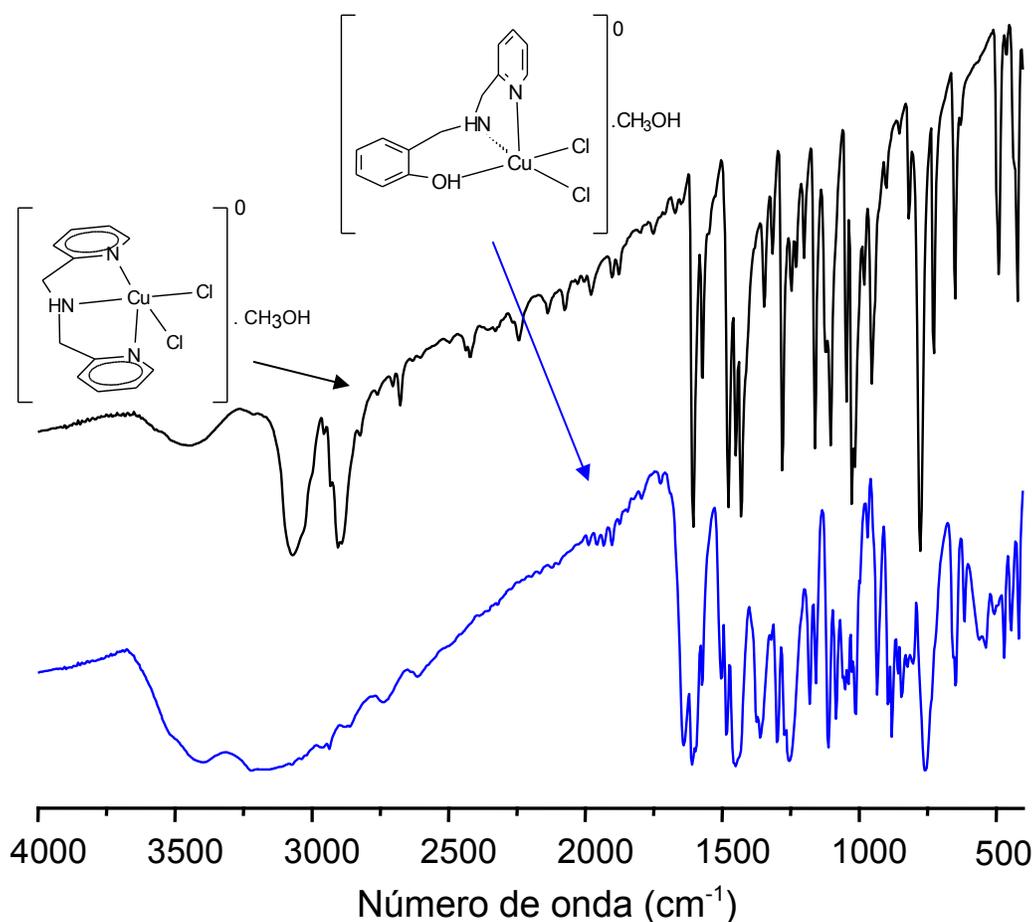


Figura 33. Espectros de Infravermelho para os complexos de partida C_3 (preto) e C_4 (azul), obtidos em pastilha de KBr.

As principais bandas presentes nos espectros de infravermelho dos complexos C_3 e C_4 , assim como suas atribuições, são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos complexos C_3 e C_4 e suas respectivas atribuições.

Complexo C_3		Complexo C_4	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3068	$\nu \text{ CH}_{\text{Aromático}}$; $\nu \text{ NH}$	3394	$\nu \text{ OH}$
2905; 2889	$\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$; $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$	3217	$\nu \text{ NH}$
1607; 1572;	$\nu \text{ C=C}$; $\nu \text{ C=N}$	3163	$\nu \text{ CH}_{\text{Aromático}}$

1477;1431			
765; 727	γ -CH; β -anel	2932	$\nu_{as} CH_2$; $\nu_s CH_2$
		1605; 1481; 145°	$\nu C=C$; $\nu C=N$
		756	γ -CH

4.2.2 Estudos de Reatividade

Os resultados gerais dos estudos de reatividade são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados de reatividade.

L/C	METODOLOGIA		
	1 L + CuCl ₂ + Na ₂ CO ₃	2 C + NaOH + CO ₂ atmosférico	3 C + NaOH + CO ₂ borbulhado
L ₁ /C ₁	Positivo IV, ESI, VC	Positivo IV, ESI, VC	Negativo (complexo de partida) IV
L ₂ /C ₂	Positivo IV, ESI, VC	Positivo IV, ESI, VC	Positivo IV, ESI, VC
L ₃ /C ₃	Positivo IV, ESI, CHN	Negativo (complexo de partida) IV	Negativo (complexo de partida) IV
L ₄ /C ₄	Negativo (complexo binuclear) IV, ESI, VC, CHN	Negativo (complexo binuclear) IV, ESI, VC, Raios X	Negativo (complexo binuclear) IV, ESI, VC

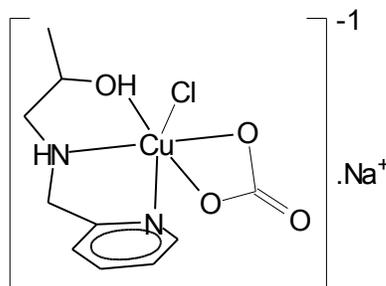
4.2.2.1 Ligante L₁ e complexo de partida C₁

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias: pró-ligante + CuCl₂.2H₂O + Na₂CO₃; complexo em meio básico + CO₂ atmosférico; complexo em meio básico + CO₂ gerado *in situ*. Os produtos obtidos foram inicialmente analisados por espectroscopia de infravermelho e posteriormente (para os resultados positivos) por voltametria cíclica e espectrometria de massas com ionização por electrospray.

Tabela 10. Resultados gerais de reatividade para o pró-ligante L₁ e o complexo C₁.

Metodologia	$L_1 + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$C_1 + \text{CO}_2$ atmosférico	$C_1 + \text{CO}_2$ gerado <i>in situ</i>
Resultado	Positivo	Positivo	Negativo

A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de CO_2 foi fixada, obtendo-se o do complexo com carbonato) é a seguinte:



O espectro de infravermelho obtido do produto da reação entre o pró-ligante L_1 , sal de cobre e carbonato de sódio apresenta, além das bandas características do ligante orgânico, uma banda intensa em 1716 cm^{-1} e uma banda larga em 1288 cm^{-1} , característica das vibrações da ligação $\text{C}=\text{O}$, o que confirma a presença do carbonato no complexo obtido. (Colthup e Daly, 1964; Nakamoto, 1970)

O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo C_1 (pró-ligante L_1 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são apresentados na Figura 34.

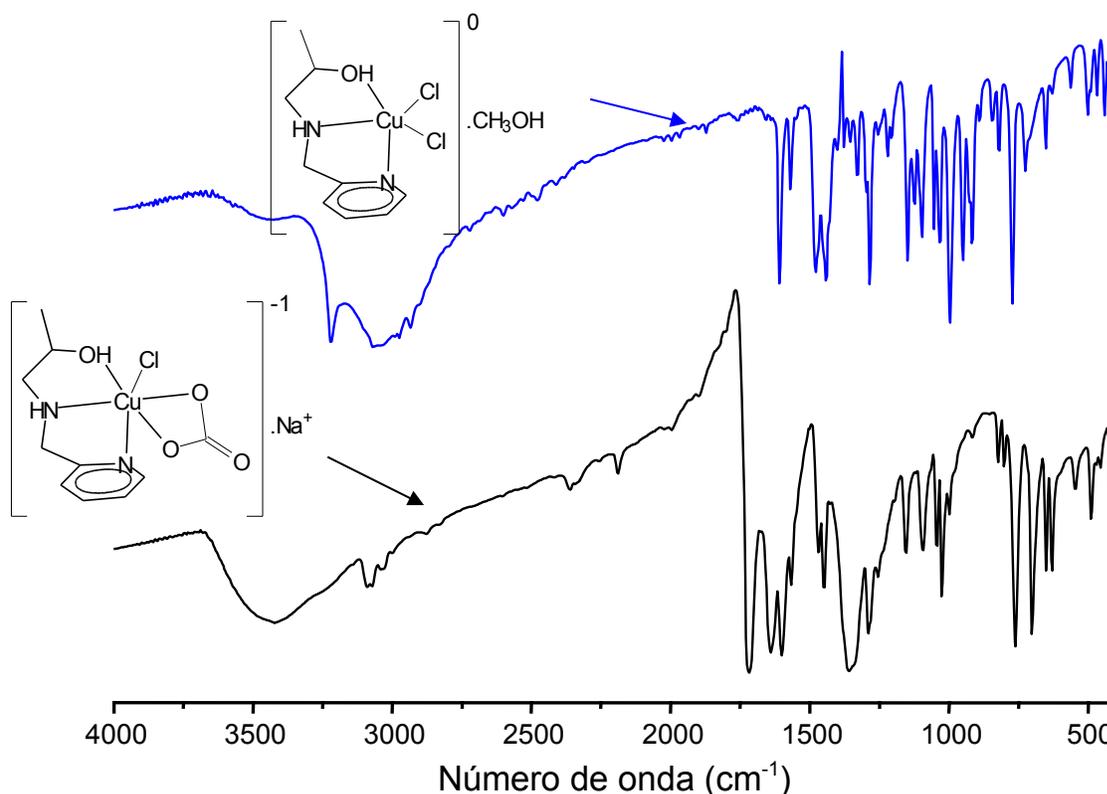


Figura 34. Espectros de infravermelho obtidos para o complexo C_1 (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante L_1 , o sal de cobre e o carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho obtido para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , o sal de cobre o carbonato de sódio foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a reatividade do complexo C_1 frente ao CO_2 atmosférico e gerado *in situ*.

