

Bárbara Lúcia de Almeida

**Síntese e caracterização de compostos com
poliaminas, adenosina 5'trifosfato,
fosfocreatina e alguns metais de interesse
biológico**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química
do Departamento de Química da PUC-Rio como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Judith Felcman

Rio de Janeiro
fevereiro de 2008



Bárbara Lúcia de Almeida

**Síntese e caracterização de compostos com
poliaminas, adenosina 5'trifosfato,
fosfocreatina e alguns metais de interesse
biológico**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do
Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-
Rio como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em
Química. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Judith Felcman

Orientador

Departamento de Química — PUC-Rio

Prof. Letícia Regina de Souza Teixeira

PUC-Rio

Prof. Joana Mara Teixeira

UERJ

Prof. Ana Paula Soares Fontes

UFJF

Prof. Claudio Alberto Tellez Soto

UFF

Prof. Otavio Versiane Cabral

CEFETEQ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 22 de fevereiro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Bárbara Lúcia de Almeida

Graduou-se em Química, bacharelado e licenciatura, na Universidade Federal de Juiz de Fora. Durante o mestrado foi bolsista CAPES, desenvolvendo trabalho em química bioinorgânica, na Universidade Federal de Juiz de Fora.

Ficha Catalográfica

Almeida, Bárbara L.

Síntese e caracterização de compostos com poliaminas, adenosina 5'trifosfato, fosfocreatina e alguns metais de interesse biológico / Bárbara Lúcia de Almeida; orientadora: Judith Felcman. — 2008.

219 f.: il.; 30 cm

Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Poliaminas biológicas. 3. Adenosina 5'Trifosfato. 4. Fosfocreatina. 5. Cobre(II). 6. Cobalto(II). 7. Cádmio(II). I. Felcman, Judith. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

À Deus que me permitiu realizar mais um sonho.

Agradecimentos

Agradeço à Dr^a. Judith Felcman pela oportunidade, orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Otavio Versiane por toda ajuda e pelo tempo dispensado para nossas longas conversas durante boa parte do desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários: o técnico Jorge, pela ajuda em todos os espectros, à secretária da pós-graduação Fátima, por sua eficiência e atenção, e ao Noberto, pelas informações que são sempre de grande ajuda.

A todos os colegas do laboratório: Marta, Luciana, Joanna, Pedro, Grisset, Fernanda, Vanessa, Débora, Natalie, Mônica, Cristiane e todos os outros, pelo companheirismo e pela amizade que deixa saudades. Em especial ao amigos José Arthur e Jacqueline pelas proveitosas discussões a respeito das poliaminas biológicas.

Ao Prof. Claudio Tellez da Universidade Federal Fluminense e à amiga Joanna, pela grande contribuição no trabalho com os cálculos teóricos dos compostos.

Ao Prof. Dr. Mangrich e a Dr^a. Ana Lúcia Mercê da Universidade Federal do Paraná, pelas análises de EPR.

À Dr^a. Erika, à FIOCRUZ e ao IME pelos espectros de RMN.

Ao Dr. Ernesto Lang e seu aluno Davi Fernando Back da Universidade Federal de Santa Maria, pela contribuição fundamental com a cristalografia.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio pela oportunidade de realizar o trabalho de pós-graduação.

Ao Alexandre, pelo amor, carinho, companheirismo e pela força, que foi fundamental nos momentos em que a situação nos faz pensar em desistir.

À minha mãe Teresa, ao meu pai Jesus e minha irmã Jaqueline, que apesar da distância, estão sempre presentes e me dão incentivos e apoio para que eu realize todos os meus sonhos.

Aos pais do Alexandre, Edy e Roberto, pelo constante apoio em vários momentos de grandes necessidades.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado.

A todas as pessoas, que de uma forma direta ou indireta, auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho: o meu muito obrigada e minhas sinceras desculpas por ter esquecido o seu nome!

