

**Síntese, caracterização e estudo da interação de compostos de coordenação de cobre frente ao CO<sub>2</sub>: 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 CO<sub>2</sub>: 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 CO<sub>2</sub>: 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<sup>a</sup>. 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

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| <b>RESUMO.....</b>  | <b>7</b>                              |
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>8</b>                              |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>  | <b>12</b>                             |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>  | <b>13</b>                             |
| 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 <sub>2</sub> .....   | 14                                    |
| 3.2 Sínteses Orgânicas.....   | 15                                    |
| 3.2.1. Síntese do 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (pró-ligante L <sub>1</sub> ).....                                       | 15                                    |
| 3.2.2. Síntese do 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol (pró-ligante L <sub>2</sub> ).....  | 16                                    |
| 3.2.3. Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L <sub>3</sub> ).....  | 16                                    |
| 3.2.4. Síntese do (2-hidroibenzil)(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L <sub>4</sub> ).....  | 17                                    |
| 3.3- Sínteses Inorgânicas.....  | 18                                    |
| 3.3.1- Síntese dos complexos de partida (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub> ).....                   | 18                                    |
| 3.3.1.1. Síntese do [Cu(1[piridina-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol)(Cl <sub>2</sub> ).CH <sub>3</sub> OH (C <sub>1</sub> ).<br>..... | 18                                    |
| 3.3.1.2. Síntese do [Cu(2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol)(Cl <sub>2</sub> ) (C <sub>2</sub> ).....                               | 19                                    |
| 3.3.1.3. Síntese do [Cu(bis-(2-piridilmetil)amina)(Cl <sub>2</sub> ).CH <sub>3</sub> OH (C <sub>3</sub> ).....                      | 20                                    |
| 3.3.1.4. Síntese do [Cu(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina)(Cl <sub>2</sub> ).H <sub>2</sub> O (C <sub>4</sub> ).....            | 20                                    |
| 3.3.2- Estudos de reatividade.....  | 21                                    |
| 3.3.2.1 Investigação da reação entre os pró-ligantes, CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....  | 21                                    |
| 3.3.2.2. Investigação da reação entre os complexos de partida e CO <sub>2</sub> atmosférico.....                                    | 23                                    |
| 3.3.2.3. Investigação da reação entre os complexos de partida e CO <sub>2</sub> gerado <i>in situ</i> .....                         | 25                                    |
| <b>4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>28</b>                             |
| 4.1- Compostos Orgânicos.....   | 28                                    |
| 4.2- Compostos Inorgânicos.....   | 39                                    |
| 4.2.1. Complexos de Partida.....  | 39                                    |
| 4.2.2. Estudos de Reatividade .....   | 43                                    |
| <b>5.CONCLUSÕES.....</b>  | <b>666</b>                            |
| <b>6.PERSPECTIVAS.....</b>  | <b>667</b>                            |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>Erro! Indicador não definido.8</b> |

## RESUMO

O presente projeto está baseado na síntese, caracterização e estudos de reatividade frente a molécula de CO<sub>2</sub> de quatro compostos de coordenação de cobre (II) sintetizados pela reação entre os pró-ligantes **L**<sub>1</sub>= 1[(piridin-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol; **L**<sub>2</sub> = 2-[piridin-(2-il-metil)amino]etanol; **L**<sub>3</sub>= bis-(2-piridilmetil)amina e **L**<sub>4</sub>= (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 <sup>1</sup>H) 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 CO<sub>2</sub> foram baseados na capacidade destes complexos em fixar a molécula de CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> atmosférico e reação com CO<sub>2</sub> gerado *in situ*. A reação entre os compostos de coordenação de cobre e o CO<sub>2</sub> 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.

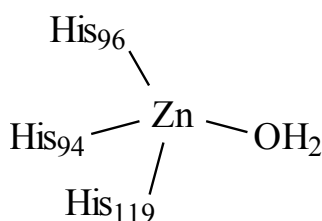
## 1- INTRODUÇÃO

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , 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).

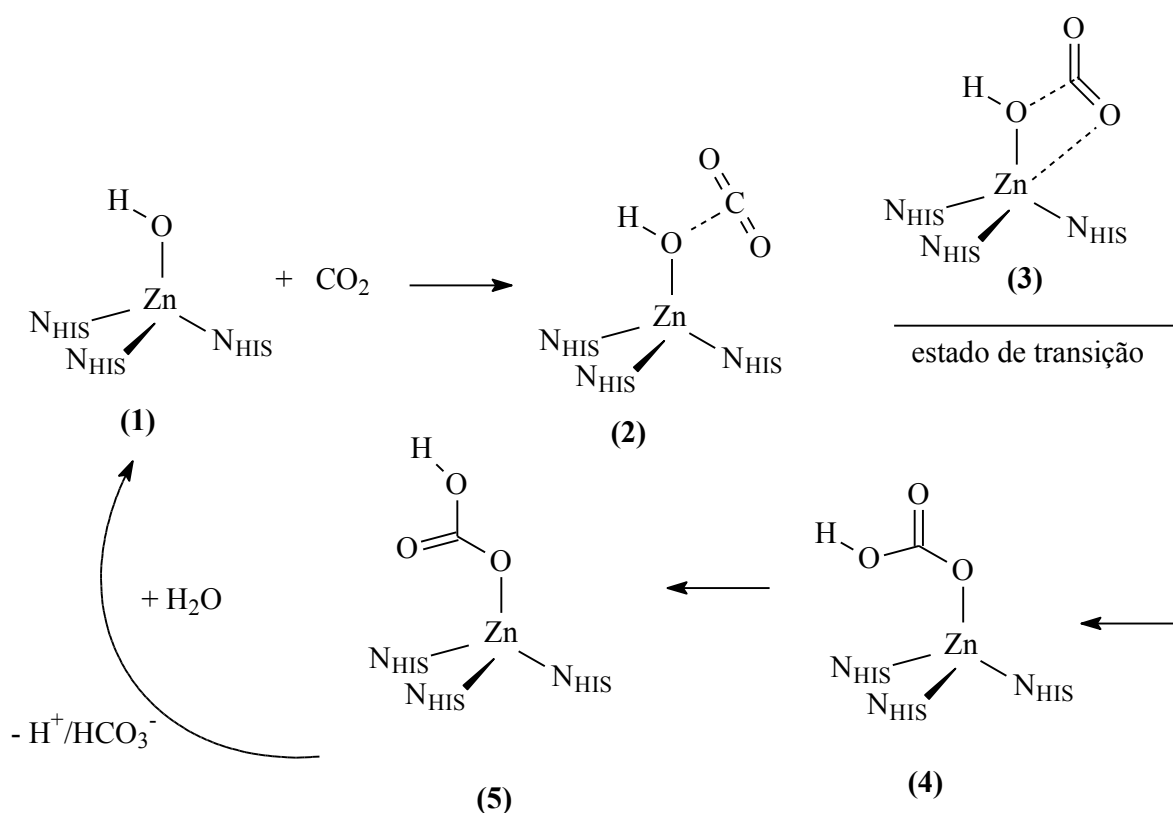


**Figura 1.** Estrutura para a Anidrase Carbônica, mostrando o sítio ativo (POCKER e BJORKQUIST, 1977; MCCALL et al, 2000; BERINI e LUCHINAT, 1983).

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  pela Anidrase Carbônica (LINDOSKOG et al, 1971).

Quando a molécula de  $\text{CO}_2$  aproxima-se do sítio ativo, forma-se o complexo **(2)**, no qual a molécula de  $\text{CO}_2$  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)**,

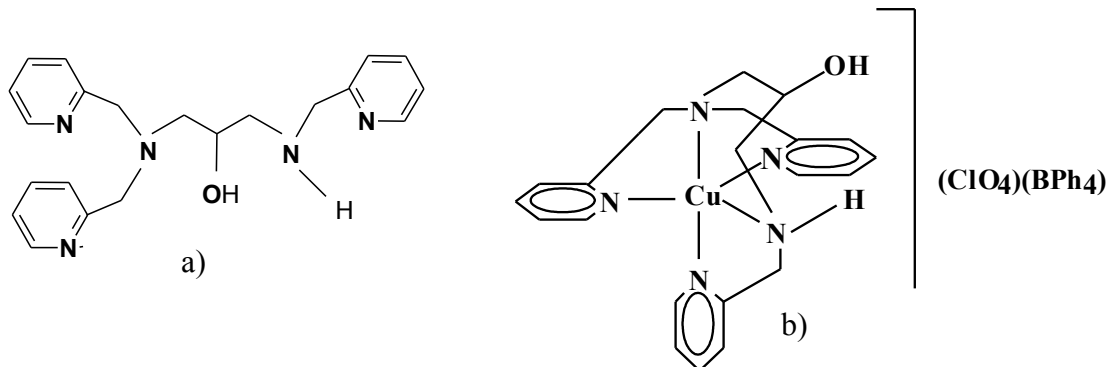
o qual contém o grupo bicarbonato ligado. O complexo **(4)** sofre isomerização (mudança conformacional) gerando o complexo **(5)**. A isomerização é uma etapa importante neste processo, pois o complexo **(5)** é consideravelmente mais estável que o complexo **(4)**, entretanto não pode ser obtido diretamente 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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> é um “ácido carbônico anidro”, a qual reage rapidamente com compostos básicos.

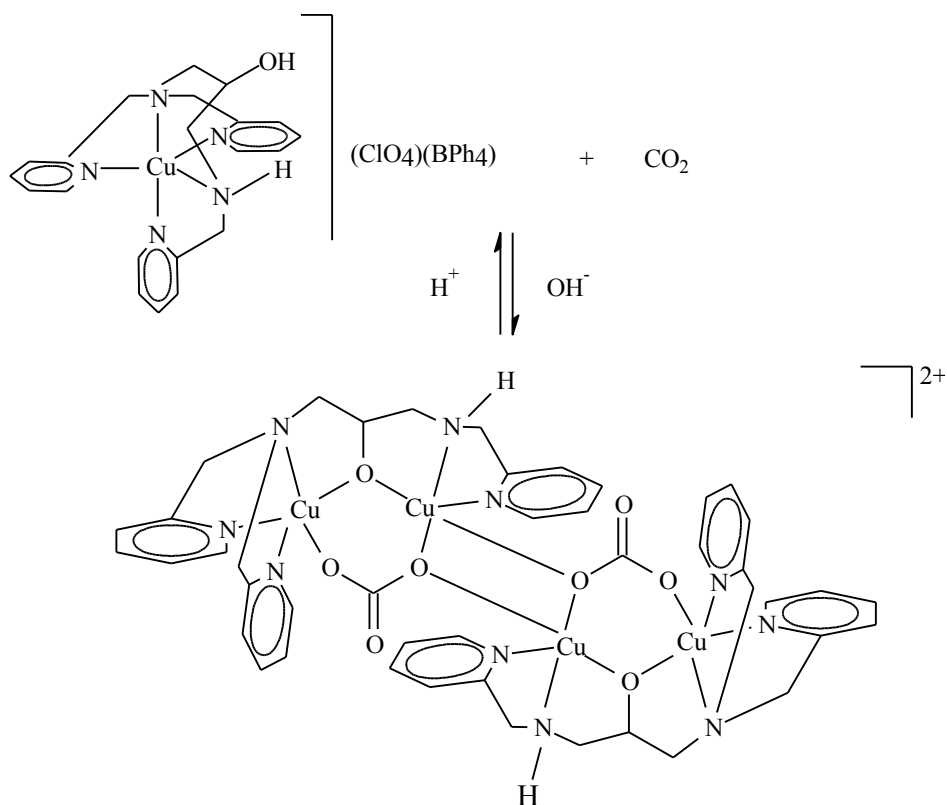
Compostos de coordenação são bons candidatos para direcionar reações com CO<sub>2</sub>. Após a descoberta do primeiro complexo de metal de transição contendo CO<sub>2</sub> ligado ao centro de níquel ( $\eta^2$ -O,O), tem-se investigado a reação de vários compostos de coordenação com CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> (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)](BPh<sub>4</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , 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**<sub>1</sub>, 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol; **L**<sub>2</sub>, 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol; **L**<sub>3</sub>, bis-(2-piridilmetil)amina e **L**<sub>4</sub>, (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina;

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

- Estudo da interação dos compostos de coordenação de cobre frente à molécula de CO<sub>2</sub>, empregando-se três metodologias distintas: reação com CO<sub>2</sub> atmosférico, reação com CO<sub>2</sub> gerado *in situ* e reação com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

- Caracterização dos compostos obtidos a partir das reações entre os compostos **C**<sub>1</sub>, **C**<sub>2</sub>, **C**<sub>3</sub> e **C**<sub>4</sub> e a molécula de CO<sub>2</sub>, 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  $^1\text{H}$  foram realizadas no LCQUI/ UENF em um espectrômetro Jeol modelo eclipse 400+, operando a 400MHz. O solvente utilizado na obtenção dos espectros foi  $\text{CDCl}_3$ .

#### **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 ( $\text{TBAClO}_4$ ) 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:  $80^\circ\text{C}$ , temperatura de dessolvação:  $80^\circ\text{C}$ , 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 $\text{CO}_2$

Os estudos da interação dos compostos de coordenação de cobre frente à molécula de  $\text{CO}_2$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

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

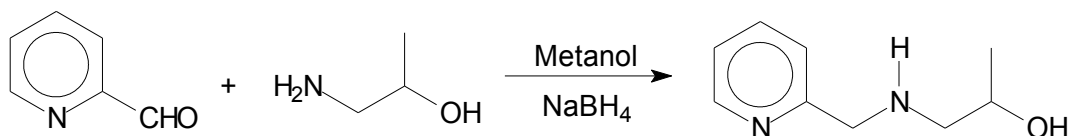
- Reação entre o composto de coordenação de cobre e CO<sub>2</sub> atmosférico, em meio aquoso básico (pH 8,5-9,0);
- Reação entre o composto de coordenação de cobre, em meio aquoso básico (pH 8,5-9,0), e CO<sub>2</sub> gerado *in situ*.

## 3.2- Sínteses Orgânicas

### 3.2.1 Síntese do 1-[(piridina-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (pró-ligante L<sub>1</sub>)

A síntese do pró-ligante L<sub>1</sub> foi realizada através da modificação da rota sintética já descrita na literatura (GUIEU et al., 2004).

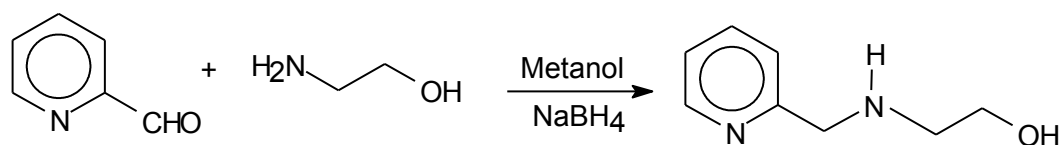
O pro-ligante foi sintetizado a partir da condensação entre o 2-piridincarboxialdeído (5,0 mL; 52,3 mmol) e o 1-amino-propan-2-ol (4,1 mL; 52,3 mmol) em 50 mL de metanol. Os reagentes foram adicionados em um balão de fundo redondo e a solução permaneceu sob agitação durante duas horas. Em seguida foi adicionado, em pequenas porções e sob banho de gelo, NaBH<sub>4</sub> (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 MgSO<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H. Rendimento: 7,4 g; 85%.



**Figura 5.** Esquema de síntese do pró-ligante L<sub>1</sub>.

### 3.2.2 Síntese do 2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol (pró-ligante L<sub>2</sub>)

O pró-ligante L<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>H. Rendimento: 6,877 g; 86%.



**Figura 6.** Esquema de síntese do pró-ligante L<sub>2</sub>.

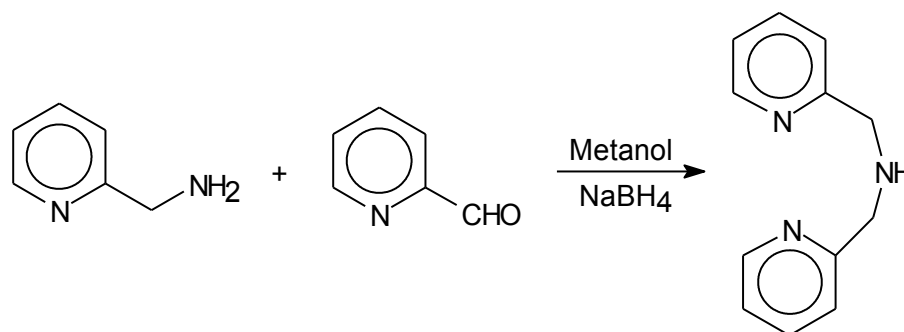
### 3.2.3 Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L<sub>3</sub>)

A síntese do pró-ligante L<sub>3</sub> 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, NaBH<sub>4</sub> (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



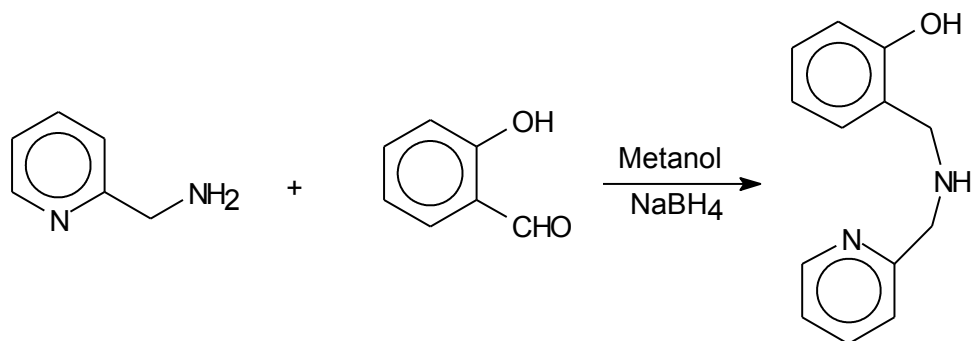
foi mantida sob agitação magneticamente por mais 24 horas e após este período a mesma foi concentrada em evaporador rotatório a 50°C. O óleo obtido foi solubilizado em água destilada e, em seguida, foram realizadas sucessivas extrações com diclorometano até que a fase orgânica se tornasse incolor, sendo a mesma descartada. À fase aquosa foi adicionado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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 MgSO<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H. Rendimento: 8,50 g; 82%.