Assim como o padrão, o espectro do composto obtido na reação entre o complexo C_1 e o CO_2 atmosférico apresentou bandas adicionais em 1716 e 1288 cm^{-1} , confirmando que a reação entre o complexo e o CO_2 atmosférico ocorrera. O espectro do produto da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 gerado *in situ*, por sua vez, apresentou-se bastante semelhante ao espectro do complexo de partida, sugerindo que o mesmo tenha precipitado em sua forma amorfa. (ver figura 35)

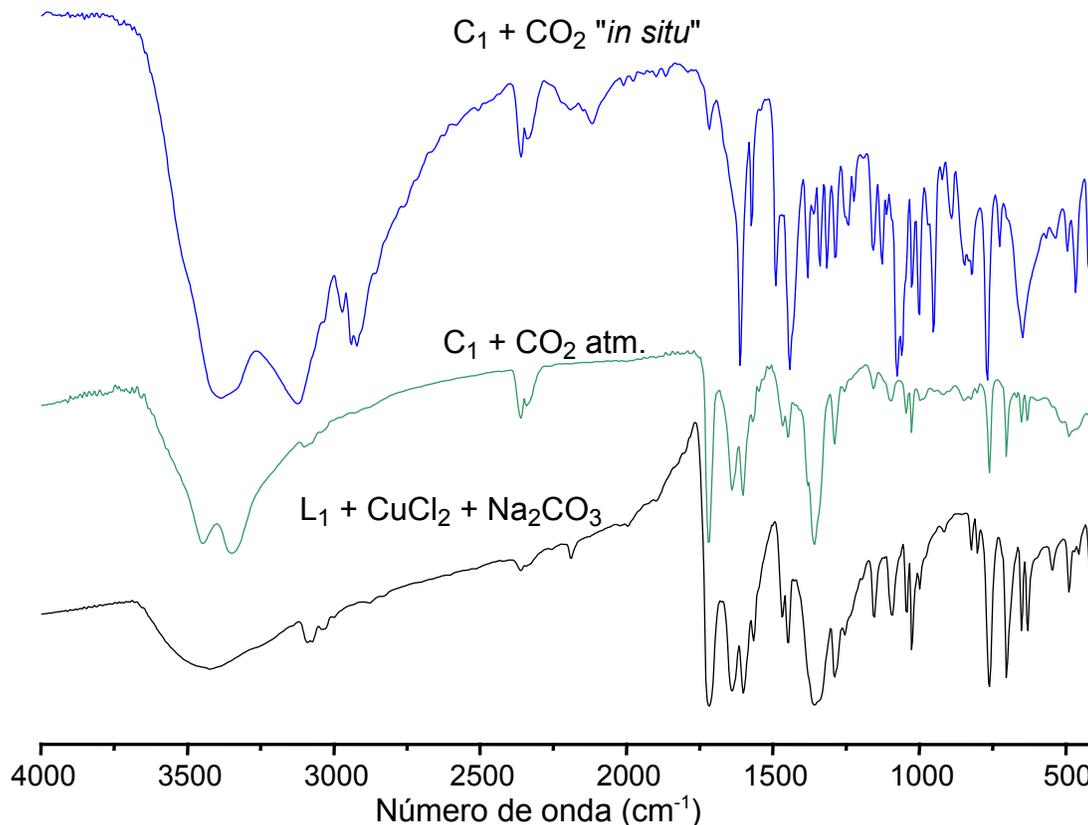


Figura 35. Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante L_1 , o sal de cobre e o carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de KBr.

Foram obtidos espectros de ESI-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , sal de cobre e carbonato de sódio (padrão) e para o produto da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 atmosférico. Ambos se mostraram idênticos.

No espectro ESI-MS (ver Figura 36) foram identificadas quatro espécies catiônicas mononucleares (m/z 275, 289, 307, 321). O sinal de m/z 167 corresponde ao cátion do pró-ligante L_1 após a protonação do nitrogênio amínico. O sinal de m/z 307 corresponde a um cátion radicalar do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto e um elétron, além da coordenação de uma molécula de água. A perda de uma molécula de água da espécie de m/z 307 originou o sinal de m/z 289 e a subsequente perda de dois átomos de oxigênio

origina o sinal de m/z 275. O sinal de m/z 321 corresponde ao cátion radicalar do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto e um elétron, além da coordenação de uma molécula de metanol. Este íon, pela perda de uma molécula de metanol, também dá origem a espécie de m/z 289. Estas atribuições estão baseadas nos estudos de ESI-MS/MS.

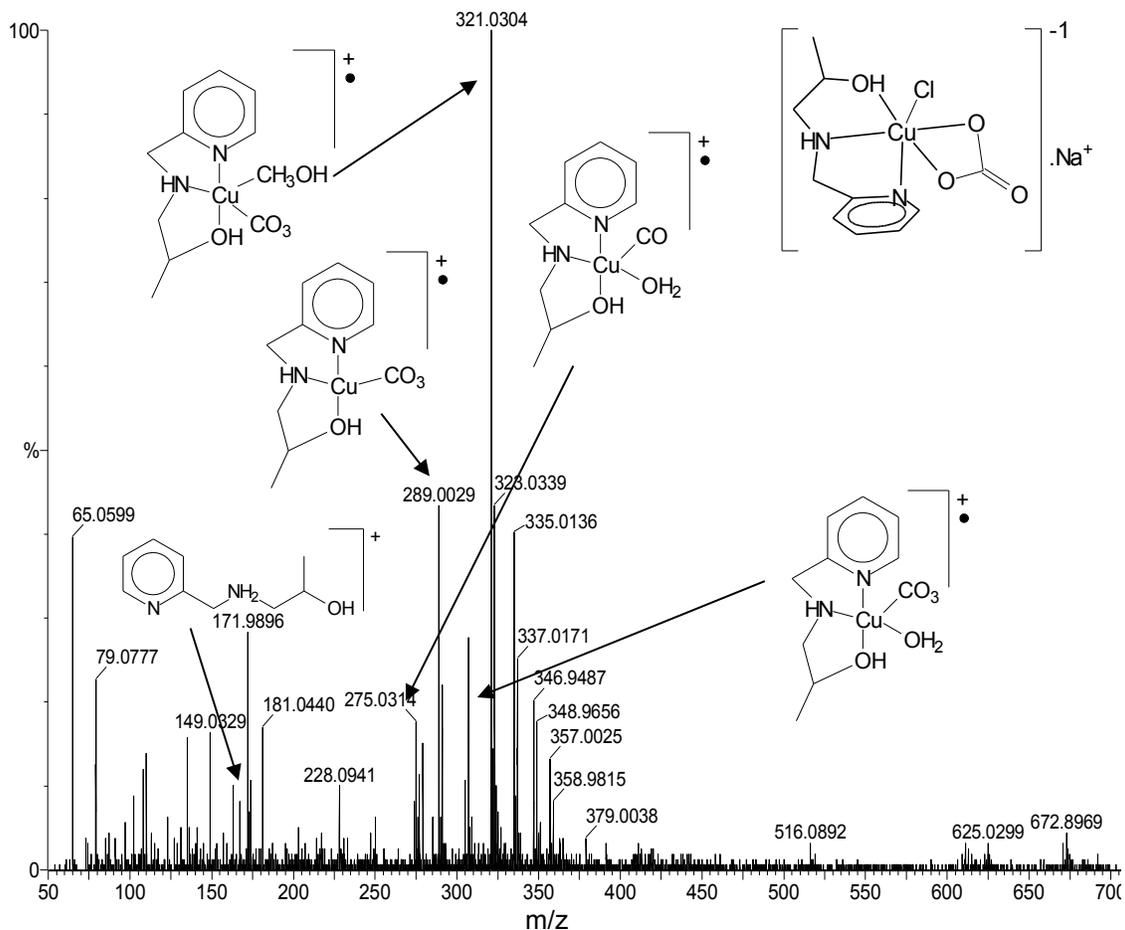


Figura 36. ESI(+)-MS/MS em solução de água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , sal de cobre e carbonato de sódio e para o produto da reação entre o complexo C_1 e o CO_2 atmosférico.

O voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , o sal de cobre e carbonato de sódio é apresentado na Figura 37. Nele observam-se três processos catódicos irreversíveis atribuídos à redução do centro de $Cu(II)$ [$Cu(II) + 1 e^- \rightarrow Cu(I)$], sendo estes observados em -0,37, -0,74 e -1,15 V vs ENH. As análises realizadas para este composto (IV e ESI) indicam que trata-se

de um composto mononuclear de cobre, sendo então esperado um único processo redox. A presença dos três processos catódicos indica a existência, em solução, de três espécies distintas (reação acoplada) (Esmelindro et al., 2006). A formação de espécies em solução é justificada pela presença de ligantes lábeis na estrutura do complexo de cobre (Cl^- , CO_3^{2-}). Em 0,31 V vs ENH é observado um processo anódico *quasi-reversível* atribuído à oxidação do íon cloreto. Esta atribuição é justificada, pois a adição de cloreto de tetrabutylamônio à solução do complexo resulta em aumento da intensidade deste processo.