Resumo

Almeida, Bárbara L.; Felcman, Judith. **Síntese e caracterização de compostos com poliaminas, adenosina 5'trifosfato, fosfocreatina e alguns metais de interesse biológico**. Rio de Janeiro, 2008. 219p. Tese de Doutorado — Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de compostos de Cu(II), Co(II) e Cd(II). As técnicas de caracterização utilizadas foram análise elementar, termogravimetria, UV-vis, espectroscopia de infravermelho, RMN (para complexos de Cd(II)), EPR (para complexos de cobre (II)) e difração de raio X, quando obtidos cristais. A primeira parte do trabalho foi a síntese de um novo complexo: $[Cu(PCr)(H_2O)]$, e os resultados sugerem que a PCr age como um ligante tridentado (o átomo de nitrogênio do grupo guanidino e os átomos de oxigênio dos grupos fosfato e carboxilato como sendo os átomos doadores). A quarta posição na esfera de coordenação é ocupada por uma molécula de água. Estes resultados foram confirmados através de cálculos computacionais (DFT/B3LYP:6-311G procedimento teórico) e mostram que o cobre(II) está tetracoordenado com uma geometria quadrática plana. A segunda parte deste trabalho foi a síntese de quatro novos complexos do tipo $[Cu(ATP)(poliamina)]$, contendo como ligante as poliaminas (PA): etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, espermidina, espermina e o ATP. Os valores dos parâmetros paralelos de EPR para os complexos mostram que o íon cobre(II) está complexado através dos oxigênios dos fosfatos do ATP. Os dados da TG indicam que nos complexos estão presentes moléculas de água de hidratação. A parte final deste trabalho foi o estudo das interações dos sistemas entre as poliaminas e os tetraclorometalatos. Quatorze novos compostos de Cu(II), Co(II) e Cd(II) de estequiometria $[MCl_4(poliamina)]$ contendo, além das poliaminas já citadas, a poliamina putrescina foram preparados. Um complexo de Co(II) com a estequiometria $[CoCl_2(H_2O)_4]Put.2HCl$, foi preparado e formou cristais.

Palavras-chave

Poliaminas biológicas; Adenosina 5'Trifosfato; Fosfocreatina; Cobre(II); Cobalto(II); Cádmio(II).

Abstract

Almeida, Bárbara L.; Felcman, Judith. **Synthesis and Characterization of Polyamines, Adenosine 5'triphosphate, Phosphocreatine Compounds and Some Biological Interest Metals**. Rio de Janeiro, 2008. 219p. PhD Thesis — Department of Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work describes the synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) e Cd(II) compounds. The characterization was performed by means of elemental and thermogravimetric analysis, UV-vis, IR, RMN (for Cd(II) compounds), EPR (for Cu(II) compounds) and X-ray diffractometry (for crystals). The first part of this work was the synthesis of one new complex : $[Cu(PCr)(H_2O)]$ and the results suggest that PCr is acting as a tridentate ligand (the nitrogen atom of the guanidine group and the oxygen atom of the phosphate group and the carboxylate group being the donor atoms). The fourth position is occupied by a water molecule. These results were confirmed through computational calculations (DFT/B3LYP:6-311G theoretical procedure) and show that Cu(II) is tetracoordinated and arranged in a tetrahedric geometry. The second part of the study was the synthesis and characterization of four new complexes of the type $[Cu(ATP)(polyamine)]$ containing as ligands the polyamines (PA): ethylenediamine, 1,3-diaminepropane, spermidine or spermine and ATP. The EPR parallel parameters values for the complexes show that Cu(II) is complexed through the oxygen atoms from the phosphates groups of ATP. TG data indicate that each complex has the presence of one water molecule of hydration. The final part of this work was the study of the interactions occurring in systems between tetrachlorometalates and the polyamines. Fourteen new compounds of Cu(II), Co(II) and Cd(II) of stoichiometry $[MCl_4(polyamine)]$ were prepared, containing all the polyamines cited before plus putrescine were prepared. One complex of Co(II) with the stoichiometry $[CoCl_2(H_2O)_4]Put.2HCl$, has formed single crystals.

Keywords

Biologic Polyamines; ATP; Phosphocreatine; Copper(II); Cobalt(II); Cadmium(II).