**Figura 7.** Esquema de síntese do pró-ligante L<sub>3</sub>.

### 3.2.4 Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (pró-ligante L<sub>4</sub>)

O pró-ligante L<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H. Rendimento: 4,21g; 67%.



**Figura 8.** Esquema de síntese do pró-ligante L<sub>4</sub>.

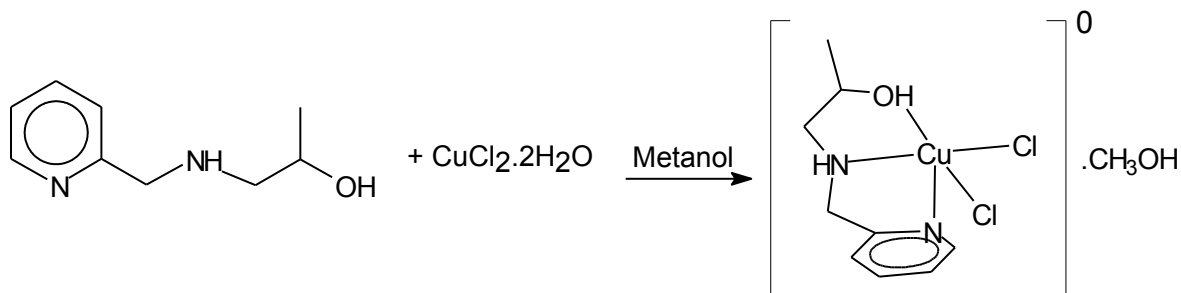
### 3.3- Sínteses Inorgânicas

#### 3.3.1 – Síntese dos complexos de partida (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>)

##### 3.3.1.1 Síntese do [Cu(1[(piridina-2-il-metil)-amino]-propan-2-ol)(Cl<sub>2</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (complexo C<sub>1</sub>)

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

O complexo C<sub>1</sub> 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) (L<sub>1</sub>) e uma solução metanólica do sal CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (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%.

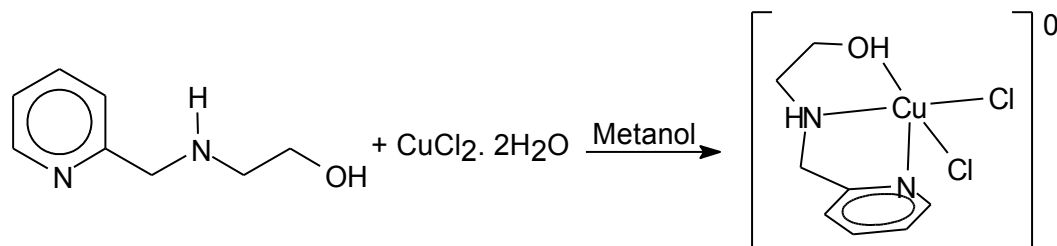


**Figura 9.** Esquema de síntese do complexo  $C_1$ .

### 3.3.1.2 Síntese do [Cu(2-[piridil-(2-il-metil)amino]etanol(Cl<sub>2</sub>)] (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)(Cl<sub>2</sub>)].CH<sub>3</sub>OH (complexo C<sub>3</sub>)

A síntese do complexo C<sub>3</sub> 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 (L<sub>3</sub>) (0,40 g; 2,0 mmol) e uma solução metanólica do sal CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (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%.

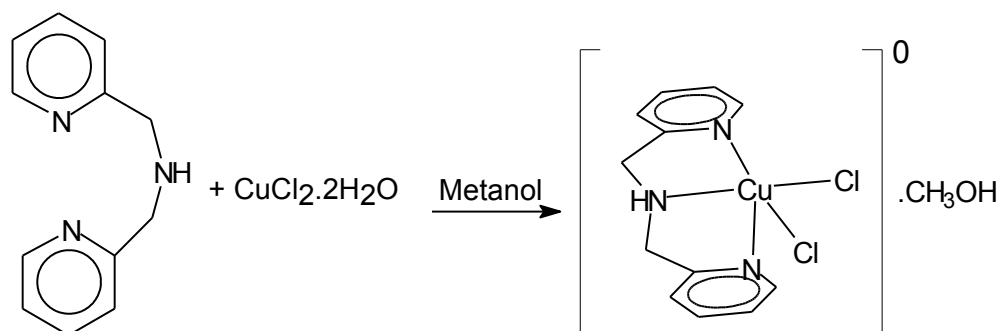


Figura 11. Esquema de síntese do complexo C<sub>3</sub>.

### 3.3.1.4 Síntese do [Cu(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina(Cl<sub>2</sub>)].H<sub>2</sub>O (complexo C<sub>4</sub>).

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

Rendimento: 0,262 g; 75%.

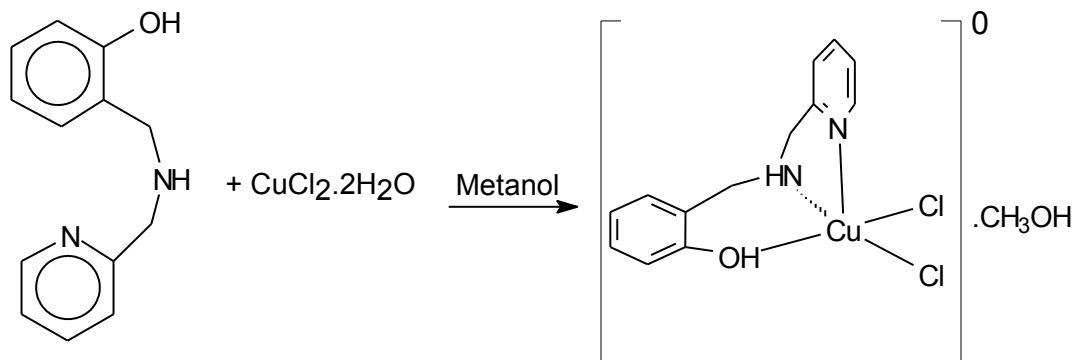


Figura 12. Esquema de síntese do complexo C<sub>4</sub>.

### 3.3.2 – Estudos de Reatividade

#### 3.3.2.1 Investigação da reação entre os pró-ligantes L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que não reagiu e deixada em repouso.

##### 3.3.2.1.1 Reação entre o pró-ligante L<sub>1</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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.

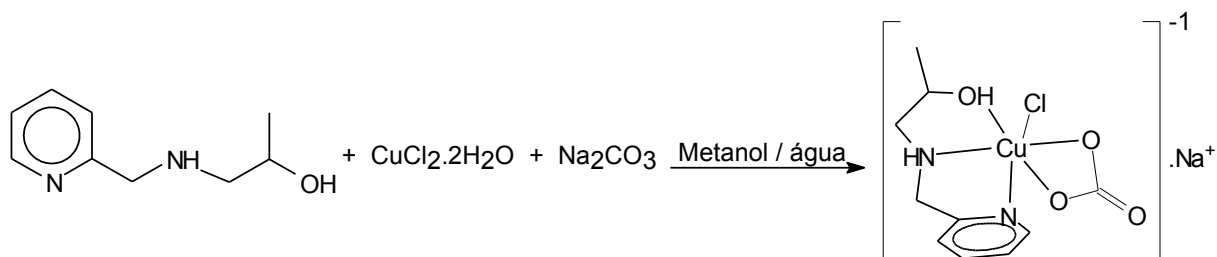


Figura 13. Esquema da reação entre o pró-ligante L<sub>1</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.3.2.1.2 Reação entre o pró-ligante L<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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.

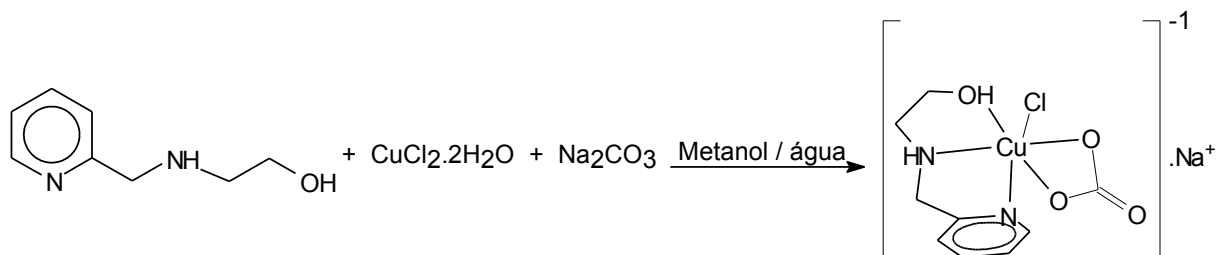


Figura 14. Esquema da reação entre o pró-ligante L<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.3.2.1.3 Reação entre o pró-ligante L<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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.

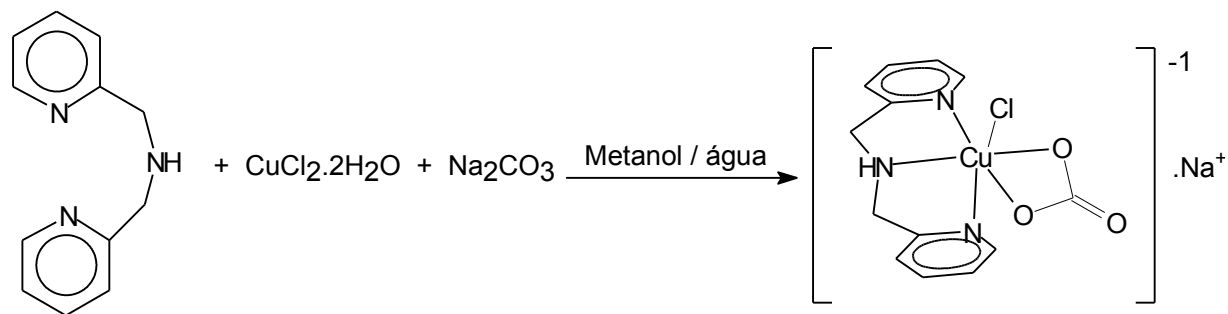
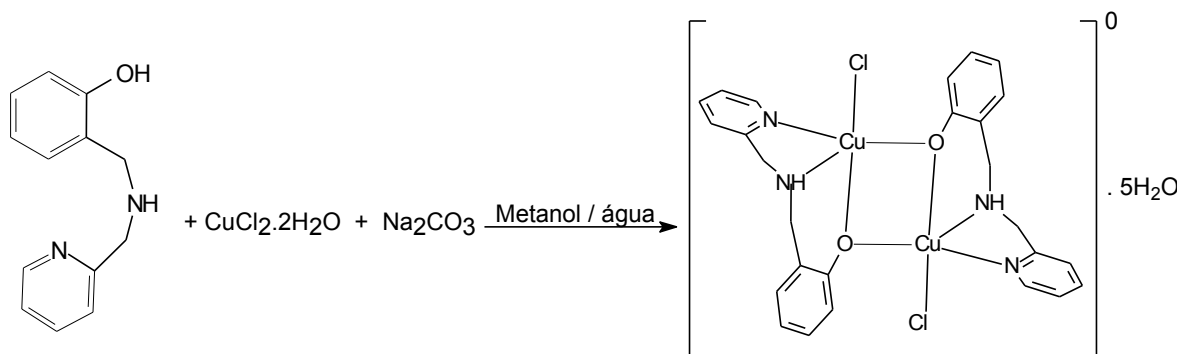


Figura 15. Esquema da reação entre o pró-ligante L<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.3.2.1.4 Reação entre o pró-ligante L<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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.



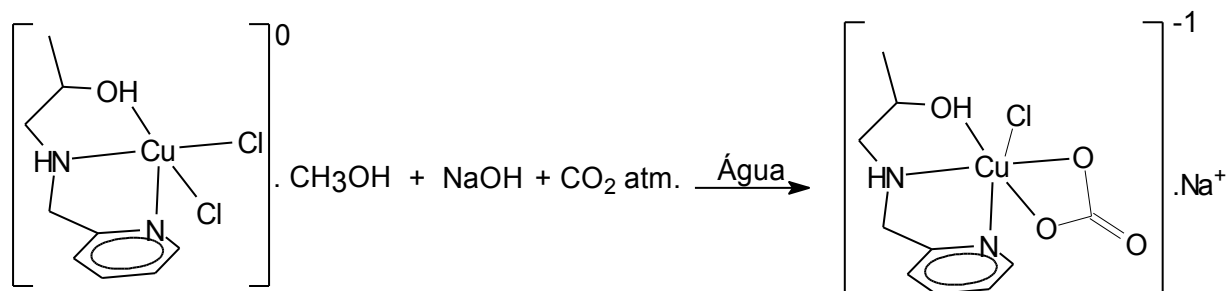
**Figura 16.** Esquema da reação entre o pró-ligante  $L_4$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  e  $Na_2CO_3$  (proposta feita com base em estudos de difração de raios X, os quais serão apresentados posteriormente neste trabalho).

### 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

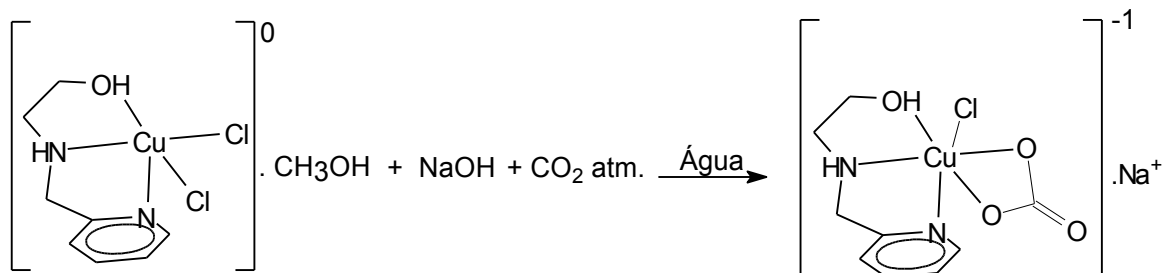
Após duas semanas em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.



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

### 3.3.2.2.2 Reação entre o Complexo C<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> atmosférico

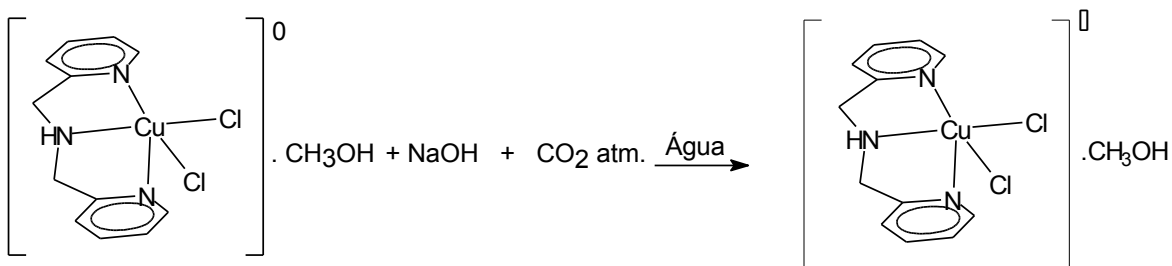
Após duas semanas de repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.



**Figura 18.** Esquema da reação entre o complexo C<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico.

### 3.3.2.2.3 Reação entre o Complexo C<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> atmosférico

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

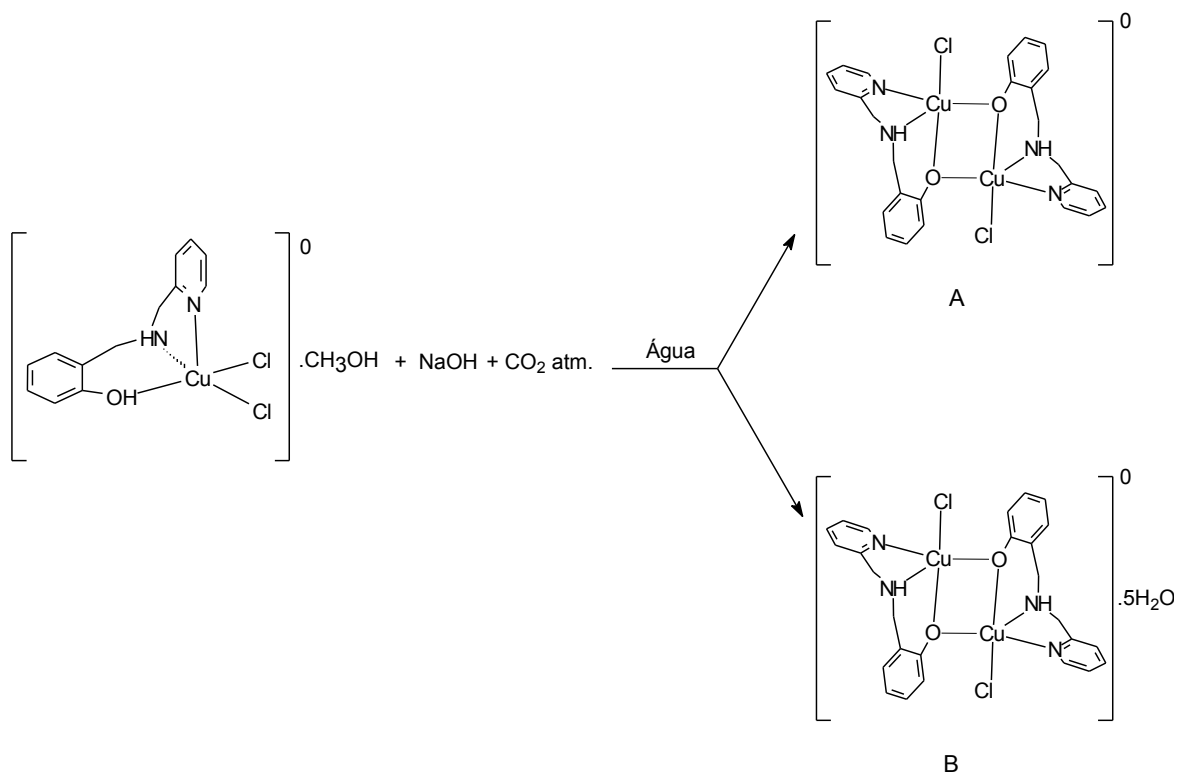


**Figura 19.** Esquema da reação entre o complexo C<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico.

### 3.3.2.2.4 Reação entre o Complexo C<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> 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.