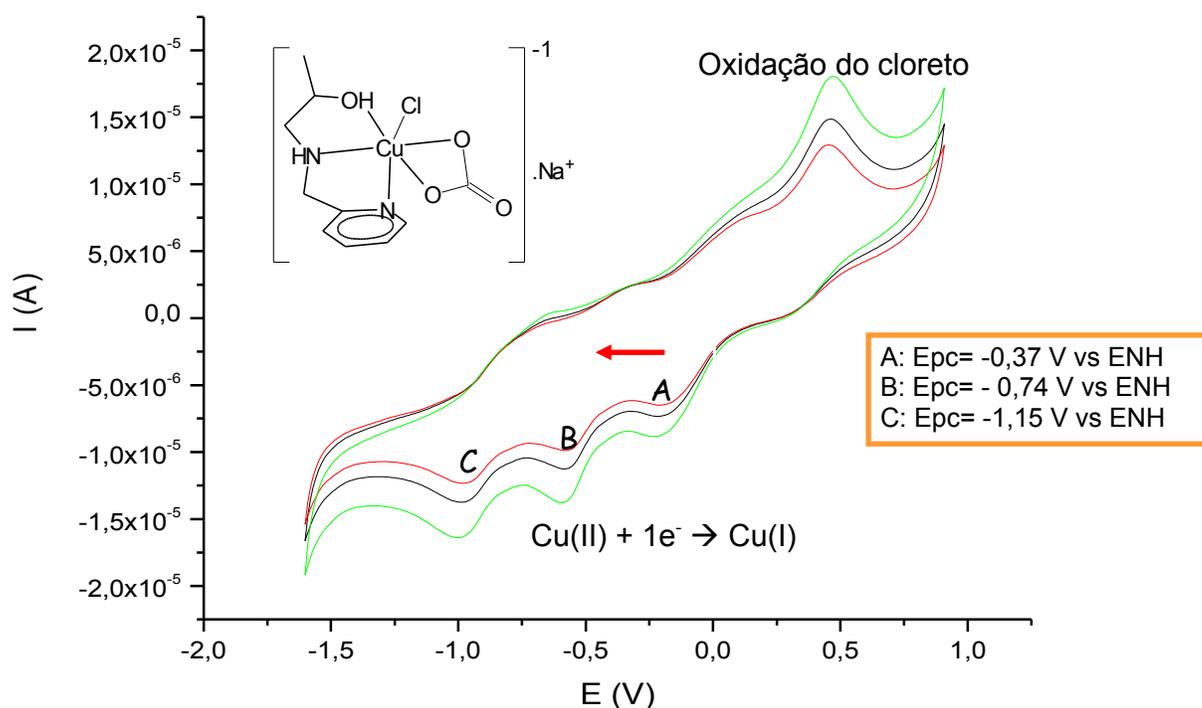


Figura 37. Voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutylamônio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; solvente: DMF; velocidades de varredura: 100, 75 e 50 mV.s^{-1} .

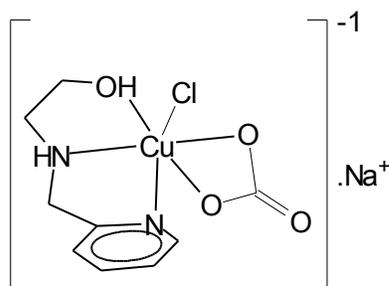
4.2.2.2 Ligante L_2 e complexo de partida C_2

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias: pró-ligante + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Na_2CO_3 ; complexo em meio básico + CO_2 atmosférico; complexo em meio básico + CO_2 gerado *in situ*. Os produtos obtidos foram inicialmente analisados por espectroscopia de infravermelho e posteriormente (para os resultados positivos) por voltametria cíclica e espectrometria de massas com ionização por electrospray.

Tabela 11. Resultados gerais de reatividade para o pró-ligante L_2 e o complexo C_2 .

Metodologia	$\text{L}_2 + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{C}_2 + \text{CO}_2$ atmosférico	$\text{C}_2 + \text{CO}_2$ gerado <i>in situ</i>
Resultado	Positivo	Positivo	Positivo

A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de CO_2 foi fixada, obtendo-se o do complexo com carbonato) é a seguinte:



O espectro de infravermelho obtido do produto da reação entre o pró-ligante L_2 , sal de cobre e carbonato de sódio apresenta, além das bandas características do ligante orgânico, duas bandas adicionais em 1716 e 1300 cm^{-1} , característica das vibrações da ligação $\text{C}=\text{O}$, o que confirma a presença do carbonato no complexo obtido. (Colthup e Daly, 1964; Nakamoto, 1970)

O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo C_2 (pró-ligante L_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são apresentados na Figura 38.

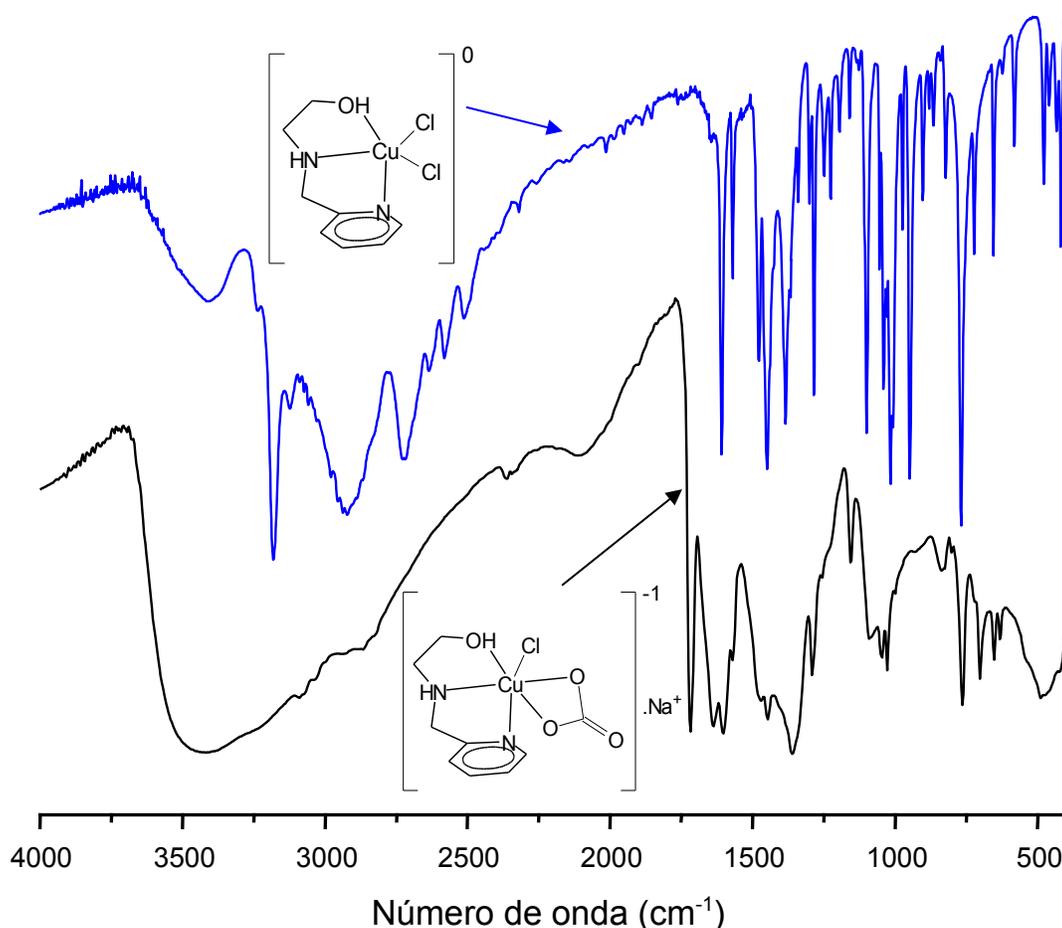


Figura 38. Espectros de infravermelho obtidos para o complexo C_2 (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante L_2 , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho obtido para o produto da reação entre o pró-ligante L_1 , o sal de cobre e o carbonato de sódio foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a reatividade do complexo C_1 frente ao CO_2 atmosférico e gerado *in situ*.

Assim como o padrão, tanto o espectro do composto obtido na reação entre o complexo C_2 e o CO_2 atmosférico como o produto obtido na reação entre o complexo C_2 e o CO_2 gerado *in situ* apresentaram bandas adicionais em 1716 e 1300 cm^{-1} (característica de vibrações da ligação $\text{C}=\text{O}$), confirmando que a reação

entre o complexo C_2 e o CO_2 ocorrerá empregando-se as duas metodologias (CO_2 atmosférico e gerado *in situ*). (ver Figura 39)

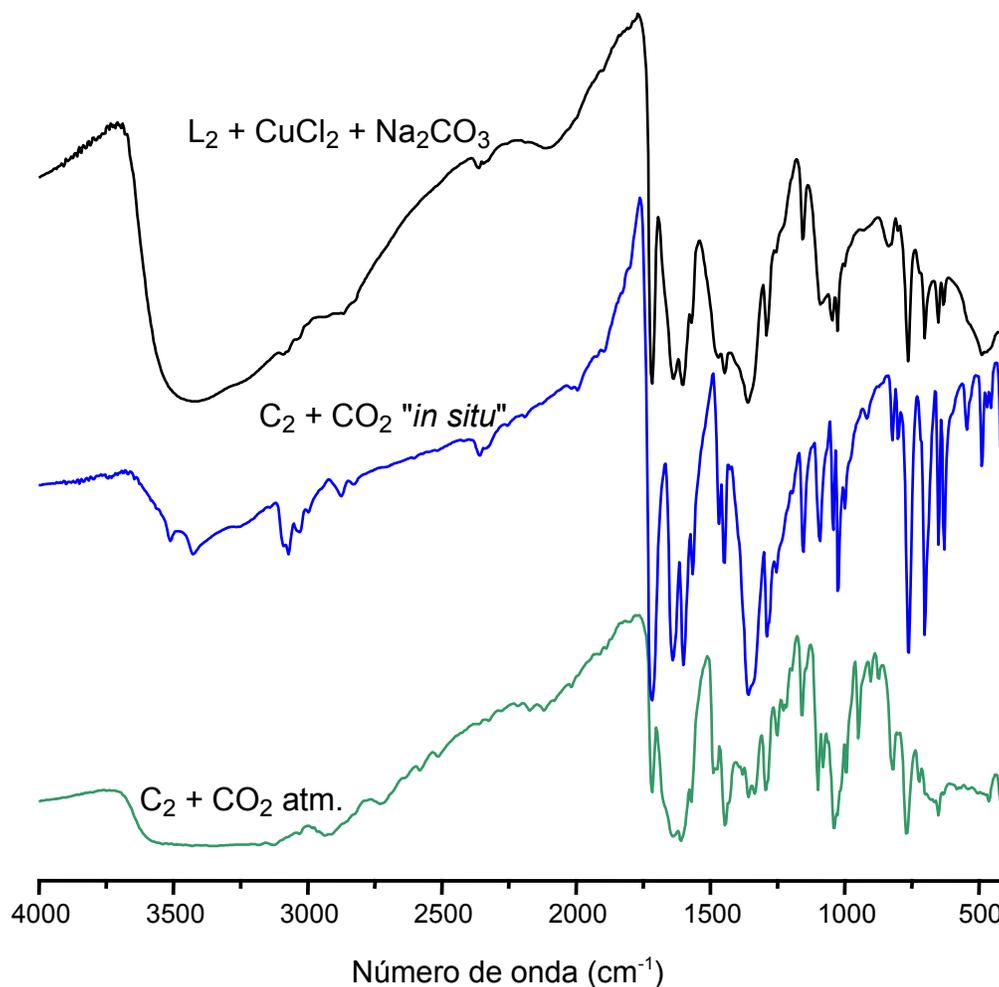


Figura 39. Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante L_2 , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo C_2 e o CO_2 atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo C_2 e o CO_2 gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de KBr.

Foram obtidos espectros de ESI-(+)-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_2 , sal de cobre e carbonato de sódio (padrão) e para o produto da reação entre o complexo C_2 e o CO_2 atmosférico. Ambos se mostraram idênticos.

No espectro (ver Figura 40) foram identificadas três espécies catiônicas mononucleares (m/z 246, 251, 307). O sinal de m/z 153 corresponde ao cátion do pró-ligante L_2 após a protonação do nitrogênio amínico. O sinal de m/z 307 corresponde a um cátion radicalar do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto e um elétron, além da coordenação de uma molécula de metanol. O sinal de m/z 246 corresponde a um cátion do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto, um íon carbonato e um hidrogênio, além da coordenação de uma molécula de metanol. O sinal de m/z 251 corresponde ao cátion do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio e um íon carbonato.

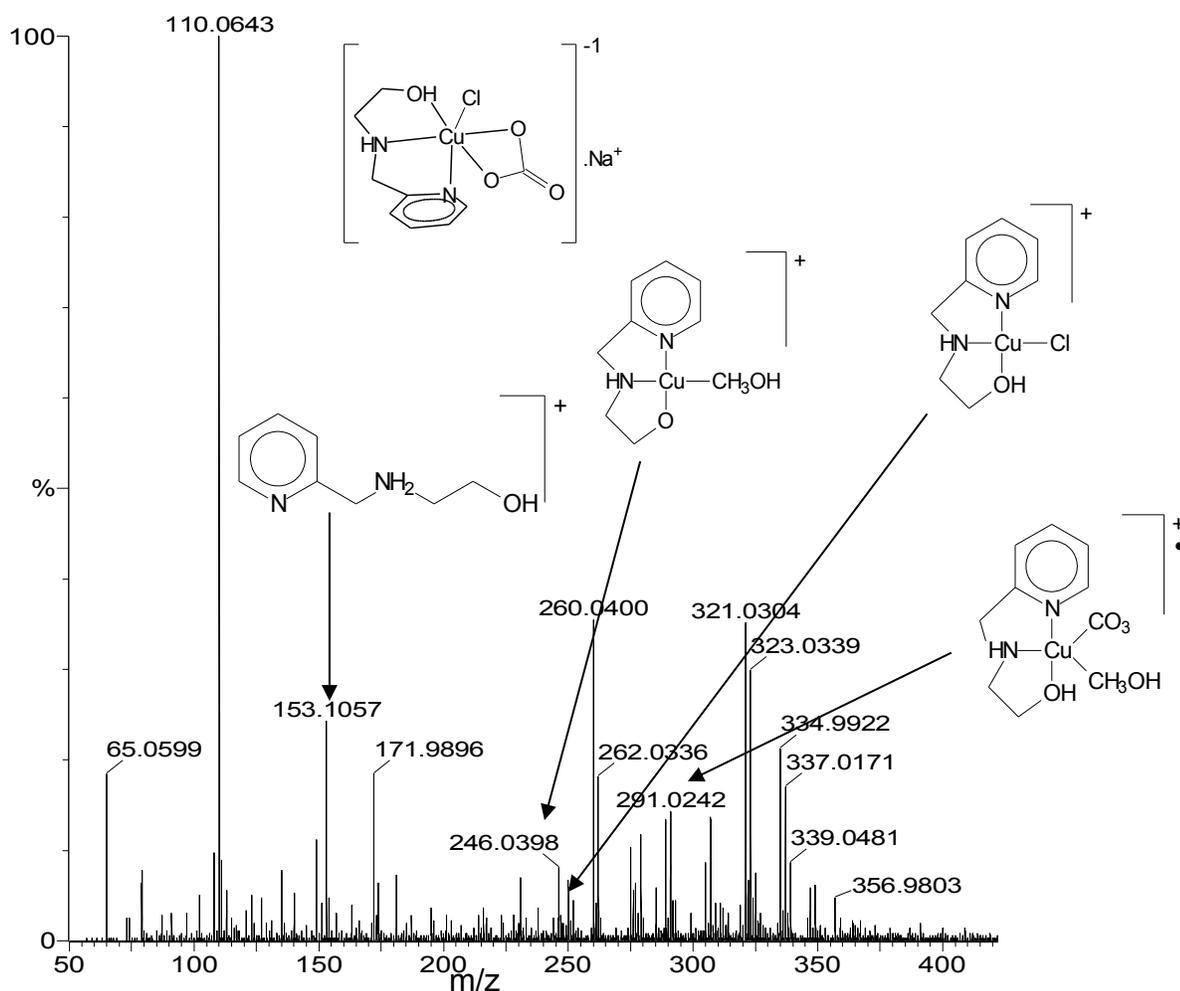


Figura 40. ESI(+)-MS/MS em solução de água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_2 , sal de cobre e carbonato de sódio e para o produto da reação entre o complexo C_2 e o CO_2 atmosférico .

O voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante L_2 , o sal de cobre e carbonato de sódio é apresentado na Figura 41. Nele são observados dois processos *quasi*-reversíveis com valores de $E_{1/2}$ -0,04 e 0,04 V vs ENH. O primeiro processo redox, com $E_{1/2}$ -0,04 V vs ENH é atribuído à redução e posterior oxidação de um centro de Cu(II) [$Cu(II) + 1 e^- \rightarrow Cu(I) // Cu(I) \rightarrow Cu(II) + 1 e^-$]. O segundo processo redox com $E_{1/2}$ 0,04 V vs ENH é atribuído à oxidação e posterior redução de um centro de Cu(I) [$Cu(I) \rightarrow Cu(II) + 1 e^- // Cu(II) + 1 e^- \rightarrow Cu(I)$]. A presença de dois processos redox mostra que o composto de cobre forma diferentes espécies em solução (reação acoplada) (Esmelindro et al., 2006). Em 0,9 V vs ENH é observado um processo anódico irreversível atribuído à oxidação do íon cloreto. Esta atribuição é justificada pois a adição de cloreto de tetrabutylamônio à solução do complexo resulta em aumento da intensidade deste processo.

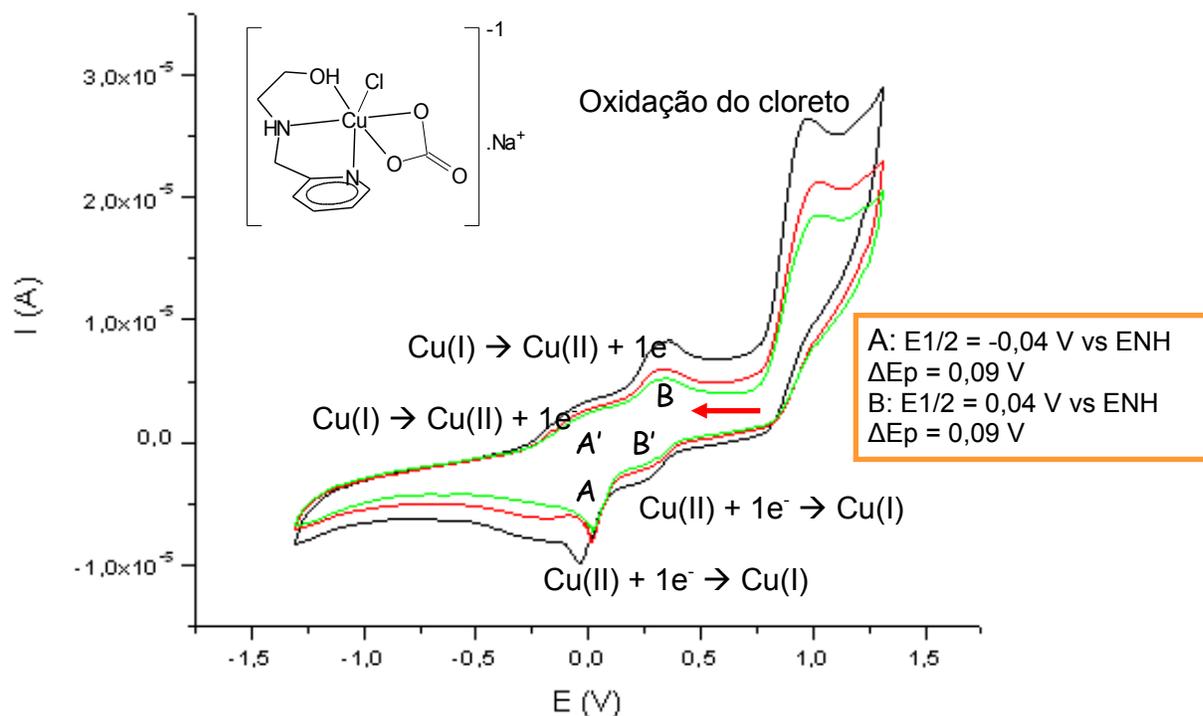


Figura 41. Voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante L_2 , $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e Na_2CO_3 . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutylamônio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; solvente: DMF; velocidades de varredura: 100, 75 e 50 mV.s^{-1} .