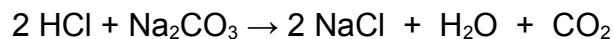




**Figura 20.** Esquema da reação entre o complexo  $C_4$  e o  $CO_2$  atmosférico, produto cristalino (A) e produto amorfo (B).

### 3.3.2.3 Investigação da reação entre os complexos de partida $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ e $C_4$ e $CO_2$ 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  $CO_2$  gerado foi borbulhado na mesma, durante 5 minutos, esta foi filtrada e deixada em repouso. O  $CO_2$  foi gerado através da adição de uma solução de ácido clorídrico concentrado à carbonato de sódio sólido (quantidade indeterminada, o suficiente para gerar o  $CO_2$  durante 5 minutos). A reação de formação do  $CO_2$  é a seguinte:



O sistema montado para realizar o borbulhamento do  $CO_2$  é apresentado na figura a seguir.

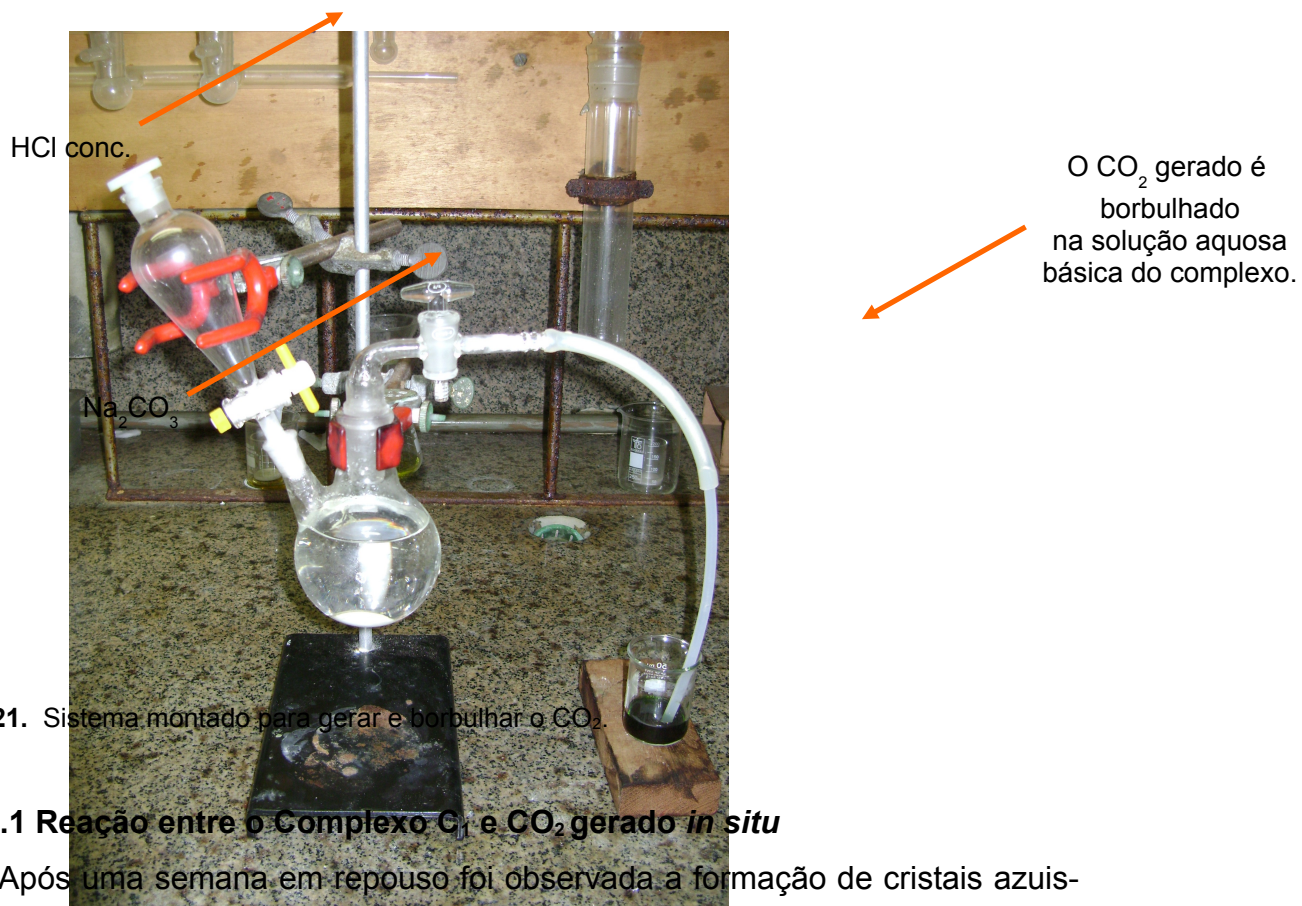


Figura 21. Sistema montado para gerar e borbulhar o  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.2.3.1 Reação entre o Complexo $\text{C}_1$ e $\text{CO}_2$ 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.

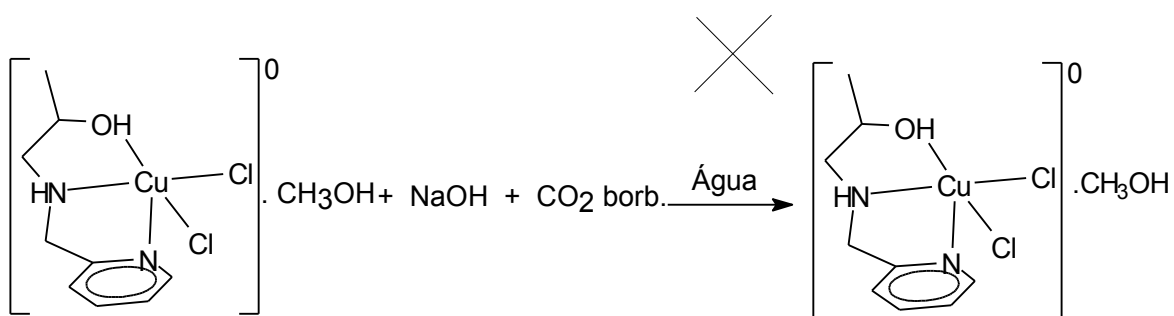
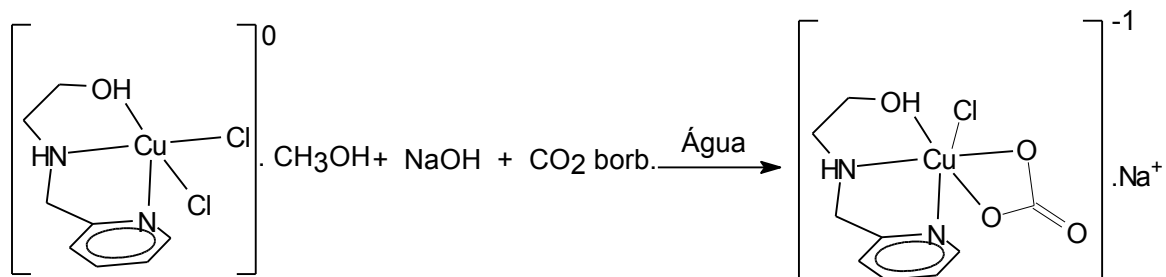


Figura 22. Esquema da reação entre o complexo  $\text{C}_1$  e o  $\text{CO}_2$  gerado *in situ*.

### 3.3.2.3.2 Reação entre o Complexo $\text{C}_2$ e $\text{CO}_2$ gerado *in situ*

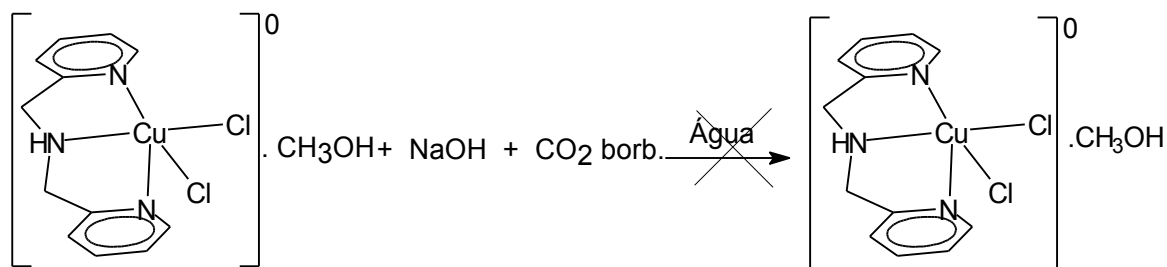
Após uma semana em repouso foi observada a formação de um sólido amorfo verde na solução de coloração verde-azulada, o qual foi separado através de filtração.



**Figura 23.** Esquema da reação entre o complexo C<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> gerado *in situ*.

### 3.3.2.3.3 Reação entre o Complexo C<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> gerado *in situ*

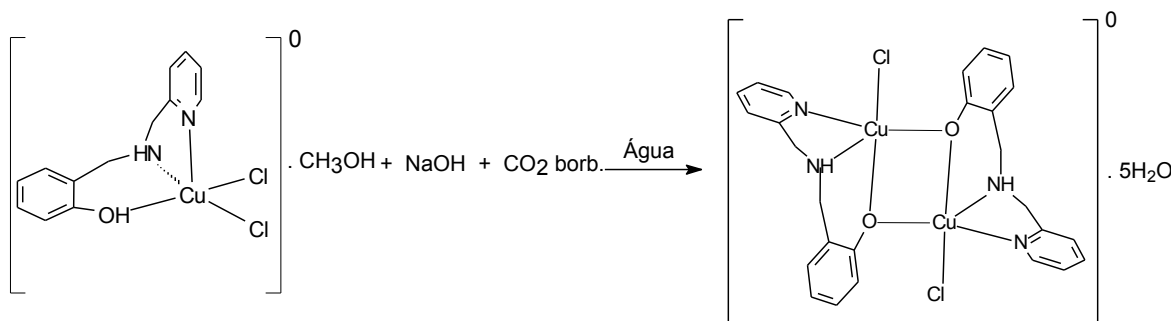
Após uma semana em repouso foi observada a formação de cristais azuis na solução de coloração azul, os quais foram cuidadosamente separados.



**Figura 24.** Esquema da reação entre o complexo C<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub> gerado *in situ*.

### 3.3.2.3.4 Reação entre o Complexo C<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> 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  $\text{C}_4$  e o  $\text{CO}_2$  gerado *in situ*.

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

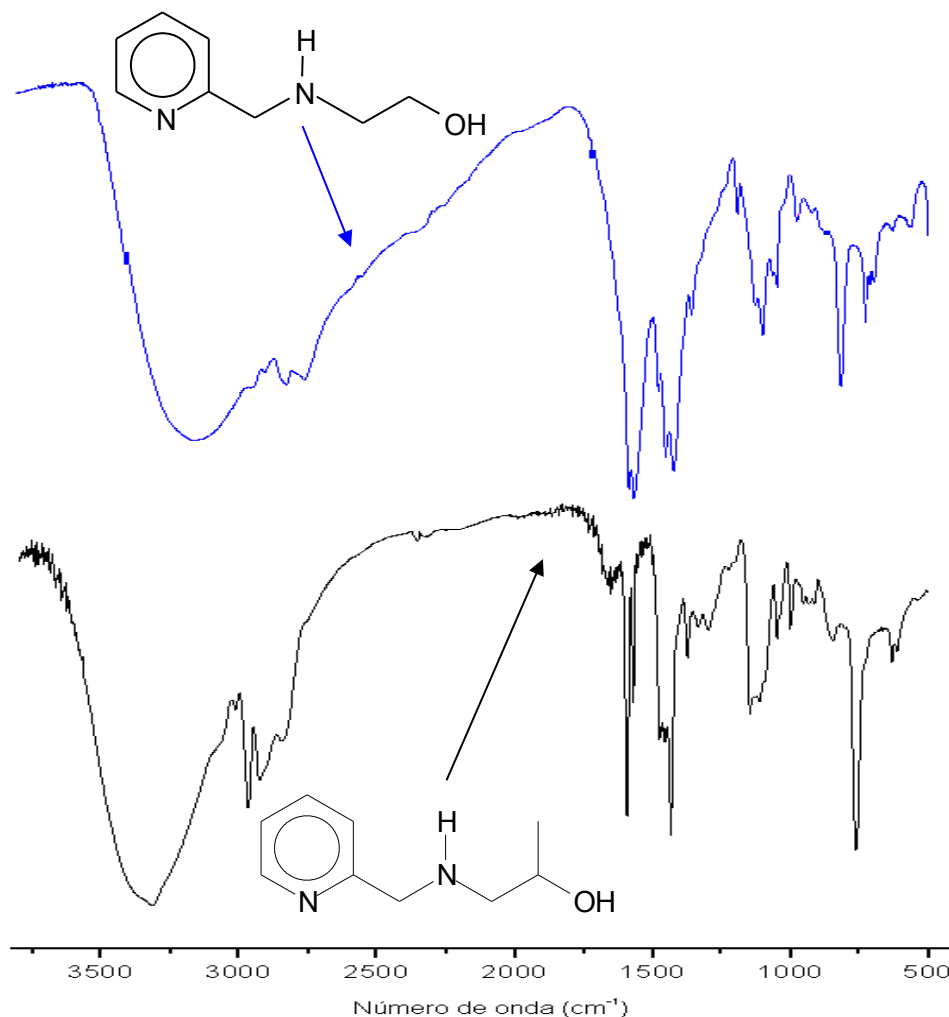
### 4.1- Compostos Orgânicos

#### 4.1.1 Pró-ligantes $\text{L}_1$ e $\text{L}_2$

Os pró-ligantes  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$  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  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , características das ligações  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$  e na região de  $760 \text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação angular fora do plano das ligações  $\text{C}-\text{H}$ . 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  $\text{C}-\text{H}$ , na região de  $3016 \text{ cm}^{-1}$ . Outra característica dos dois pró-ligantes é a presença de uma hidroxila ( $\text{OH}$ ), que faz com que ambos os espectros apresentem uma banda larga na região de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , sendo esta atribuída à deformação axial da ligação  $\text{O}-\text{H}$ . A presença dos grupos metilenos, presentes nos dois pró-ligantes, é confirmada pelas bandas de deformação axial assimétrica e simétrica de  $\text{C}-\text{H}$  alifáticos na região de  $2930$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$ . A única diferença existente entre os pró-ligantes  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$  é a presença de um grupo metila no pró-ligante  $\text{L}_1$ . Devido à presença deste grupo, o pró-ligante

L<sub>1</sub> apresenta uma banda adicional (não presente no espectro do pró-ligante L<sub>2</sub>) na região de 2970 cm<sup>-1</sup>. (Silverstein e Webster, 2000; Guieu et al., 2004).

Os espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> são apresentados na figura que segue.



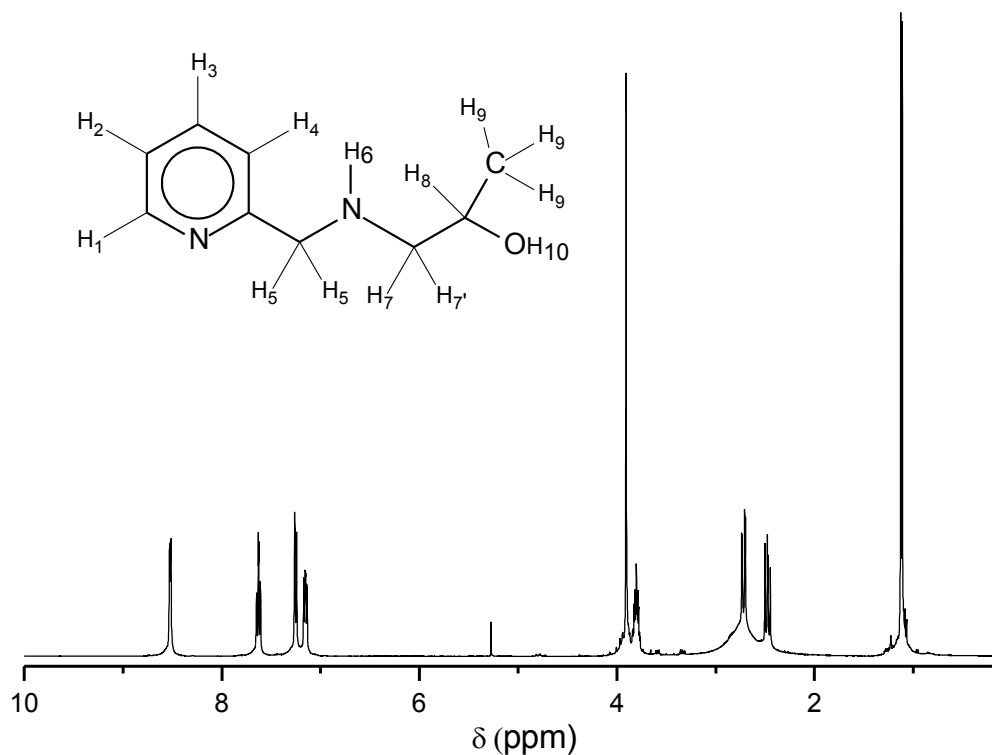
**Figura 26.** Espectros de Infravermelho para os pró-ligantes L<sub>1</sub> (preto) e L<sub>2</sub> (azul), obtidos em filme sob pastilha de KBr.