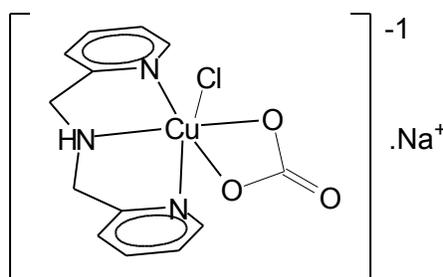
4.2.2.3 Ligante L₃ e complexo de partida C₃

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias pró-ligante + CuCl₂.2H₂O + Na₂CO₃; complexo em meio básico + CO₂ atmosférico; complexo em meio básico + CO₂ gerado *in situ*. Os produtos obtidos foram inicialmente analisados por espectroscopia de infravermelho e posteriormente (para os resultados positivos) por análise elementar e espectrometria de massas com ionização por electrospray.

Tabela 12. Resultados gerais de reatividade para o pró-ligante L₃ e o complexo C₃.

Metodologia	L ₃ + CuCl ₂ .2H ₂ O + Na ₂ CO ₃	C ₃ + CO ₂ atmosférico	C ₃ + CO ₂ gerado <i>in situ</i>
Resultado	Positivo	Negativo	Negativo

A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de CO₂ foi fixada, obtendo-se o do complexo com carbonato) é a seguinte:



O espectro de infravermelho obtido do produto da reação entre o pró-ligante L₃, sal de cobre e carbonato de sódio apresenta, além das bandas características do ligante orgânico, bandas em 1716 e 1288 cm⁻¹, característica das vibrações da ligação C=O. O aparecimento desta banda confirma a presença do carbonato no complexo obtido. (Colthup e Daly, 1964; Nakamoto, 1970).

O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo C₃ (pró-ligante L₁ e CuCl₂.2H₂O) são apresentados na Figura 42.

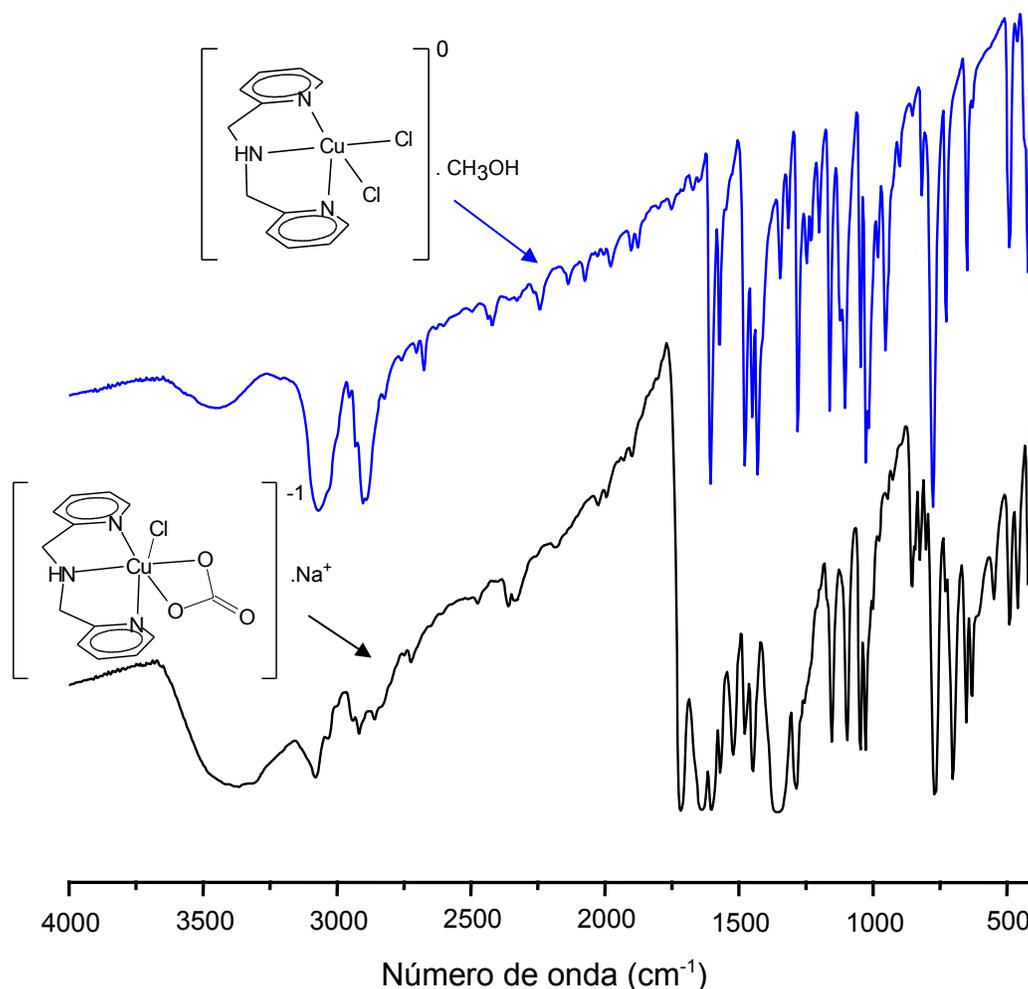


Figura 42. Espectros de infravermelho obtidos para o complexo C_3 (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante L_3 , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho obtido para o produto da reação entre o pró-ligante, o sal de cobre e o carbonato de sódio foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a reatividade do complexo C_3 frente ao CO_2 (atmosférico e gerado *in situ*).

Tanto o espectro do composto obtido na reação entre o complexo C_3 e o CO_2 atmosférico como o do produto obtido na reação entre o complexo C_3 e o CO_2 gerado *in situ* não apresentaram bandas adicionais, mostrando-se idênticos ao espectro do complexo C_3 . Assim, pode-se dizer que a reação entre o complexo C_3

e a molécula de CO_2 não aconteceu mesmo empregando-se duas metodologias distintas.

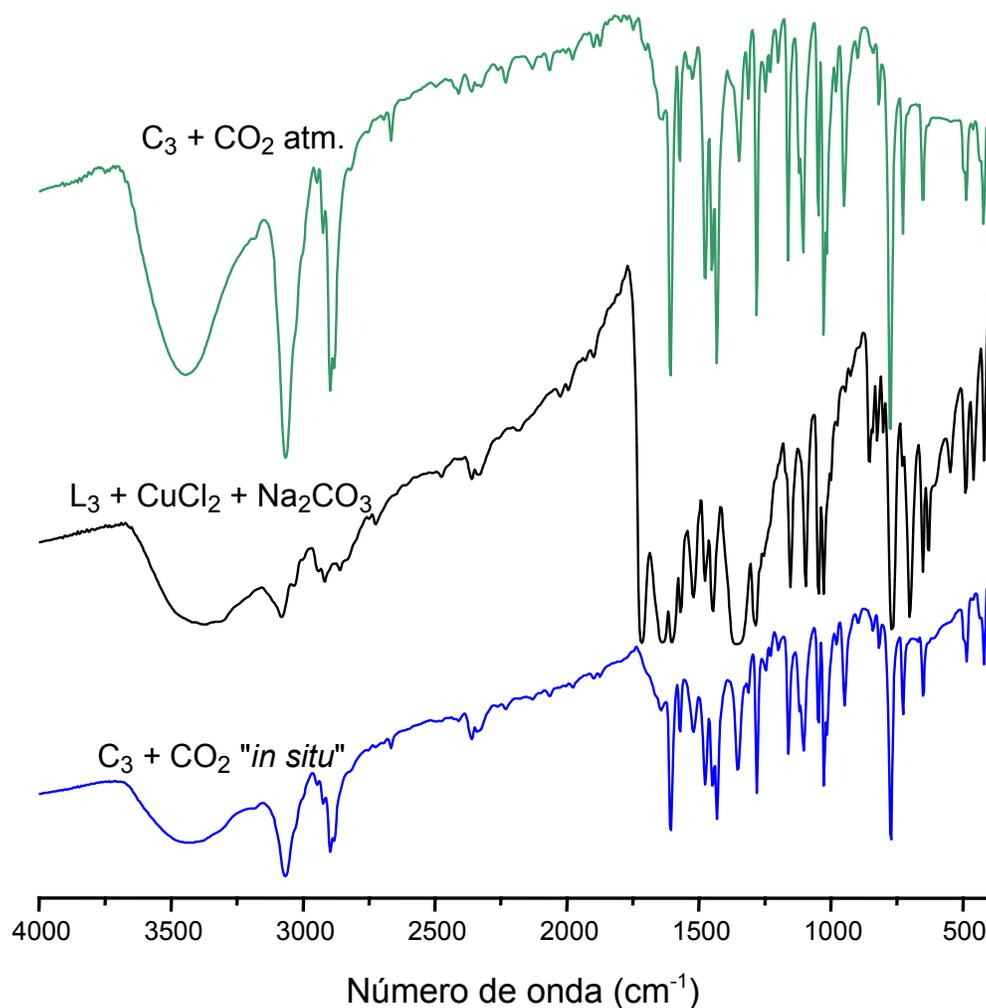


Figura 43. Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante L₃, sal de cobre e carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de KBr.

Foram obtidos espectros de ESI-(+)-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L₃, sal de cobre e carbonato de sódio.

No espectro (ver Figura 44) foram identificadas cinco espécies catiônicas mononucleares (m/z 261, 289, 297, 321, 347). O sinal de m/z 346 corresponde a um cátion do complexo obtido a partir da perda de dois átomos de oxigênio e um átomo de hidrogênio. A perda de uma molécula de NaCl da espécie de m/z 346 originou o sinal de m/z 289. O sinal de m/z 321 corresponde ao cátion do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto e um hidreto. Este íon, pela perda de uma molécula de O_2 , também dá origem a espécie de m/z 289. O sinal de m/z 297 corresponde ao cátion do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio e um íon carbonato. Este íon, pela perda de uma molécula de HCl dá origem ao sinal de m/z 261. Estas atribuições são baseadas nos resultados de ESI-MS/MS.