As principais bandas observadas no espectro de infravermelho dos pró-ligantes L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos pró-ligantes L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> e suas respectivas atribuições.

| Pró-ligante L <sub>1</sub>         |   | Pró-ligante L <sub>2</sub>         |  |
|------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição  | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição   |
| 3315                               | v OH  | 3306                               | v OH   |
| 3016                               | v CH <sub>Aromático</sub>   | 3016                               | v CH <sub>Aromático</sub>  |
| 2970; 2930 / 2847                  | v CH <sub>3</sub> ;<br>v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> / v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> | 2930 / 2849                        | v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> / v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> |
| 1595; 1572; 1458;<br>1437          | v C=C; v C=N  | 1595; 1572; 1477;<br>1435          | v C=C; v C=N   |
| 764                                | γ-CH  | 762                                | γ-CH   |
| 735                                | β-anel  | 729                                | β-anel   |

No espectro de RMN <sup>1</sup>H para o pró-ligante L<sub>1</sub> são observados nove sinais. Entre 7,15 e 8,54 ppm são encontrados os quatro sinais referentes aos hidrogênios aromáticos (H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>). Em 3,91 ppm é observado um simpleto, sendo este atribuído aos prótons do grupo metileno ligado ao anel piridínico (H<sub>5</sub>). Em 3,80 ppm encontra-se um multipeto referente ao hidrogênio do carbono terciário alifático (H<sub>6</sub>). Em 2,74 e 2,71 ppm observa-se os sinais referentes aos hidrogênios do grupo metileno ligado à amina (H<sub>7</sub> e H<sub>7'</sub>). Os prótons do grupo metila são responsáveis pelo sinal em 1,13 ppm (H<sub>9</sub>). (BULL, 2008)



**Figura 27.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $L_1$ , obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

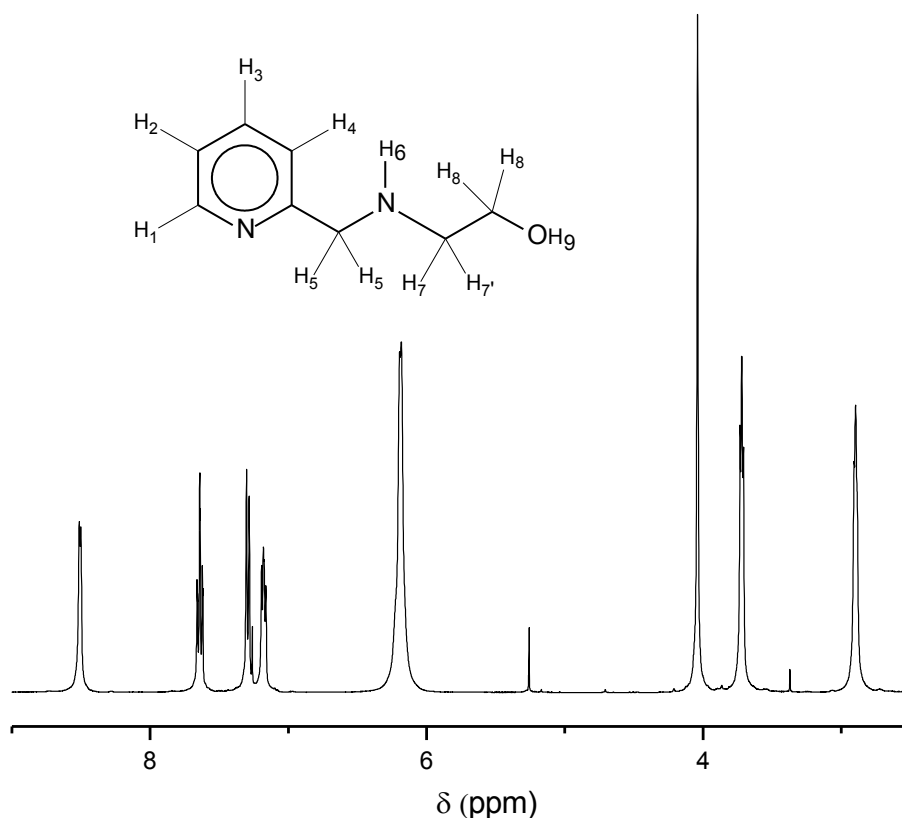
A Tabela 2 apresenta os resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $L_1$ .

**Tabela 2.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  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           | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$<br>$J_{3-1} = 1,83$ | 0,24     | 0,96              | $H_3$      |
| 7,26                              | Dupleto                  | $J_{4-3} = 7,69$                               | 0,25     | 1,0               | $H_4$      |
| 7,15                              | Duplo dupleto            | $J_{2-3} = 7,32$<br>$J_{2-1} = 5,13$           | 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 | $J_{7-7'} = 12,27$<br>$J_{7-8} = 9,52$ | 0,24 | 0,9 | H <sub>7</sub> |
| 1,13 | Duplete       | $J_{9-8} = 6,22$                       | 0,75 | 3,0 | H <sub>8</sub> |

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante L<sub>2</sub> são observados oito sinais. Entre 7,18 e 8,49 ppm são encontrados os quatro sinais referentes aos prótons do anel aromático (H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, e H<sub>4</sub>). Em 3,92 ppm é observado um simpleto, o qual é atribuído aos prótons do grupo metileno ligado ao anel piridínico (H<sub>5</sub>). Em 3,72 e 2,89 ppm encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios dos grupos metilenos alifáticos (H<sub>7</sub>, H<sub>7'</sub> e H<sub>8</sub>). Um simpleto é observado em 3,18 ppm, atribuído ao próton N-H (H<sub>6</sub>). (BULL, 2008)



**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante L<sub>2</sub>, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

A Tabela 3 apresenta os resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante L<sub>2</sub>.



**Tabela 3.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_2$ .

| $\delta$ observado (ppm) | Multiplicidade observada | J observado (ppm)                              | Integral | Número de prótons | Atribuição   |
|--------------------------|--------------------------|--|----------|-------------------|--------------|
| 8,49                     | Dupleto                  | $J_{1-2} = 4,39$                               | 0,33     | 1,0               | $\text{H}_1$ |
| 7,64                     | Duplo tripleto           | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$<br>$J_{3-1} = 1,46$ | 0,33     | 1,0               | $\text{H}_3$ |
| 7,29                     | Dupleto                  | $J_{4-3} = 7,69$                               | 0,36     | 1,1               | $\text{H}_4$ |
| 7,18                     | Duplo dupleto            | $J_{2-3} = 6,44$<br>$J_{2-1} = 5,31$           | 0,30     | 0,9               | $\text{H}_2$ |
| 3,92                     | Simpleto                 | -  | 0,62     | 1,9               | $\text{H}_5$ |
| 3,72                     | Tripleto                 | $J_{8-7} = 5,49$<br>$J_{8'-7'} = 4,39$         | 0,65     | 1,97              | $\text{H}_8$ |
| 3,18                     | Simpleto                 | -  | 0,53     | 1,6               | $\text{H}_6$ |
| 2,89                     | Simpleto                 | -  | 0,66     | 2,0               | $\text{H}_7$ |

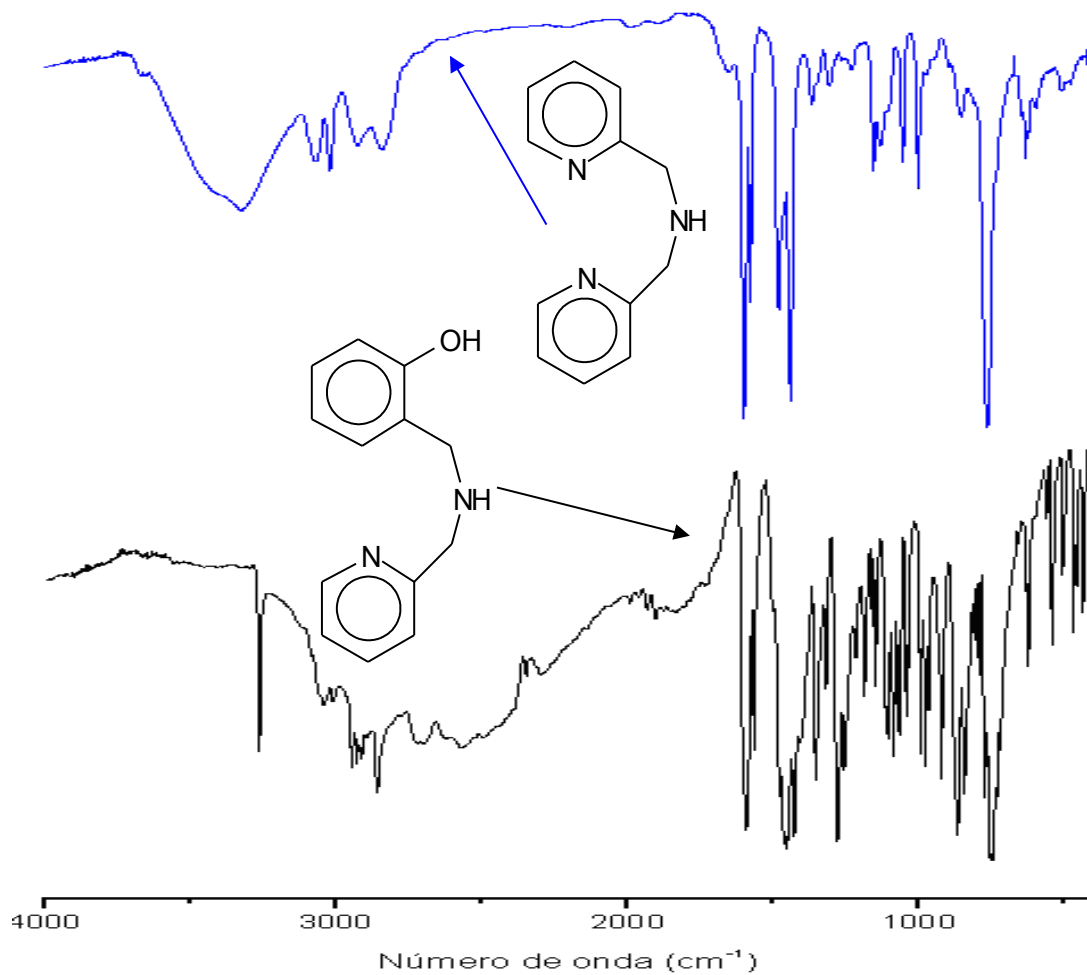
Os resultados de RMN  $^1\text{H}$  e espectroscopia de infravermelho confirmaram a obtenção dos ligantes  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$ .

#### 4.1.2 Pró-ligantes $\text{L}_3$ e $\text{L}_4$

Os pró-ligantes  $\text{L}_3$  e  $\text{L}_4$  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  $1590\text{ cm}^{-1}$ . A banda na região de  $760\text{ cm}^{-1}$ , também presente nos dois espectros, confirma a presença de um anel aromático 1,2- dissustituído (neste caso, piridina). A presença dos grupos metileno é confirmada pelo aparecimento das bandas de estiramentos  $\text{C}-\text{H}$  alifáticos na região  $2930$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ . A presença do nitrogênio amínico, dos dois pró-ligantes, é confirmada pelo surgimento de uma banda na região de  $3370\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{L}_3$ ) e  $3260\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{L}_4$ ). A grande diferença entre os pró-ligantes  $\text{L}_3$  e  $\text{L}_4$  é que o  $\text{L}_4$  possui um fenol, portanto, seu espectro apresenta, além das bandas já citadas,

bandas na região de  $1278\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O) e  $3086\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  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.



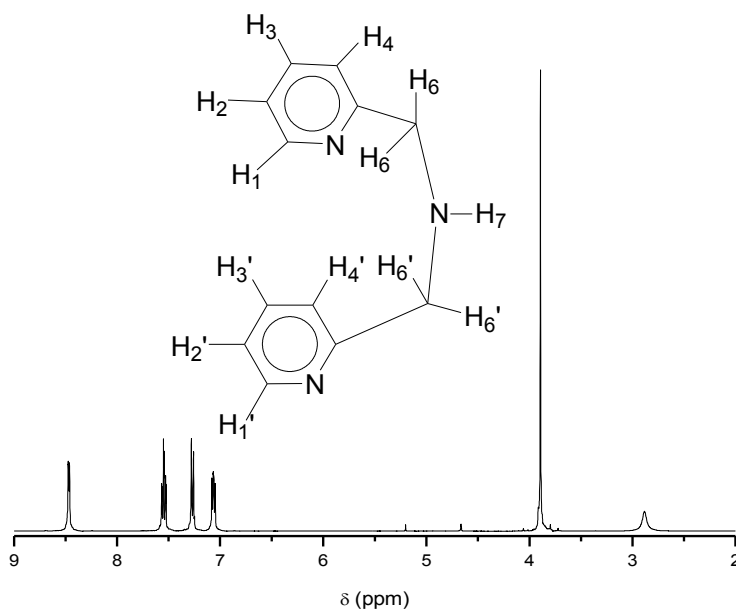
**Figura 29.** Espectros de Infravermelho para os pró-ligantes  $L_3$  (azul) e  $L_4$  (preto), obtidos em filme sob pastilha de KBr.

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 L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub> e suas respectivas atribuições.

| Pró-ligante L <sub>3</sub>         |  | Pró-ligante L <sub>4</sub>         |  |
|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição   | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição   |
| 3373                               | ν NH   | 3263                               | ν NH   |
| 3016; 3010                         | ν CH <sub>Aromático</sub>  | 3042                               | ν CH <sub>Aromático</sub>  |
| 2920; 2837                         | ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> ; ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> | 2930; 2860                         | ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> ; ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> |
| 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 <sup>1</sup>H do pró-ligante L<sub>3</sub> 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 (H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> e H<sub>1</sub>', H<sub>2</sub>', H<sub>3</sub>', H<sub>4</sub>'). Em 3,90 ppm é observado um simpleto, sendo este atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos metílenos (H<sub>6</sub> e H<sub>6</sub>'). Em 2,90 ppm é observado um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio aminico (H<sub>7</sub>), 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).



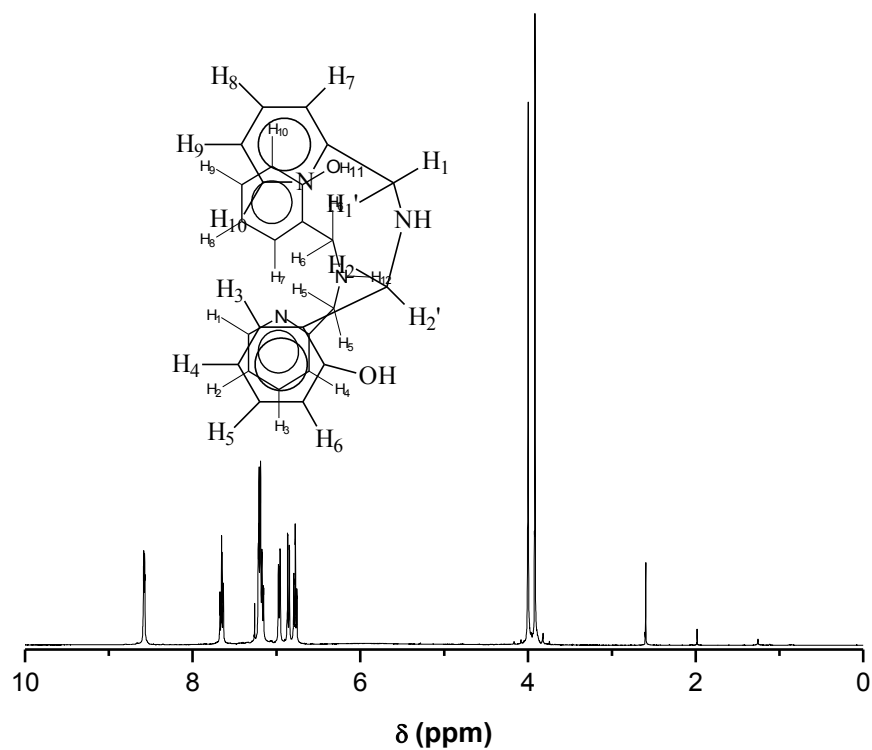
**Figura 30.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_3$ .

A Tabela 5 apresenta os resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_3$ .

**Tabela 5.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_3$ .

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade | $J_{\text{observado}}$ (Hz)                          | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|----------------|--|-----------------------|------------|
| 8,47                              | Dupleto        | $J_{1-2} = 4,03$                                     | 2                     | 1          |
| 7,56                              | Duplo tripleto | $J_{3-4} \approx J_{3-2} = 7,69$<br>$J_{3-1} = 1,83$ | 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  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_4$  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 ( $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$  e  $\text{H}_{10}$ ). Em 3,83 e 4,00 ppm são observados dois simpletos, sendo estes atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos metilenos ( $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_1'$ ,  $\text{H}_2'$ ). (BULL, 2008)



**Figura 31.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_4$ , obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

A Tabela 6 apresenta os resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_4$ .

**Tabela 6.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{L}_3$ .

| $\delta_{\text{observado}}$<br>(ppm) | Multiplicidade | $J_{\text{observado}}$ (Hz)                 | Número de hidrogênios | Atribuição                           |
|--------------------------------------|----------------|---|-----------------------|--------------------------------------|
| 3,92                                 | Simpleto       | -   | 2                     | $\text{H}_1, \text{H}_1'$            |
| 4,00                                 | Simpleto       | -   | 2                     | $\text{H}_2, \text{H}_2'$            |
| 6,76 - 6,79                          | Duplo Duplete  | $J_{4-3}=J_{4-5}= 7,32$<br>$J_{4-6}= 0,92$  | 1                     | $\text{H}_4$                         |
| 6,85 - 6,87                          | Duplete        | $J_{6-5}= 8,06$                             | 1                     | $\text{H}_6$                         |
| 6,96 - 6,98                          | Duplete        | $J_{3-4}= 7,32$                             | 1                     | $\text{H}_3$                         |
| 7,16 - 7,21                          | Multiplete     | -   | 3                     | $\text{H}_5, \text{H}_7, \text{H}_9$ |
| 7,64 - 7,68                          | Duplo Triplete | $J_{8-7}=J_{8-9}= 7,69$<br>$J_{8-10}= 1,65$ | 1                     | $\text{H}_8$                         |
| 8,55 – 8,61                          | Duplo Duplete  | $J_{10-9}= 5,31$<br>$J_{10-8}= 1,65$        | 1                     | $\text{H}_{10}$                      |

Os resultados de RMN  $^1\text{H}$  e espectroscopia de infravermelho confirmaram a obtenção dos ligantes  $\text{L}_3$  e  $\text{L}_4$ .

## 4.2- Compostos Inorgânicos

### 4.2.1 Complexos de partida ( $\text{C}_1$ , $\text{C}_2$ , $\text{C}_3$ e $\text{C}_4$ )

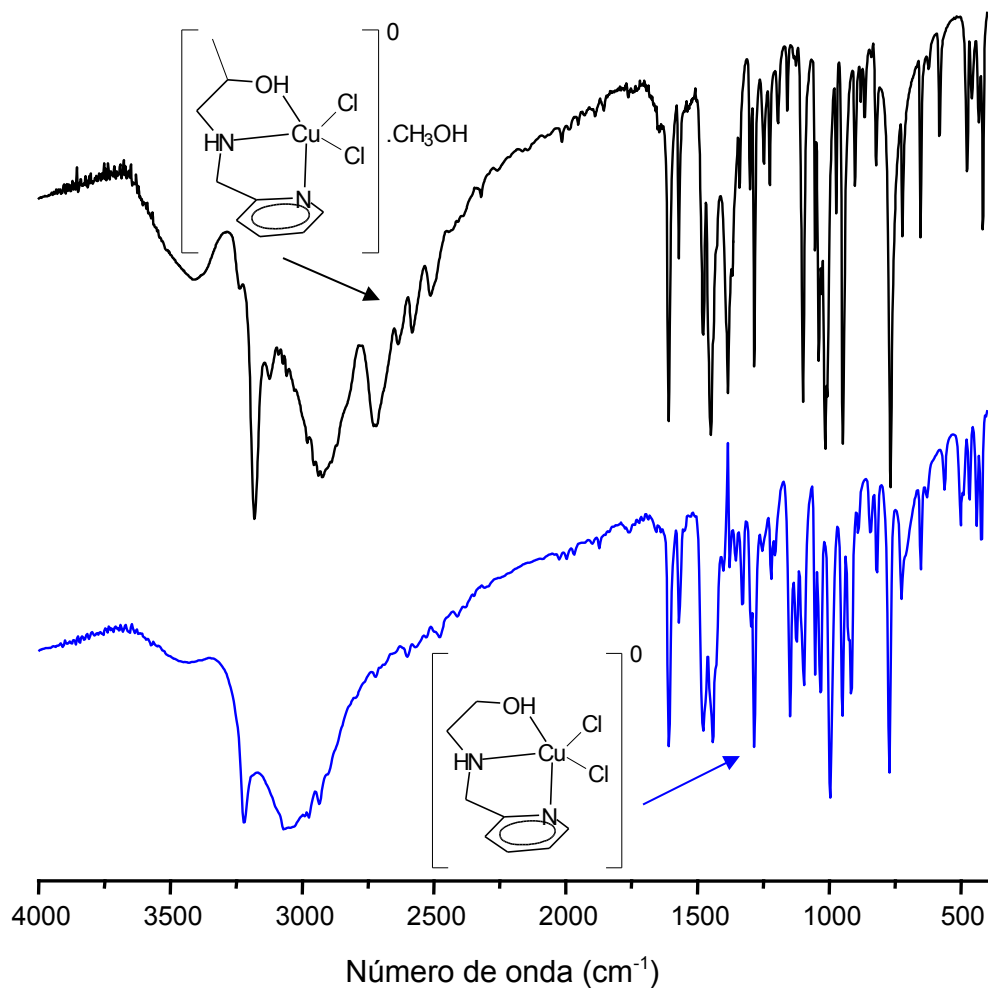
Os complexos de partida foram caracterizados apenas por espectroscopia de infravermelho, pois como estes já apresentam caracterização detalhada descrita (BULL, 2008), esta etapa não se fez necessária.

#### 4.2.1.1 Complexos $\text{C}_1$ e $\text{C}_2$

Os espectros de infravermelho dos complexos  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$  são bastante semelhantes, assim como os de seus respectivos ligantes  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$ . 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  $\text{C}_1$ , 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.

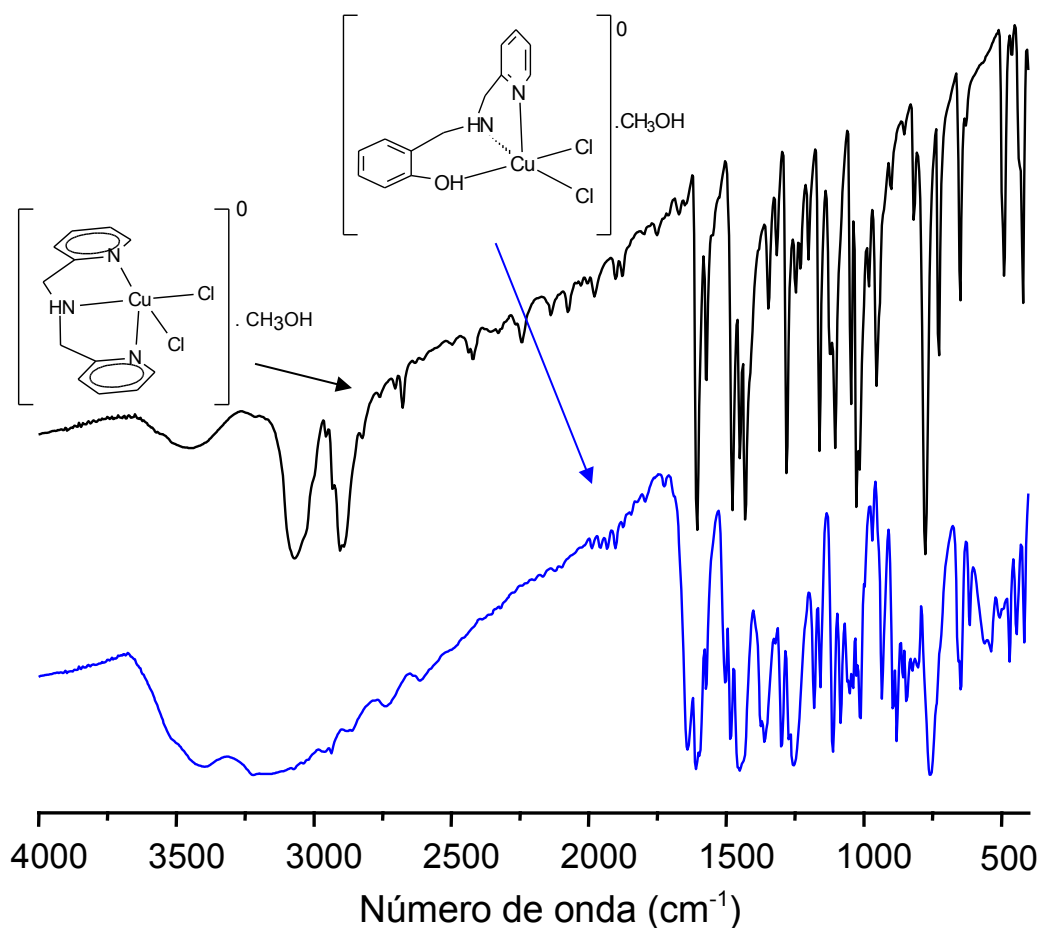
| Complexo C <sub>1</sub>            |                                       | Complexo C <sub>2</sub>            |                           |
|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                            | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                |
| 3441                               | v OH                                  | 3438                               | v OH                      |
| 3219                               | v NH                                  | 3180                               | v NH                      |
| 3070                               | v CH <sub>Aromático</sub>             | 3072                               | v CH <sub>Aromático</sub> |
| 2987, 2933                         | v CH <sub>2</sub> ; v CH <sub>3</sub> | 2937                               | v CH <sub>2</sub>         |
| 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 C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>

Nos espectros de infravermelho dos complexos C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> 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 C<sub>4</sub> 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 C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuição   | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 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  | $\gamma$ -CH; $\beta$ -anel | 2932             | $\nu_{as} CH_2$ ; $\nu_s CH_2$ |
|           |                             | 1605; 1481; 145° | $\nu C=C$ ; $\nu C=N$          |
|           |                             | 756              | $\gamma$ -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<br>L + CuCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2<br>C + NaOH + CO <sub>2</sub><br>atmosférico               | 3<br>C + NaOH + CO <sub>2</sub><br>borbulhado       |
| L <sub>1</sub> /C <sub>1</sub> | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, VC                               | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, VC                               | <b>Negativo</b> (complexo de partida)<br>IV         |
| L <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, VC                               | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, VC                               | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, VC                      |
| L <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> | <b>Positivo</b><br>IV, ESI, CHN                              | <b>Negativo</b> (complexo de partida)<br>IV                  | <b>Negativo</b> (complexo de partida)<br>IV         |
| L <sub>4</sub> /C <sub>4</sub> | <b>Negativo</b> (complexo binuclear)<br>IV, ESI, VC, CHN     | <b>Negativo</b> (complexo binuclear)<br>IV, ESI, VC, Raios X | <b>Negativo</b> (complexo binuclear)<br>IV, ESI, VC |

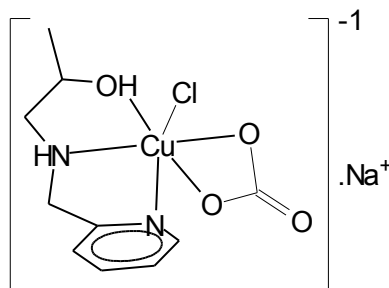
##### 4.2.2.1 Ligante L<sub>1</sub> e complexo de partida C<sub>1</sub>

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias: pró-ligante + CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> atmosférico; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> 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 L<sub>1</sub> e o complexo C<sub>1</sub>.

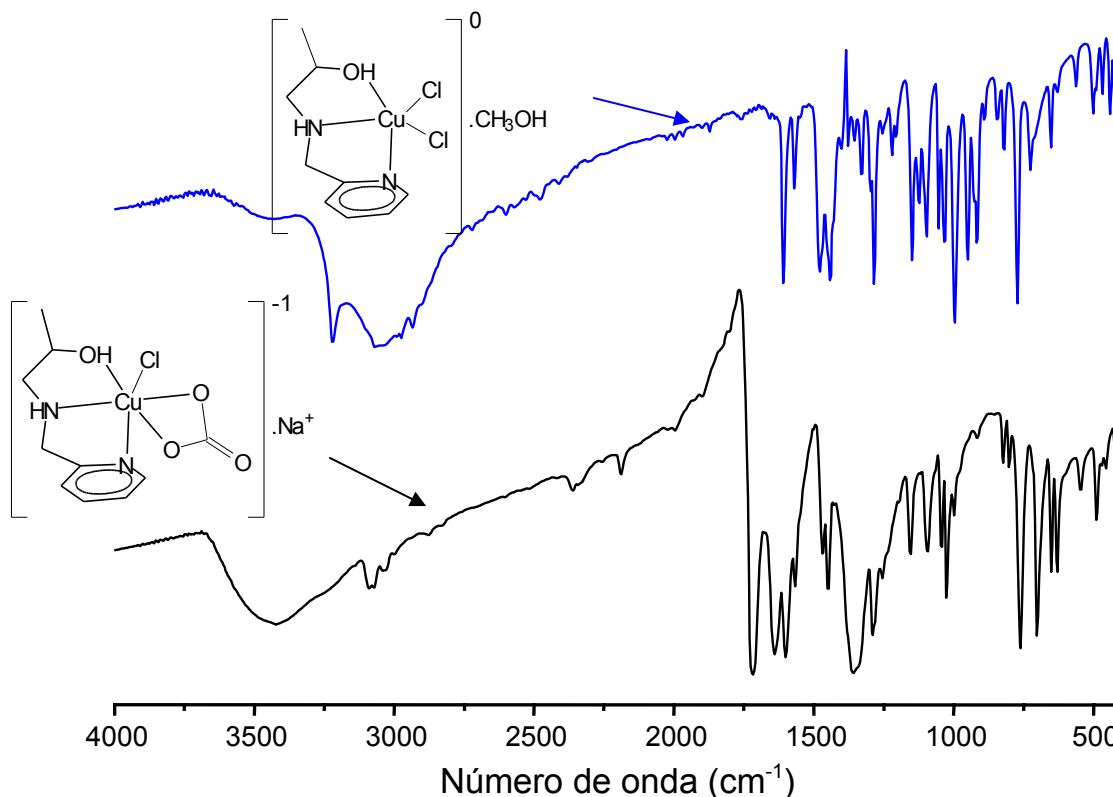
|                    |  |                                 |   |
|--------------------|--|---------------------------------|---|
| <b>Metodologia</b> | $L_1 + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ | $C_1 + \text{CO}_2$ atmosférico | $C_1 + \text{CO}_2$ gerado <i>in situ</i>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

A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de  $\text{CO}_2$  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  $1716 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga em  $1288 \text{ cm}^{-1}$ , 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)

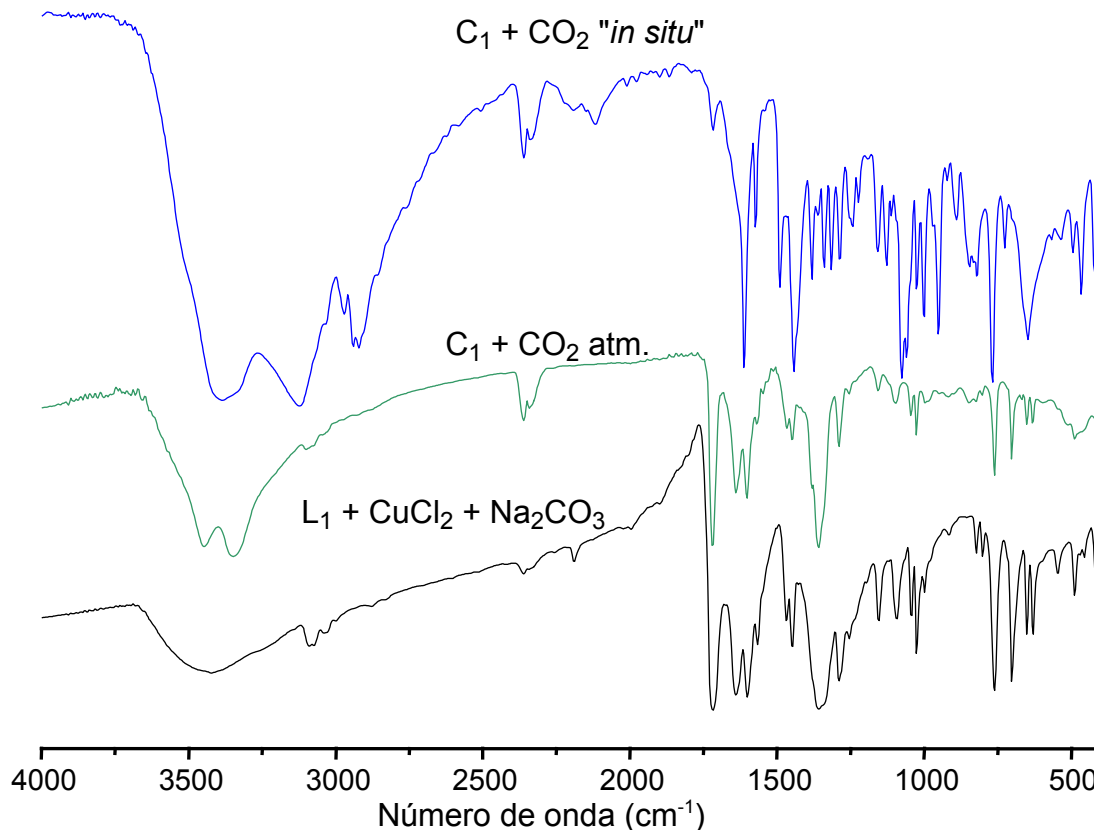
O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo  $C_1$  (pró-ligante  $L_1$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) são apresentados na Figura 34.