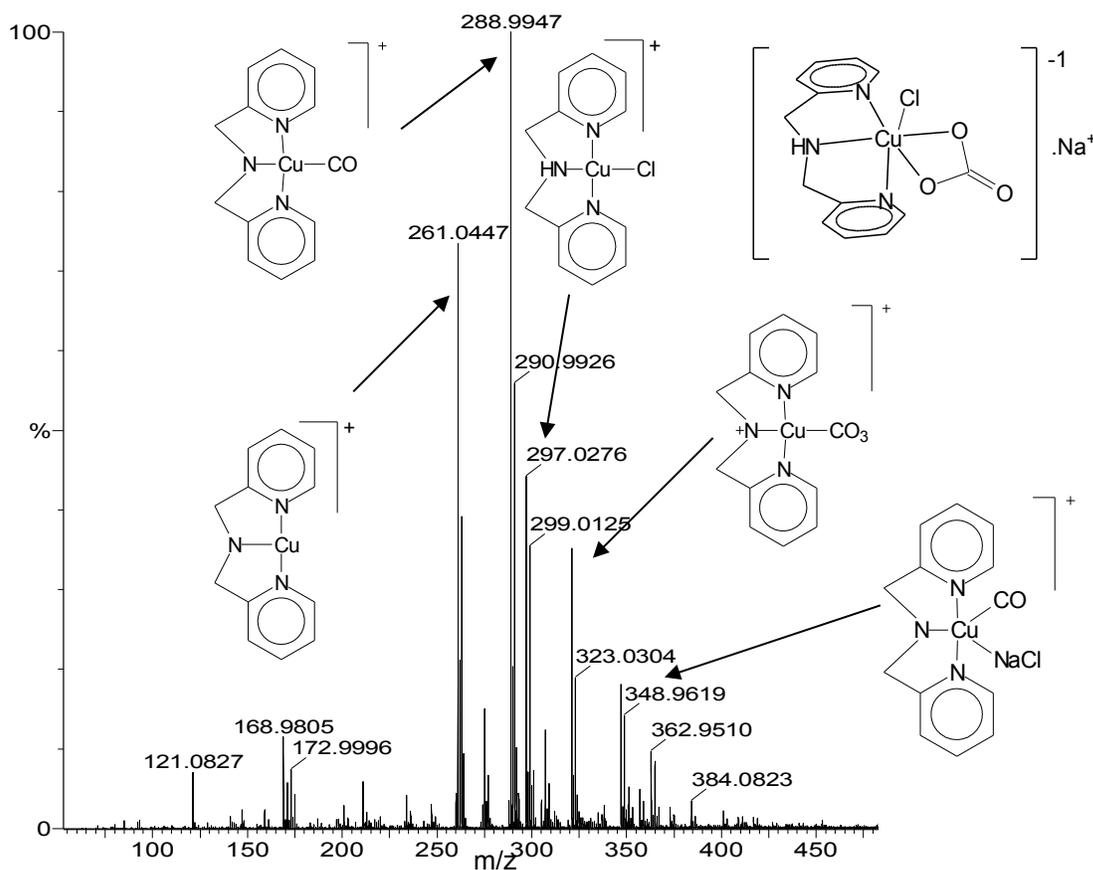


Figura 44. ESI-(+)-MS/MS em solução de água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_3 , sal de cobre e carbonato de sódio.

A análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L_3 , $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e Na_2CO_3 indica a presença em sua composição de um átomo de

cobre (II), uma molécula do pró-ligante L₃, um íon cloreto e um íon carbonato coordenados e um íon sódio como contra-íon resultando em um peso molecular de 358,26 g.mol⁻¹.

Tabela 13. Resultado de análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L₃, sal de cobre e carbonato de sódio.

C₁₃H₁₃ClCuN₃O₃	C%	H%	N%
Experimental	43,5	3,3	12,4
Calculado	43,6	3,7	11,7

A diferença significativa entre as porcentagens calculada e experimental para o nitrogênio é decorrente do baixo grau de pureza da amostra, que se tratava de um sólido amorfo. Entretanto a caracterização realizada por outras técnicas permite propor e sustentar a proposta de estrutura aqui apresentada.

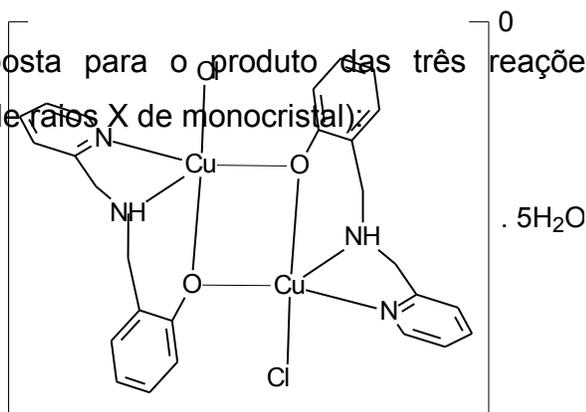
4.2.2.4 Ligante L₄ e complexo de partida C₄

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias pró-ligante + CuCl₂.2H₂O + Na₂CO₃; complexo em meio básico + CO₂ atmosférico; complexo em meio básico + CO₂ gerado *in situ*. Os produtos obtidos foram inicialmente analisados por espectroscopia de infravermelho e posteriormente (para os resultados positivos) por voltametria cíclica, raios X, análise elementar e espectrometria de massas com ionização por electrospray.

Tabela 14. Resultados gerais de reatividade para o pró-ligante L₄ e o complexo C₄.

Metodologia	L ₄ + CuCl ₂ .2H ₂ O + Na ₂ CO ₃	C ₄ + CO ₂ atmosférico	C ₄ + CO ₂ gerado <i>in situ</i>
Resultado	Negativo	Negativo	Negativo

A estrutura proposta para o produto das três reações é a seguinte (elucidada por difração de raios X de monocristal):



O espectro de infravermelho obtido do produto da reação entre o pró-ligante L₄, sal de cobre e carbonato de sódio apresenta pequenas alterações em relação ao espectro do complexo C₄, porém as bandas presentes são as mesmas, o que sugere que houve uma pequena modificação na estrutura do produto, entretanto os grupos presentes nos dois são os mesmos.

O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo C₄ (pró-ligante L₄ e CuCl₂.2H₂O) são apresentados na Figura 45.

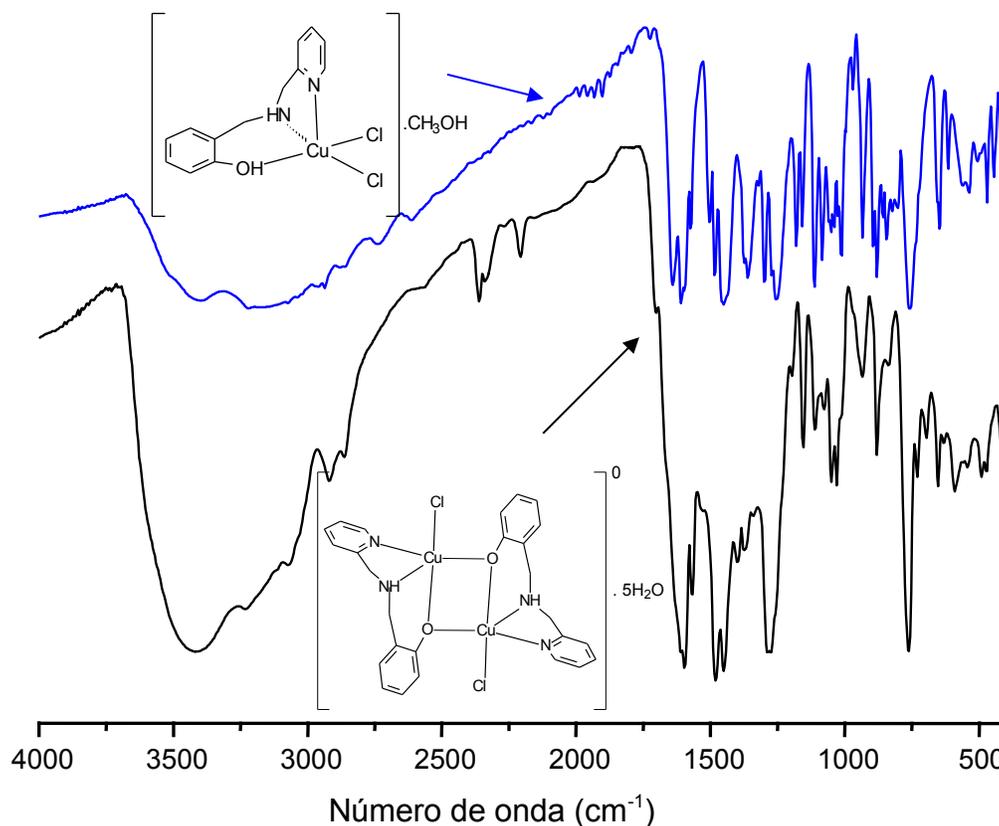


Figura 45. Espectros de infravermelho obtidos para o complexo C_4 (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante L_4 , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho obtido para o produto da reação entre o pró-ligante, o sal de cobre e o carbonato de sódio foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a reatividade do complexo C_3 frente a molécula de CO_2 (atmosférico e gerado *in situ*).

Os espectros dos produtos obtidos nas duas metodologias (CO_2 atmosférico e gerado *in situ*) são semelhantes ao espectro padrão, o que comprova que o mesmo produto foi obtido nas três situações. Após a obtenção da estrutura de raios X do o produto cristalino da reação entre o complexo C_4 e o CO_2 atmosférico foi possível propor a estrutura binuclear aqui apresentada.