**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)

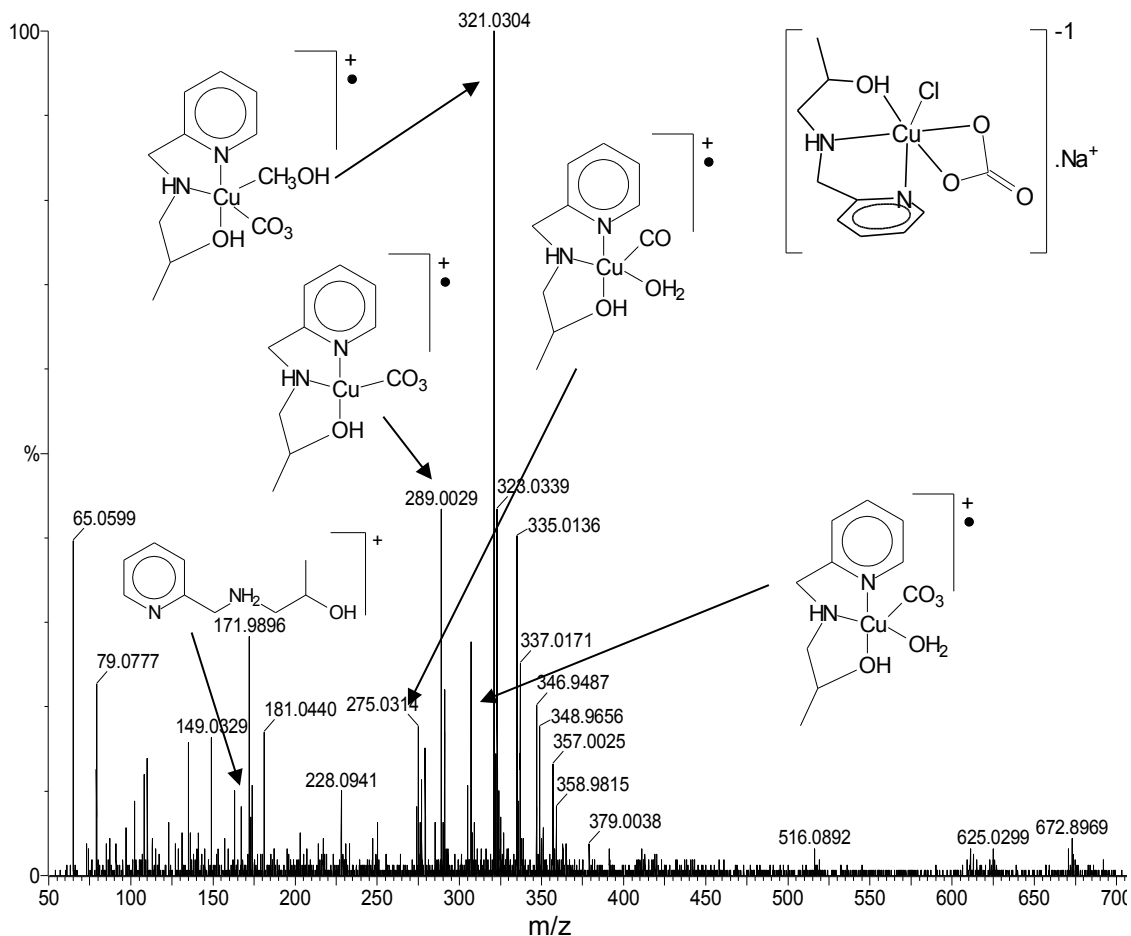


**Figura 35.** Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante  $L_1$ , o sal de cobre e o carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo  $C_1$  e o  $CO_2$  atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo  $C_1$  e o  $CO_2$  gerado *in situ* (azul),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

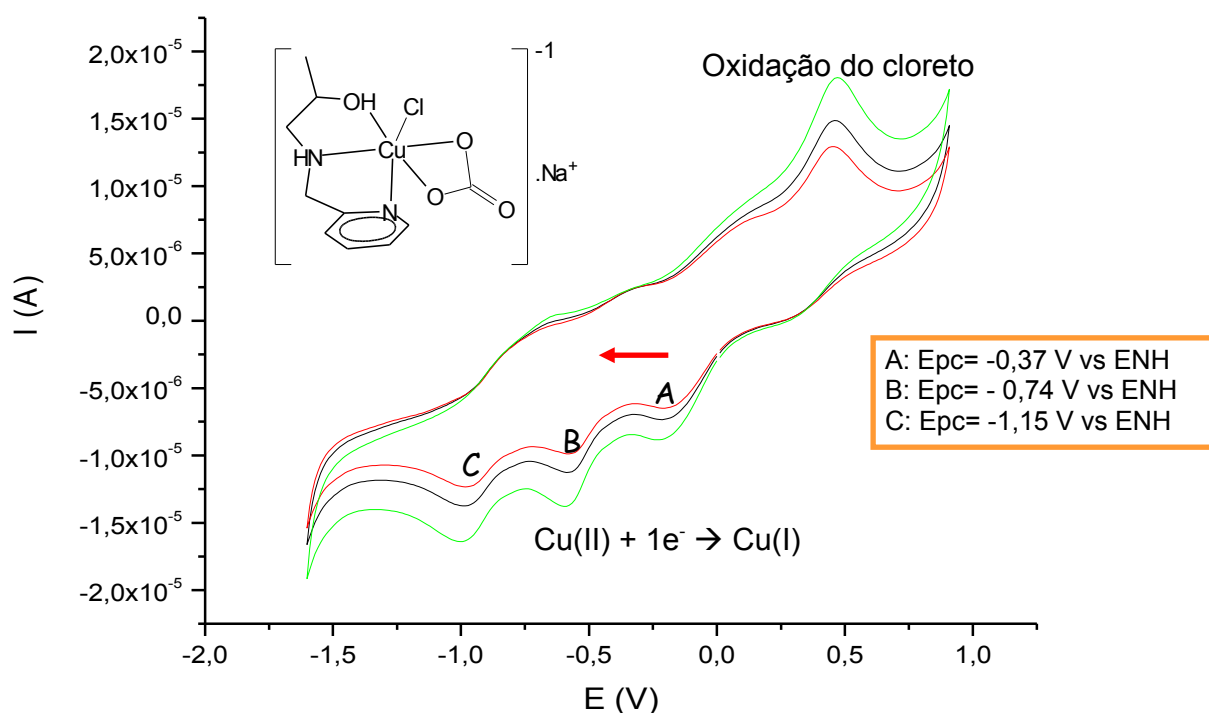
origina o sinal de  $m/z$  275. O sinal de  $m/z$  321 corresponde ao cátion radicalar do complexo obtido a partir da perda de um íon sódio, um íon cloreto e um elétron, além da coordenação de uma molécula de metanol. Este íon, pela perda de uma molécula de metanol, também dá origem a espécie de  $m/z$  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 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). 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  $\text{L}_1$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

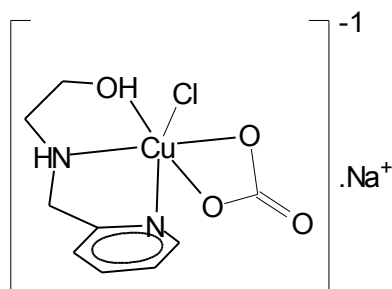
#### 4.2.2.2 Ligante $\text{L}_2$ e complexo de partida $\text{C}_2$

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias: pró-ligante +  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; complexo em meio básico +  $\text{CO}_2$  atmosférico; complexo em meio básico +  $\text{CO}_2$  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  $\text{L}_2$  e o complexo  $\text{C}_2$ .

| 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   |

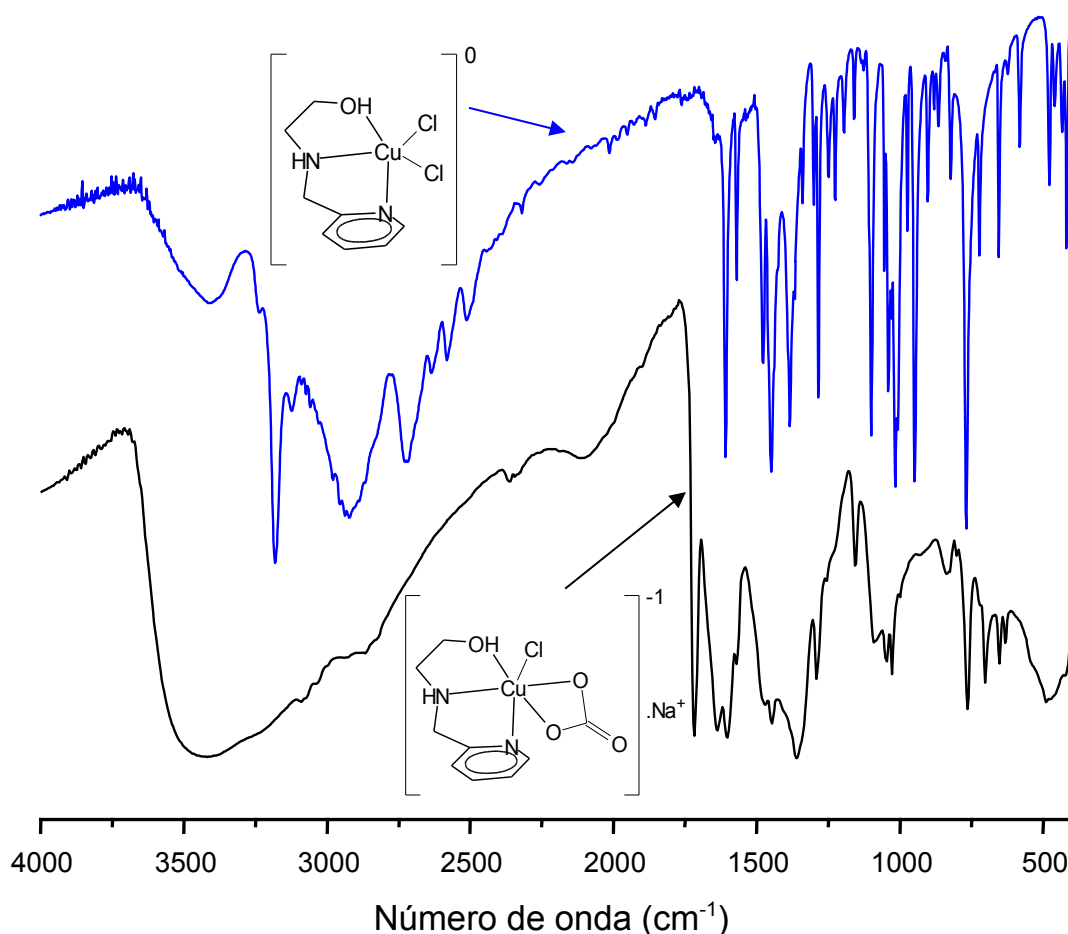
A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de  $\text{CO}_2$  foi fixada, obtendo-se o do complexo com carbonato) é a seguinte:



O espectro de infravermelho obtido do produto da reação entre o pró-ligante  $\text{L}_2$ , sal de cobre e carbonato de sódio apresenta, além das bandas características do ligante orgânico, duas bandas adicionais em  $1716$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{C}_2$  (pró-ligante  $\text{L}_2$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) são apresentados na Figura 38.



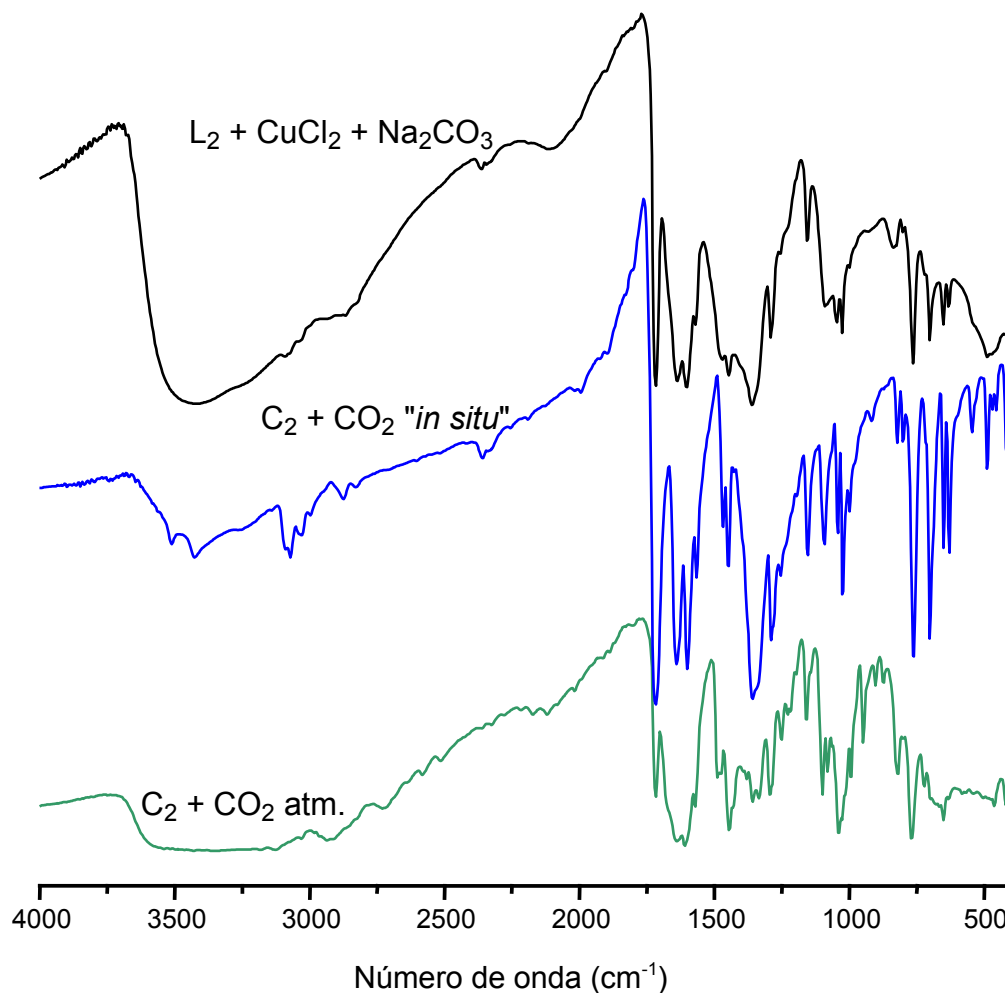


**Figura 38.** Espectros de infravermelho obtidos para o complexo C<sub>2</sub> (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante L<sub>2</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho obtido para o produto da reação entre o pró-ligante L<sub>1</sub>, o sal de cobre e o carbonato de sódio foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a reatividade do complexo C<sub>1</sub> frente ao CO<sub>2</sub> atmosférico e gerado *in situ*.

Assim como o padrão, tanto o espectro do composto obtido na reação entre o complexo C<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico como o produto obtido na reação entre o complexo C<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> gerado *in situ* apresentaram bandas adicionais em 1716 e 1300 cm<sup>-1</sup> (característica de vibrações da ligação C=O), confirmando que a reação

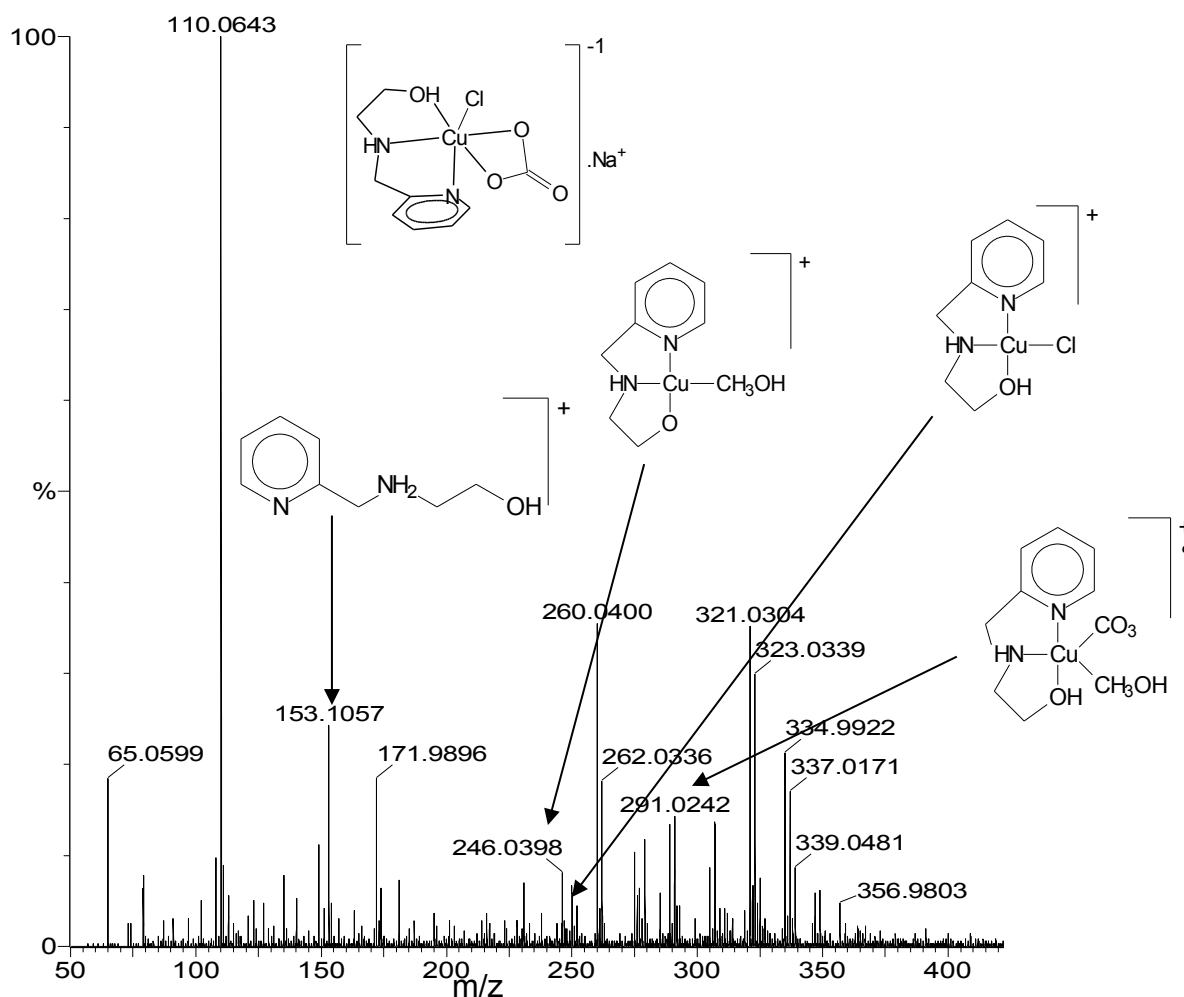
entre o complexo  $C_2$  e o  $CO_2$  ocorrerá empregando-se as duas metodologias ( $CO_2$  atmosférico e gerado *in situ*). (ver Figura 39)



**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.

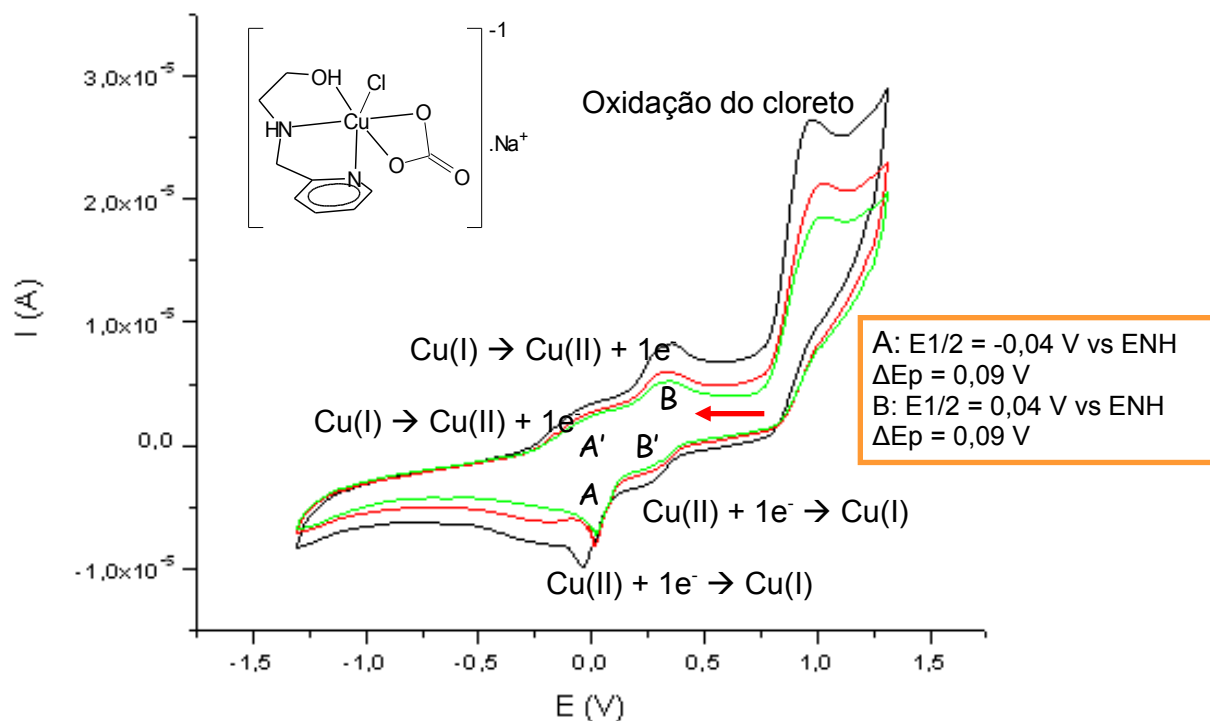
Foram obtidos espectros de ESI-(+)-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante  $L_2$ , sal de cobre e carbonato de sódio (padrão) e para o produto da reação entre o complexo  $C_2$  e o  $CO_2$  atmosférico. Ambos se mostraram idênticos.

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  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

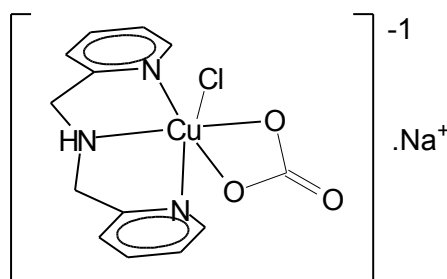
#### 4.2.2.3 Ligante L<sub>3</sub> e complexo de partida C<sub>3</sub>

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias pró-ligante + CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> atmosférico; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> 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 L<sub>3</sub> e o complexo C<sub>3</sub>.

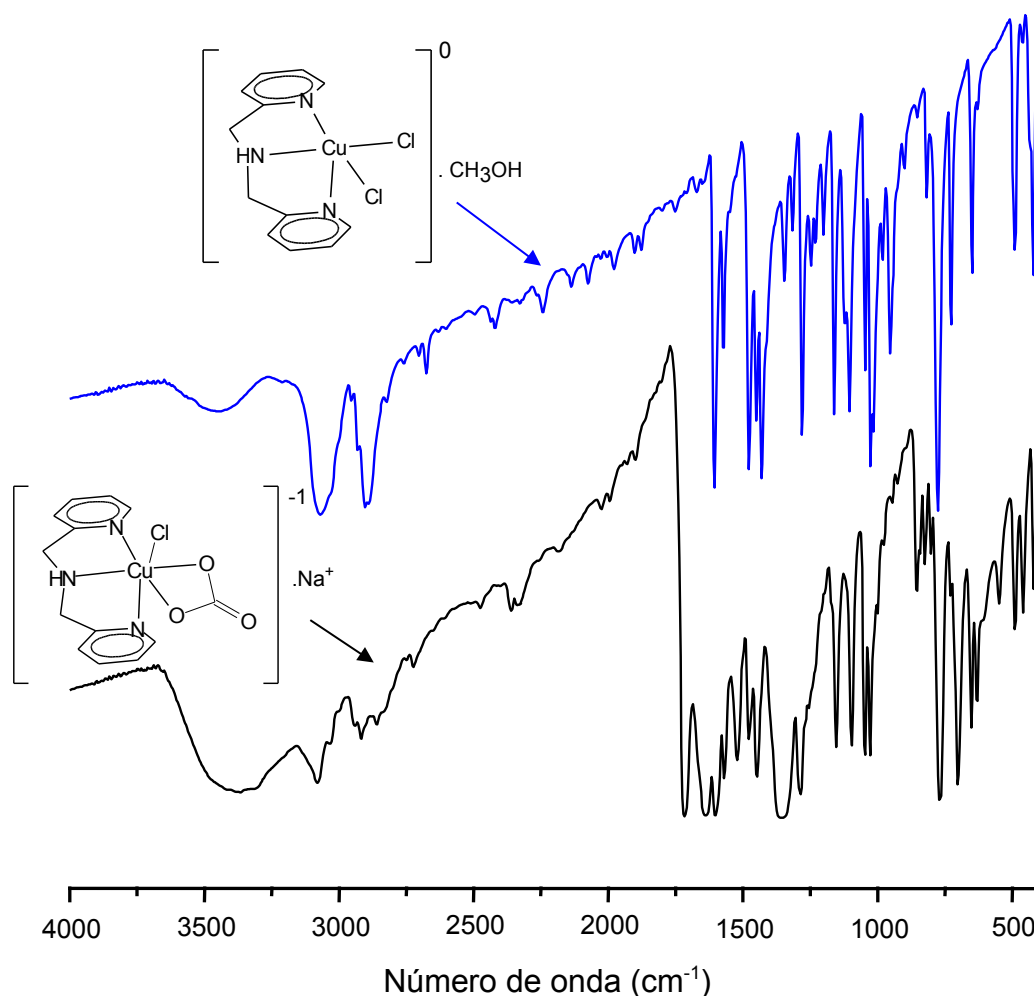
| Metodologia | L <sub>3</sub> + CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> atmosférico | C <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> gerado <i>in situ</i> |
|-------------|---|--|--|
| Resultado   | Positivo  | Negativo                            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

A estrutura proposta para o produto das reações em que o resultado foi positivo (a molécula de CO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio apresenta, além das bandas características do ligante orgânico, bandas em 1716 e 1288 cm<sup>-1</sup>, 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 C<sub>3</sub> (pró-ligante L<sub>1</sub> e CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) são apresentados na Figura 42.

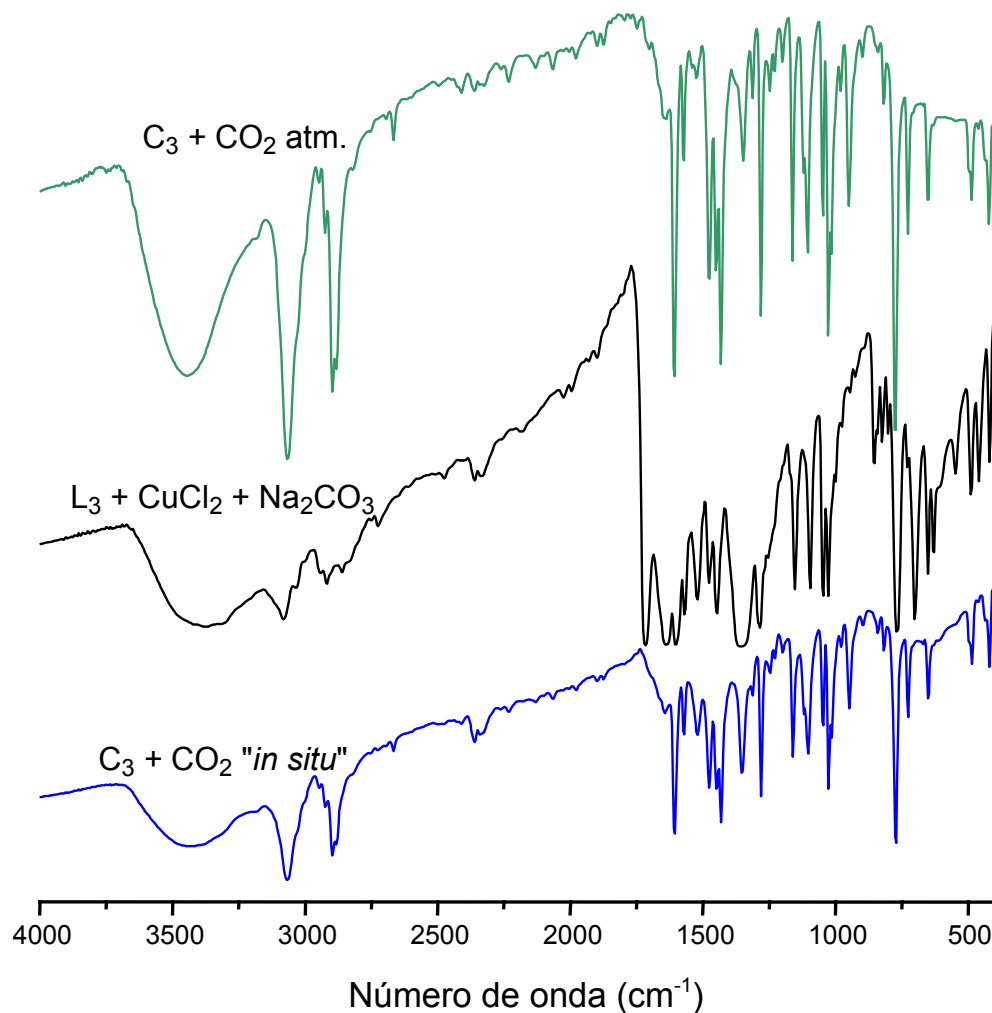


**Figura 42.** Espectros de infravermelho obtidos para o complexo  $C_3$  (azul) e para o produto obtido na reação entre o pró-ligante  $L_3$ , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), obtidos em pastilha de KBr.

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  $C_3$

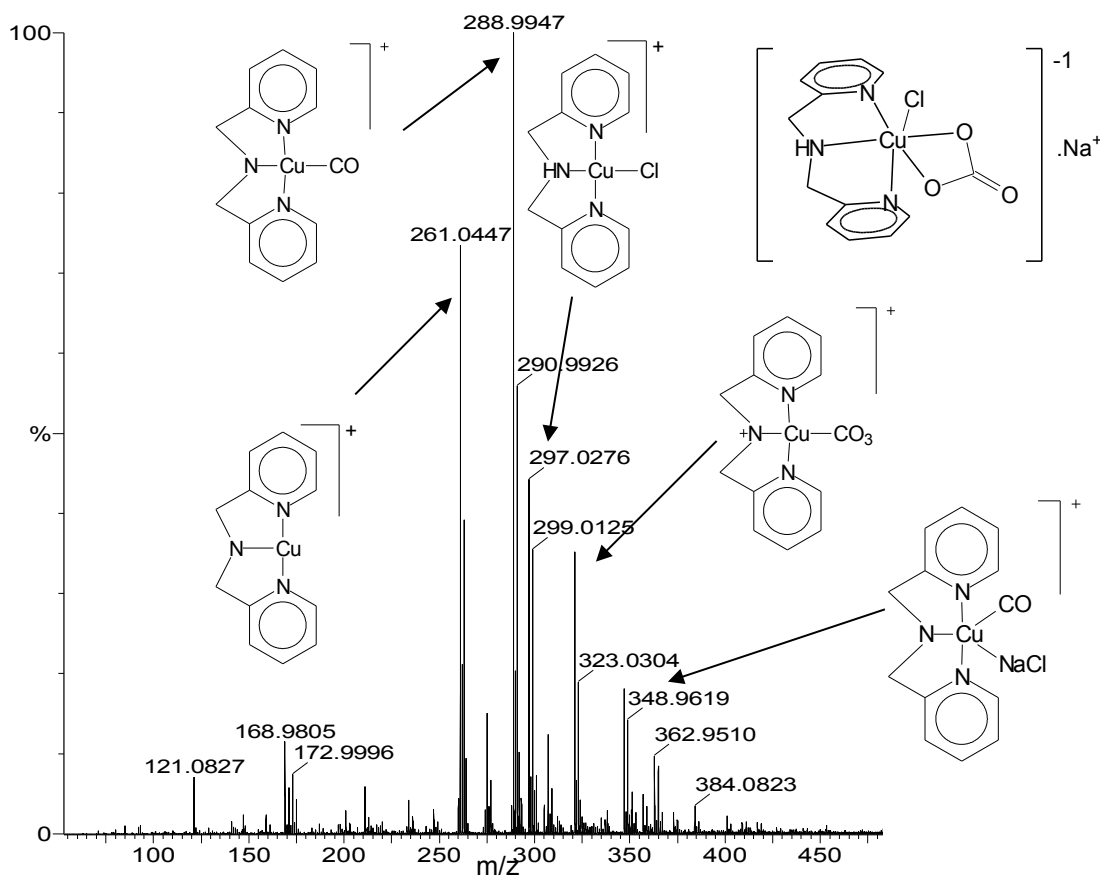
e a molécula de  $\text{CO}_2$  não aconteceu mesmo empregando-se duas metodologias distintas.



**Figura 43.** Espectros de infravermelho do produto da reação entre o pró-ligante  $\text{L}_3$ , sal de cobre e carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo  $\text{C}_3$  e o  $\text{CO}_2$  atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo  $\text{C}_3$  e o  $\text{CO}_2$  gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de  $\text{KBr}$ .

Foram obtidos espectros de ESI-(+)-MS em solução água:metanol (1:1) para o produto da reação entre o pró-ligante  $\text{L}_3$ , 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 L<sub>3</sub>, 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<sup>-1</sup>.

**Tabela 13.** Resultado de análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L<sub>3</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio.

| <b>C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClCuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>C%</b> | <b>H%</b> | <b>N%</b> |
|---|-----------|-----------|-----------|
| <b>Experimental</b>   | 43,5      | 3,3       | 12,4      |
| <b>Calculado</b>  | 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.

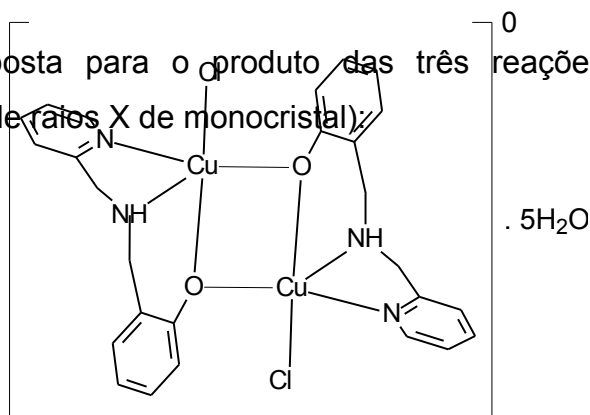
#### 4.2.2.4 Ligante L<sub>4</sub> e complexo de partida C<sub>4</sub>

Os estudos de reatividade foram realizados utilizando-se as três metodologias pró-ligante + CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> atmosférico; complexo em meio básico + CO<sub>2</sub> 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 L<sub>4</sub> e o complexo C<sub>4</sub>.

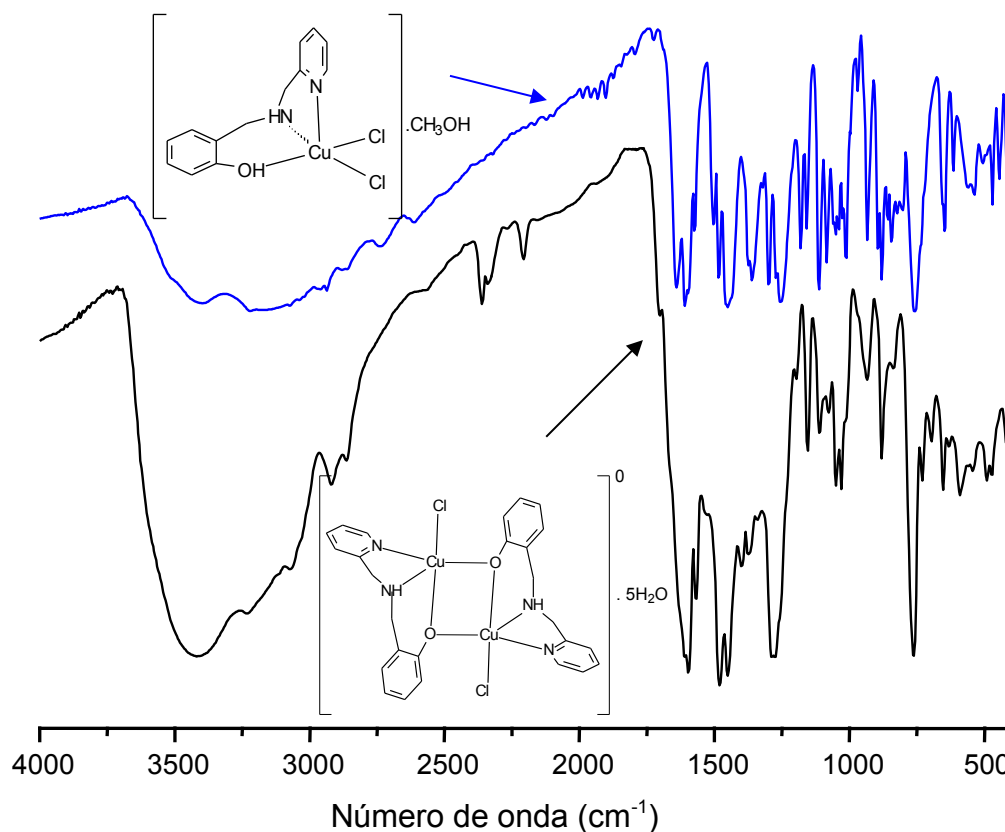
| <b>Metodologia</b> | L <sub>4</sub> + CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> atmosférico | C <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> gerado <i>in situ</i> |
|--------------------|---|--|--|
| <b>Resultado</b>   | Negativo  | Negativo                                     | 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 L<sub>4</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio apresenta pequenas alterações em relação ao espectro do complexo C<sub>4</sub>, 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.