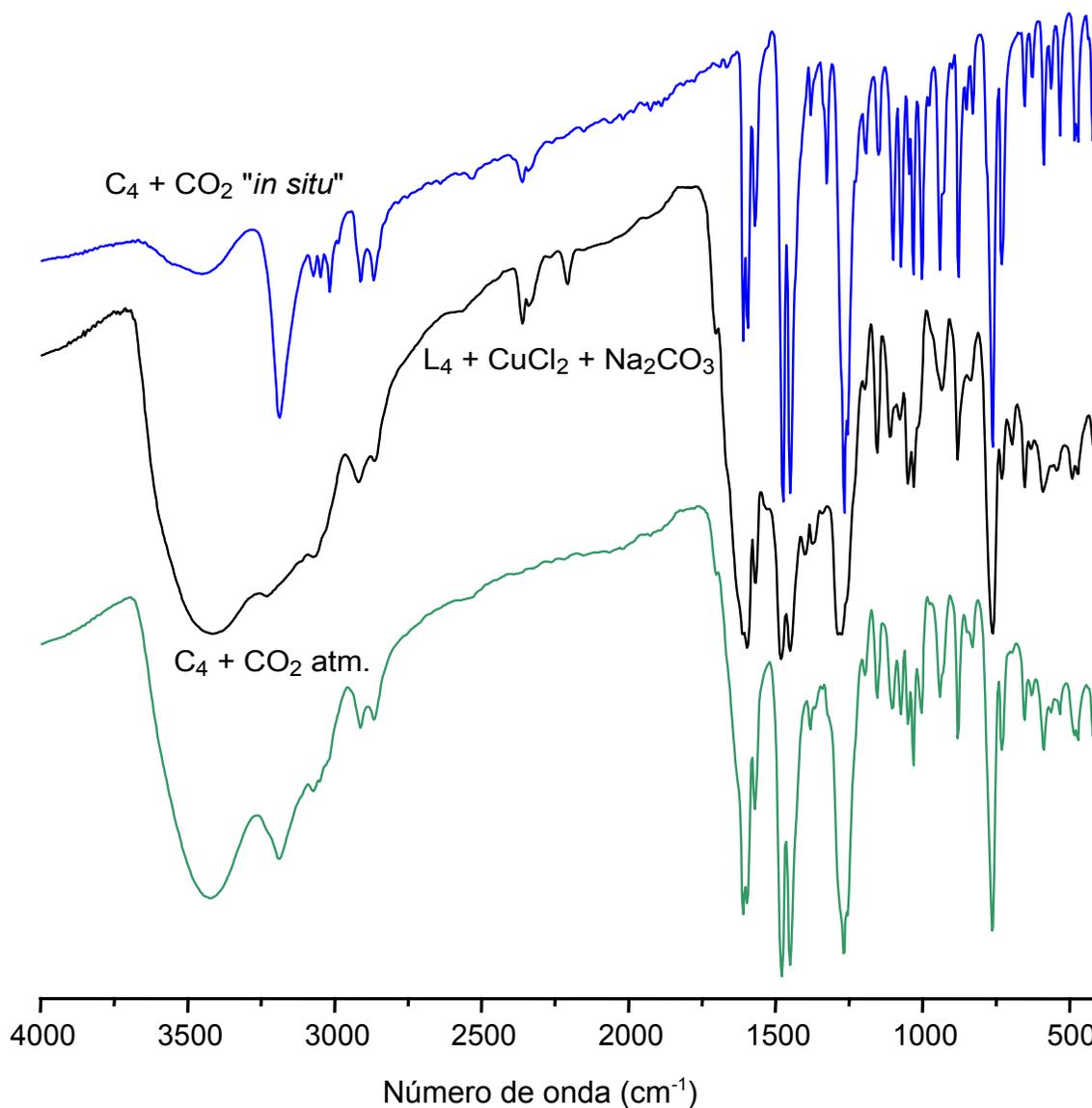


Figura 46. Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante L₃, sal de cobre e carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo C₃ e o CO₂ gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de KBr.

O primeiro produto precipitado na reação entre o complexo C₄ e o CO₂ atmosférico foi um sólido cristalino de cor verde adequado para a resolução da estrutura cristalina por difração de raios X. Este produto apresenta estrutura binuclear composta por dois átomos de Cu(II) pentacoordenados, cada um está ligado a uma molécula do pró-ligante L₄ e um íon cloreto. O grupo fenol de cada

Intervalo de θ na coleta	3,51 para 25,00°
Index ranges	-9<=h<=10, -11<=k<=11, -16<=l<=17
Reflexões coletadas	6552
Reflexões independentes	2181 [R(int) = 0,0209]
Teta = 25.49°	96,9 %
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,4884 e 0,3805
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2181 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F ²	1,112
Índices finais R [I >2sigma(I)]	R ₁ = 0,0250, wR ₂ = 0,0578
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0301, wR ₂ = 0,0594
Picos máx. e mín.	0,277 e -0,317 e.Å ⁻³

Tabela 16. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo obtido na reação entre o complexo C₁ e o CO₂ atmosférico.

N(1)-Cu(1)	2,0006(19)	C(1)-N(1)-Cu(1)	126,79(16)
N(2)-Cu(1)	2,051(2)	C(5)-N(1)-Cu(1)	113,42(16)
O(1)-Cu(1)	1,9261(15)	C(6) -N(2)-Cu(1)	105,67(15)
O(1)-Cu(1)#1	2,2117(16)	C(7) -N(2)-Cu(1)	113,73(15)
Cu(1)-O(1)#1	2,2117(16)	H(2 _N) -N(2)-Cu(1)	110,1(18)
Cu(1)-Cl(1)	2,3090(8)	C(9) -O(1)-Cu(1)	120,06(13)
N(1) -O(1) #1-Cu(1)	87,75(7)	C(9) -O(1)-Cu(1)#1	125,37(13)
N(2) -O(1)#1 -Cu(1)	102,93(7)	Cu(1)#1 -O(1)-Cu(1)	100,22(7)
Cl(2) -O(1)-Cu(1)	95,85(5)	N(1) -O(1)-Cu(1)	165,45(7)
N(1) -Cl(1)-Cu(1)	96,75(6)	N(2) -O(1)-Cu(1)	93,99(7)
N(2) -Cl(1)-Cu(1)	138,03(6)	N(1) -N(2)-Cu(1)	81,44(8)
Cl(1) -O(1)#1-Cu(1)	118,95(5)	O(1)#1 -O(1)-Cu(1)	79,78(7)

O voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pro-ligante L₄, o sal de cobre e carbonato de sódio é apresentado na Figura 48. Nele são observados quatro processos, dois processos catódicos irreversíveis em 0,51 e 0,24 V vs ENH e dois processos anódicos em 0,11 e 1,10 V vs ENH. Os processos catódicos são atribuídos à redução de dois centros de Cu(II) [2 Cu(II) + 1 e⁻ → Cu(II)Cu(I) // C(II)Cu(I) + 1 e⁻ → 2 Cu(I)]. Os processos anódicos são atribuídos à oxidação de dois centros de Cu(I) [2 Cu(I) → Cu(II)Cu(I) + 1 e⁻ // Cu(II)Cu(I) → 2 Cu(I) + 1 e⁻]. O processo associado à oxidação do cloreto não é

visualizado na Figura 48 devido à faixa trabalhada, entretanto, quando ampliada a faixa de potencial este processo é observado, sendo a atribuição feita a ele confirmada pela adição de cloreto de tetrabutilamônio.

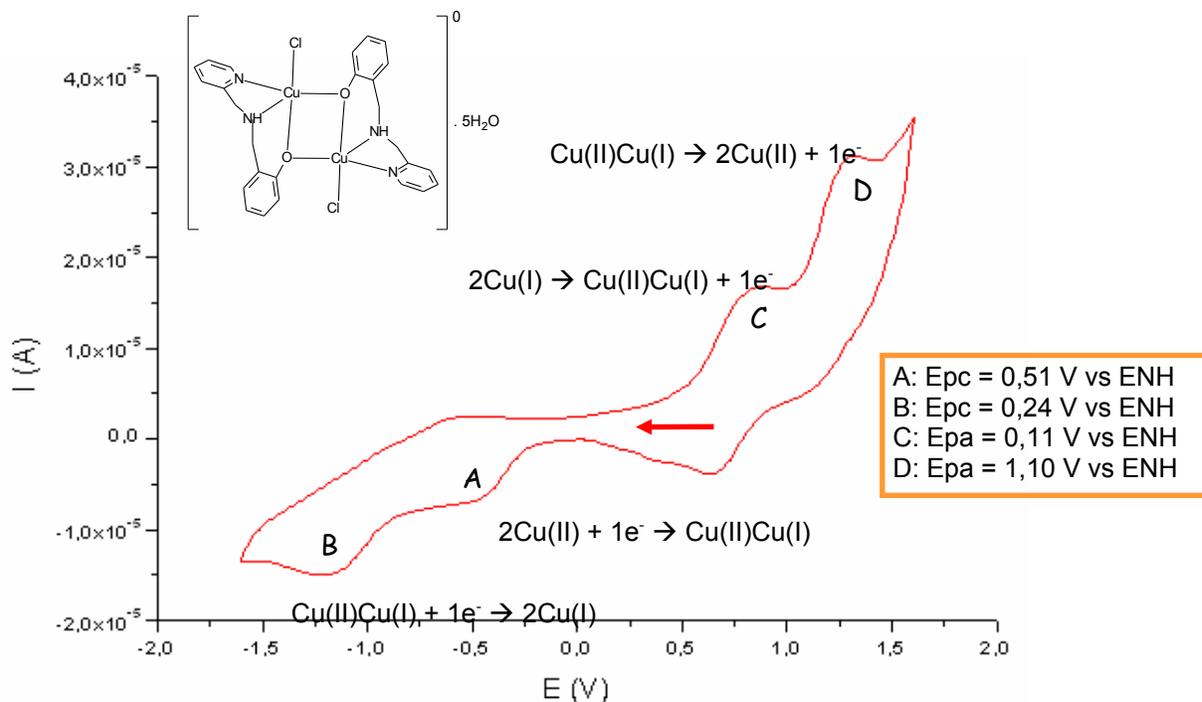
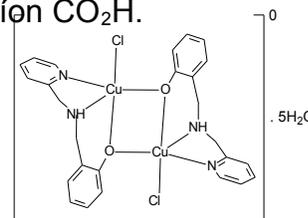


Figura 48. Voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante L_4 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; solvente: DMF; velocidades de varredura: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Foram obtidos espectros de ESI-(+)-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_4 , sal de cobre e carbonato de sódio.

No espectro (ver Figura 49) foram identificadas três espécies catiônicas mononucleares (m/z 276, 307, 322). O sinal de m/z 215 corresponde ao cátion do pró-ligante L_4 após a protonação do nitrogênio amínico. O sinal de m/z 307 corresponde a um cátion do complexo obtido a partir da quebra da estrutura binuclear e perda de um íon cloreto, além da coordenação de uma molécula de metanol. A perda de uma molécula de metanol da espécie de m/z 307 originou o sinal de m/z 276. O sinal de m/z 322 corresponde ao cátion do complexo obtido a partir quebra da estrutura binuclear, perda de um íon cloreto e protonação do oxigênio do grupo fenol, além da coordenação de um íon CO_2H .



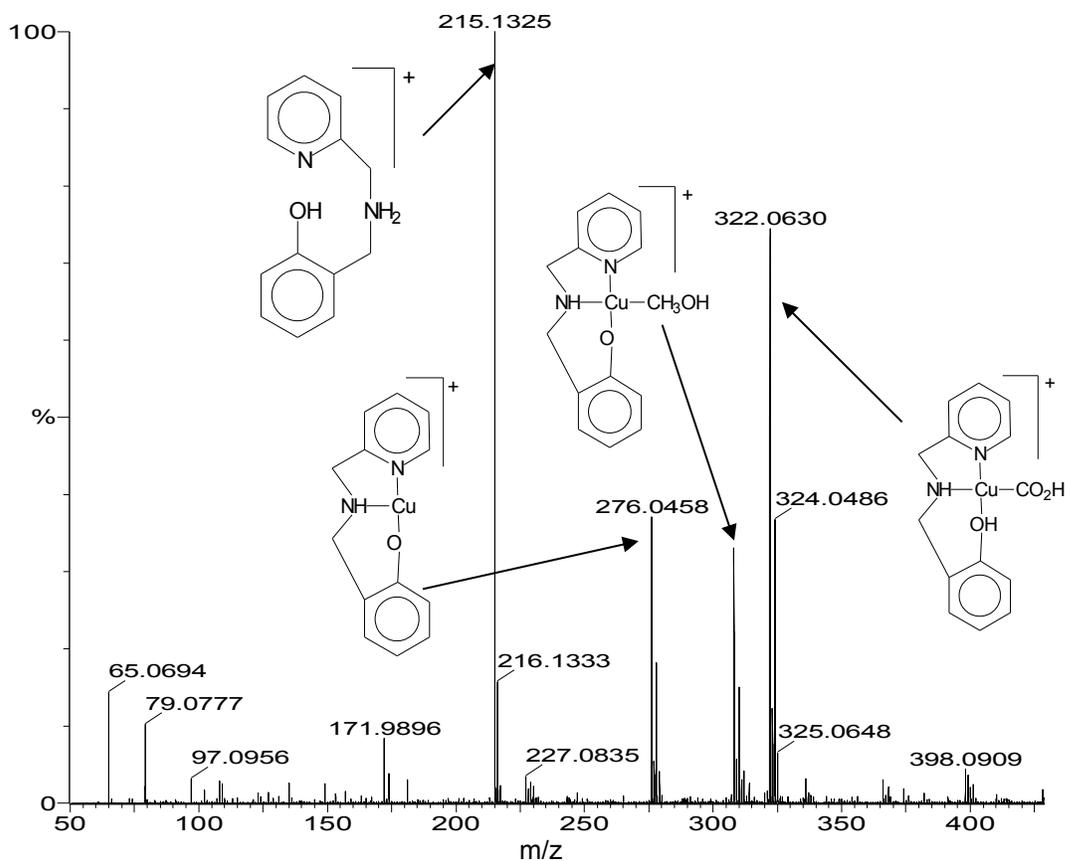


Figura 49. ESI(+)-MS/MS em solução de água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante L_4 , sal de cobre e carbonato de sódio.

A análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L_4 , $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e Na_2CO_3 indica a presença em sua composição de dois átomos de cobre (II), duas moléculas do pró-ligante L_4 com seus grupos fenóis desprotonados, dois íons cloreto e cinco moléculas de água como solvente de hidratação resultando em um peso molecular de $624,51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 17. Resultado de análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L_4 , sal de cobre e carbonato de sódio.

$C_{26}H_{26}Cl_2Cu_2N_4O_2$	C%	H%	N%
Experimental	43,7	5,1	7,8
Calculado	50,0	4,0	8,9

A diferença significativa entre as porcentagens calculada e experimental é decorrente do baixo grau de pureza da amostra, que se tratava de um sólido amorfo e não do produto cristalino.

5 – CONCLUSÕES

O conjunto de técnicas utilizadas permitiu avaliar a interação dos complexos com o CO_2 e Na_2CO_3 , assim como propor estruturas para os compostos obtidos;

Os complexos obtidos com os pró-ligantes de menor peso molecular (menor impedimento estérico) são mais reativos frente ao CO_2 que os complexos obtidos com os pró-ligantes de maior peso molecular (maior impedimento estérico), considerando-se todas as metodologias utilizadas;

Os compostos apresentaram maior atividade de fixação frente ao CO_2 atmosférico que frente ao CO_2 gerado *in situ*;

O complexo C_4 não mostrou-se reativo em nenhuma das metodologias empregadas. A estrutura de raios X para o mesmo indica que em meio básico o grupo fenol do ligante é desprotonado e se coordena a um segundo centro de Cu, formando um complexo binuclear.

6 – PERSPECTIVAS

Caracterizar os produtos da reatividade dos complexos C₁ e C₂ por Análise Elementar;

Caracterizar os compostos C₁, C₂, C₃ e C₄ por Espectroscopia Eletrônica e Titulação Potenciométrica;

Com base nos estudos de titulação potenciométrica, realizar as reações com CO₂ atmosférico e CO₂ gerado *in situ*, no pH adequado para a formação da espécie nucleofílica;

Propor mecanismo de ação de fixação de CO₂ para os complexos que mostraram-se ativos (miméticos funcionais da anidrase carbônica);

Estudar um método de retirar o carbonato dos compostos obtido nas reações com o CO₂, para que seja possível reutilizar o complexo de partida;

Obtenção de complexos de Zn com estes ligantes;

Acompanhar as variações de pH durante a reatividade dos compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manassero, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, (15) 1975, 636-637

Berini, I; Luchinat, C. *Acc. Chem. Res.* (16) 1983, 272-279

Bull, E. S., Síntese e Caracterização e Avaliação das atividades de nuclease e antimural de compostos de coordenação de cobre, *dissertação de mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

Choi, K. Y.; Ryu, H.; Sung, N. D.; Suh, M. *Journal of Chemical Crystallography*; v. 33, p. 947-950, 2003.

Colthup, N. B.; Daly, L. H. *Introduction to IR and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1964.

Dussart, Y.; Harding, C.; Dalgaard, P.; McKenzie, C.; Kadirvelraj, R.; McKee, V.; Nelson, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 1704-1713

Esmelindro, M. C; Oestreicher, E. G.; Coavilla, M.; Lessa, J. A.; Fernandes, C.; Dariva, C.; Egues, S. M.; Bortoluzzi, A.; Antunes, O; (2006) Synthesis, Characterization and Benzene Oxidation Promoted by a New Mononuclear Copper(II) Complex, $[Cu(BTMRA)_2Cl]Cl$. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17: 1551-1557

Fernandes, C.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Schwingel, E. *Inorg. Chem. Commun.* (4), 2001, 354-357

Fondo, M., A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo. *Dalton Trans.* 2007, 414-416

Fondo, M.; Ocampo, N.; García-Deibe, A. M.; Vicente, R.; Corbella, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartin, J. *Inorg. Chem.* (45) 2006, 255-262

Guieu, S. J. A.; Lanfredi, A. M. M.; Massera, C.; Pachón, L. D.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Catalysis Today.* (96), 2004, 259-264

Hakansson, K.; Carlsson, M.; Svensson, L. A.; Liljas, A. J. *Mol. Biol.* (227) 1992, 1192-1204

Horn Jr., A.; Fernandes, C.; Bortoluzzi, A. J.; Vugman, N. V.; Herbst, M. H. (2005) Coordination chemistry of the new ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPCINOL) with copper(II). X-ray crystal structure, spectroscopic and electrochemical properties of the complex [Cu(HPCINOL)(CH₃CN)](ClO₄)₂. (2005) *Journal of Molecular Structure* 749: 96-102.

Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* (29), 1990, 357

Lindskog, S.; Henderson, L. E.; Kannan, K. K.; Liljas, A.; Nyman P. O.; Strandberg, B. *The Enzymes*. Ed. P. Boyer, Academic Press, New York, 3 rd, 1971, vol. 5, 587-665

Lindskog, S. *Zinc Enzymes*. Ed. T. G. Spiro, Wiley, New York, 1983, 77-122

Lipscomb, W. N. *Annu. Rev. Biochem.* (52) 1983, 17-34

Maren, T. H. *Physiol. Rev.* (47) 1967, 595-781

McCall, K. A.; Huang, C. C.; Fierke C. A. *J. Nutr.* (130) 2000, 1437S-1446S

Nakamoto, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2a edicao, Wiley-Interscience, Londres, 1970.

Neves, A.; Brito, M. A.; Vencato, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W.; Mascarenhas, Y. P. *Inorg. Chim. Acta*. 214 (1993) 5.

Neves, A.; de Brito, M. A.; Vencato, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W. (1995) A new asymmetric N₅O₂-donor binucleating ligand and its first Fe^{II}Fe^{III} complex as a model for the redox properties of uteroferrin. *Inorganica Chimica Acta* 237: 131-135.

Pocker, Y.; Bjorkquist, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* (99) 1977, 6537-6543

Silverstein, R.; Webster, F. (2000) *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

Striegler, S.; Dittel, M. *Inorg. Chem.* (44) 2005, 2728-2733