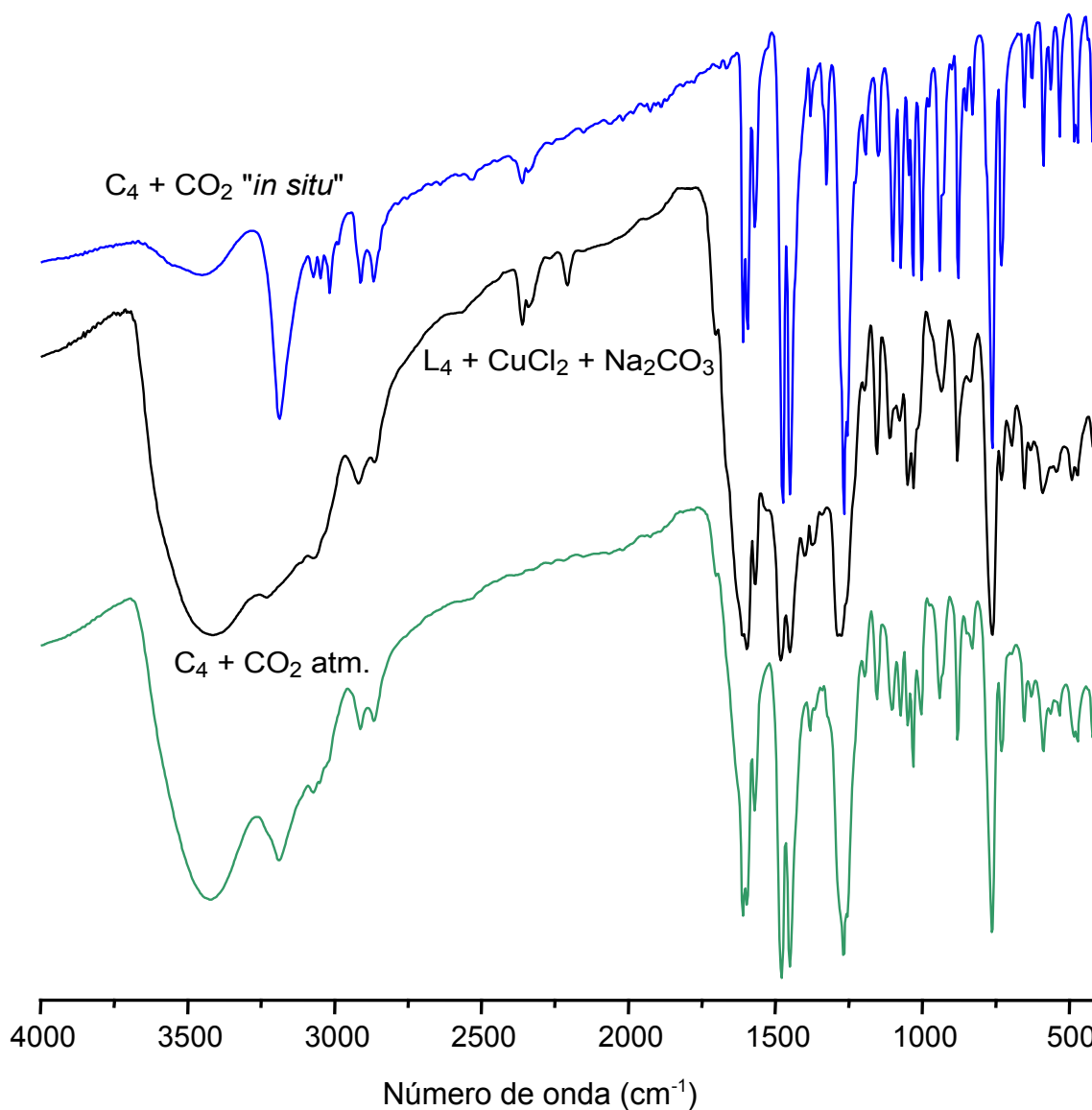
O espectro de infravermelho deste produto, assim como o espectro do complexo C<sub>4</sub> (pró-ligante L<sub>4</sub> e CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) são apresentados na Figura 45.



**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*).

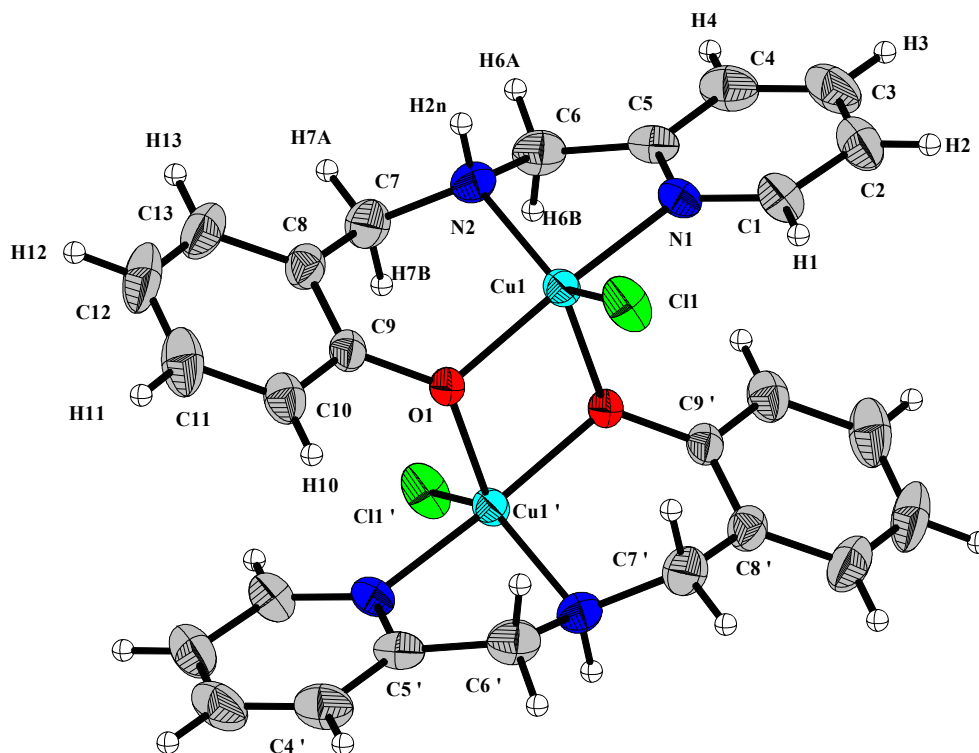
Os espectros dos produtos obtidos nas duas metodologias ( $CO_2$  atmosférico e gerado *in situ*) são semelhantes ao espectro padrão, o que comprova que o mesmo produto foi obtido nas três situações. Após a obtenção da estrutura de raios X do o produto cristalino da reação entre o complexo  $C_4$  e 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 L<sub>3</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio (preto), do produto da reação entre o complexo C<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico (verde) e do produto da reação entre o complexo C<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub> gerado *in situ* (azul), obtidos em pastilha de KBr.

O primeiro produto precipitado na reação entre o complexo C<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> 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 L<sub>4</sub> e um íon cloreto. O grupo fenol de cada

ligante encontra-se desprotonado, ligado ao segundo centro de Cu(II), originando a estrutura binuclear.



**Figura 47.** Estrutura de raios X para o produto cristalino obtido na reação entre o complexo C<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico.

**Tabela 15.** Parâmetros cristalográficos para o complexo obtido na reação entre o complexo C<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> atmosférico.

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Fórmula empírica         | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> CIN <sub>2</sub> O                                       |
| Peso molecular           | 312,24   |
| Temperatura              | 293(2) K   |
| Comprimento de onda      | 0,71073 Å  |
| Sistema cristalino       | Monoclínico  |
| Grupo espacial           | P21/c  |
| Parâmetros de cela       | a = 9,2066(18) Å; α = 90°<br>b = 9,4532(19) Å; β = 97,51(3)°<br>c = 14,841(3) Å; γ = 90° |
| Volume da cela           | 1280,6(8) Å <sup>3</sup>   |
| Z                        | 4  |
| Densidade calculada      | 1,620 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Coefficiente de absorção | 1,901 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                   | 636  |
| Dimensões do cristal     | 0,63 x 0,54 x 0,44 mm <sup>3</sup>   |

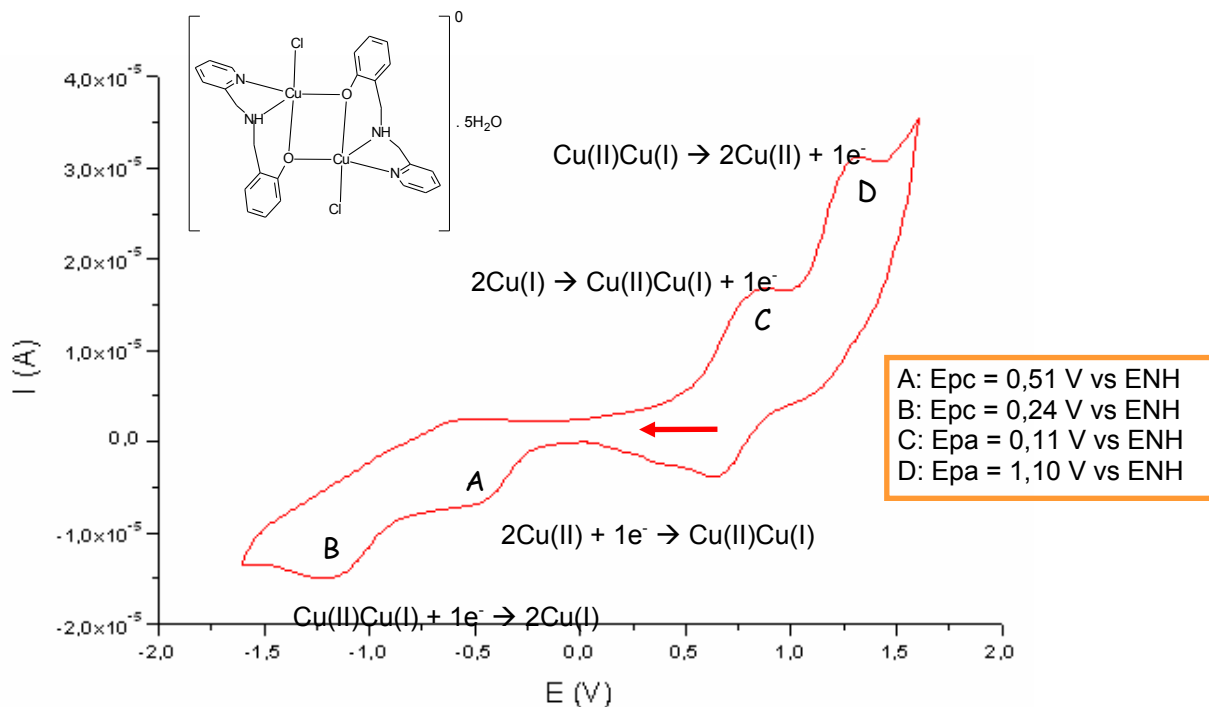
|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Intervalo de $\theta$ na coleta    | 3,51 para 25,00°                                  |
| Index ranges                       | -9<=h<=10, -11<=k<=11, -16<=l<=17                 |
| Reflexões coletadas                | 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 <sup>2</sup>       |
| Data / restraints / parameters     | 2181 / 0 / 183                                    |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>  | 1,112   |
| Índices finais R [I >2sigma(I)]    | R <sub>1</sub> = 0,0250, wR <sub>2</sub> = 0,0578 |
| Índices R (todos os dados)         | R <sub>1</sub> = 0,0301, wR <sub>2</sub> = 0,0594 |
| Picos máx. e mín.                  | 0,277 e -0,317 e.Å <sup>-3</sup>                  |

**Tabela 16.** Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo obtido na reação entre o complexo C<sub>1</sub> e o CO<sub>2</sub> 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 <sub>N</sub> ) -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 L<sub>4</sub>, 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<sup>-</sup> → Cu(II)Cu(I) // C(II)Cu(I) + 1 e<sup>-</sup> → 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<sup>-</sup> // Cu(II)Cu(I) → 2 Cu(I) + 1 e<sup>-</sup>]. O processo associado à oxidação do cloreto não é

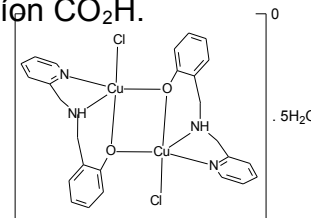
visualizado na Figura 48 devido à faixa trabalhada, entretanto, quando ampliada a faixa de potencial este processo é observado, sendo a atribuição feita a ele confirmada pela adição de cloreto de tetrabutilamônio.

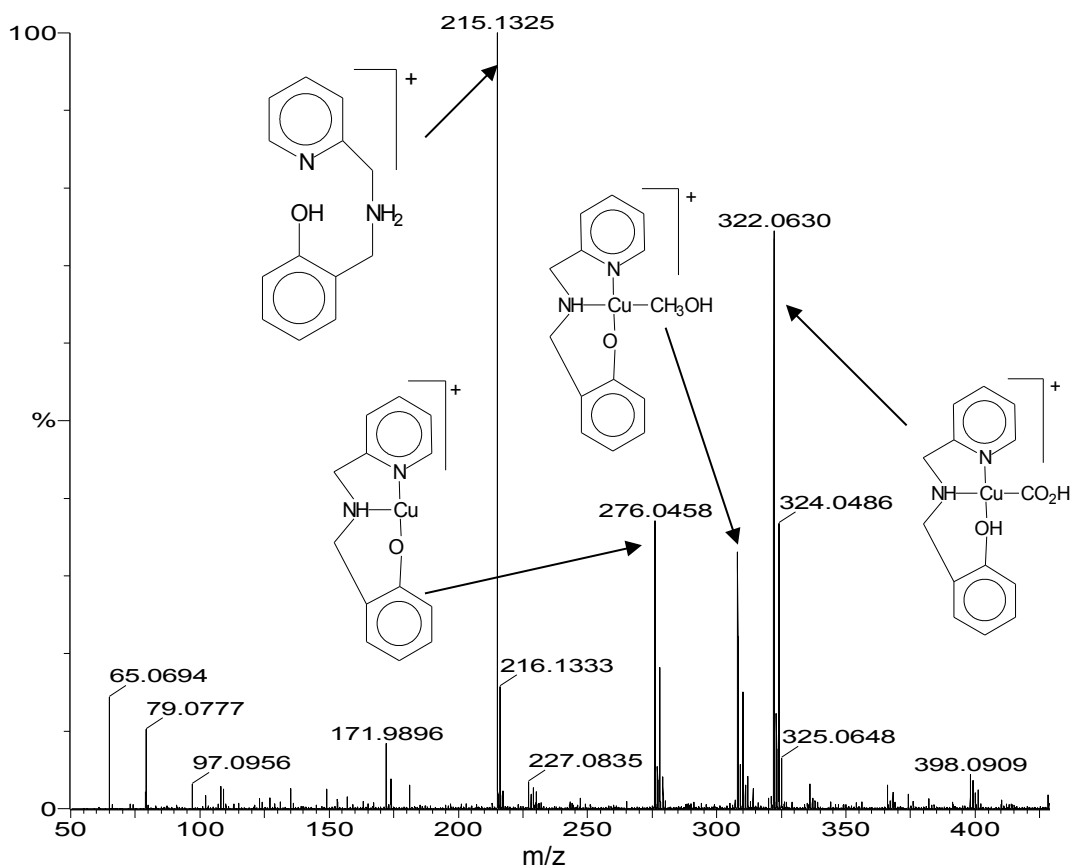


**Figura 48.** Voltamograma cíclico para o produto da reação entre o pró-ligante  $L_4$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  e  $Na_2CO_3$ . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; solvente: DMF; velocidades de varredura:  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

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<sub>4</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio.

A análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> indica a presença em sua composição de dois átomos de cobre (II), duas moléculas do pró-ligante L<sub>4</sub> 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 g.mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 17.** Resultado de análise elementar para o produto da reação entre o pró-ligante L<sub>4</sub>, sal de cobre e carbonato de sódio.

| C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | C%   | H%  | N%  |
|---|------|-----|-----|
| <b>Experimental</b>   | 43,7 | 5,1 | 7,8 |
| <b>Calculado</b>  | 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  atmosférico que frente ao  $\text{CO}_2$  gerado *in situ*;

O complexo  $\text{C}_4$  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 C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> por Análise Elementar;

Caracterizar os compostos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> por Espectroscopia Eletrônica e Titulação Potenciométrica;

Com base nos estudos de titulação potenciométrica, realizar as reações com CO<sub>2</sub> atmosférico e CO<sub>2</sub> gerado *in situ*, no pH adequado para a formação da espécie nucleofílica;

Propor mecanismo de ação de fixação de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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)<sub>2</sub>Cl]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)(CH<sub>3</sub>CN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. (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, 3rd, 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 N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>-donor binucleating ligand and its first Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> 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