Sumário

1	Introdução	17
2	Ligantes	19
2.1	Ligantes Aminados: Poliaminas	19
2.1.1	Introdução	19
2.1.2	Aspectos biológicos	20
2.1.3	Interações Intermoleculares: Características Estruturais	24
2.1.4	Interações com íons metálicos: sistemas ternários	27
2.1.5	Interações com íons metálicos: sistemas binários	29
2.2	Ligantes Fosfatados: Adenosina 5' trifosfato (ATP)	33
2.3	Ligantes Fosfatados: Fosfocreatina (PCr)	37
3	Metais	40
3.1	Cobre(II)	40
3.1.1	Tetraclorocuprato (II)	44
3.2	Cobalto	45
3.2.1	Tetraclorocobaltato (II)	48
3.3	Cádmio(II)	49
3.3.1	Tetraclorocadmato(II)	51
4	Parte Experimental	53
4.1	Materiais e Métodos	53
4.1.1	Lista de reagentes e solventes	53
4.1.2	Equipamentos	54
4.2	Ligantes	56
4.2.1	Nomes oficiais	56
4.2.2	Dados Experimentais do ATP e da PCr	56
4.2.2.1	Estruturas dos ligantes fosfatados	56
4.2.3	Dados Experimentais das Poliaminas	57
4.2.3.1	Informações gerais sobre as Poliaminas	57
4.2.3.2	Estruturas da poliaminas	57
4.3	Complexos de Cobre	59
4.3.1	Síntese dos compostos binários $[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$ (CuEn1:1) e $[Cu(En)_2]SO_4$ (CuEn2:1)	59
4.3.2	Dados experimentais dos complexos binários CuEn1:1 e CuEn2:1	59
4.3.2.1	Informações gerais sobre os compostos	59
4.3.2.2	Análise Elementar	59
4.3.2.3	UV-Visível	60
4.3.2.4	Infravermelho	60
4.3.2.5	Estruturas propostas para os complexos binários	60
4.3.3	Síntese do composto binário $[Cu(H_2O)(PCr)]$ (CuPCr)	61
4.3.4	Dados experimentais do complexo $[Cu(H_2O)(PCr)]$	61
4.3.4.1	Informações gerais sobre o composto	61

4.3.5	Tentativa de síntese dos compostos ternários $[Cu(PA)(PCr)]$	61
4.3.6	Dados experimentais do complexo obtido na tentativa de síntese do composto ternário $CuTnPCr$	62
4.3.6.1	Informações gerais sobre o composto	62
4.3.7	Síntese dos compostos ternários $[Cu(PA)(ATP)].H_2O.nHCl$	62
4.3.8	Dados experimentais dos complexos ternários $[Cu(PA)(ATP)].H_2O.nHCl$	63
4.3.8.1	Informações gerais sobre os compostos	63
4.3.9	Síntese dos compostos binários tetraclorocupratos $[CuCl_4][PA]$	63
4.3.10	Dados experimentais dos complexos tetraclorocupratos	64
4.3.10.1	Informações gerais sobre os compostos	64
4.4	Complexos de Cobalto	64
4.4.1	Síntese dos compostos binários tetraclorocobaltato $[CoCl_4][PA]$	64
4.4.2	Dados experimentais dos complexos tetraclorocobaltato	65
4.4.2.1	Informações gerais sobre os compostos	65
4.5	Complexos de Cádmio	65
4.5.1	Síntese dos compostos binários tetraclorocadmato $[CdCl_4][PA]$	65
4.5.2	Dados experimentais dos complexos tetraclorocadmato	66
4.5.2.1	Informações gerais sobre os compostos	66
5	Resultados e Discussão	67
5.1	Complexos de cobre	68
5.1.1	Complexos de cobre com fosfocreatina	68
5.1.1.1	Geral	68
5.1.1.2	Análise Termogravimétrica	70
5.1.1.3	Infravermelho - Análise visual dos espectros	72
5.1.1.4	Ressonância Paramagnética de Elétron	76
5.1.1.5	Cálculo Teórico	77
5.1.2	Complexos ternários de cobre com ATP e as poliaminas	84
5.1.2.1	Geral	84
5.1.2.2	Análise Termogravimétrica	86
5.1.2.3	Infravermelho	91
5.1.2.4	Ressonância paramagnética de elétron	95
5.1.3	Complexos binários de cobre com as poliaminas	96
5.1.3.1	Geral	96
5.1.3.2	Análise termogravimétrica dos complexos tetraclorocupratos	97
5.1.3.3	Infravermelho	101
5.1.3.4	Ultravioleta-Visível	104
5.1.3.5	Difração de Raio-X	105
5.2	Complexos de cobalto	108
5.2.1	Complexos binários de cobalto com as poliaminas	108
5.2.1.1	Geral	108
5.2.1.2	Análise termogravimétrica dos complexos tetraclorocobaltato	109
5.2.1.3	Infravermelho	112
5.2.1.4	Ultravioleta-Visível	115
5.2.1.5	Difração de raio X	116
5.3	Complexos de cádmio	117

5.3.1	Complexos binários de cádmio com as poliaminas	117
5.3.1.1	Geral	117
5.3.1.2	Análise termogravimétrica dos complexos de cádmio	118
5.3.1.3	Infravermelho	121
5.3.1.4	UV dos complexos de cádmio	123
5.3.1.5	Ressonância Magnética Nuclear	125
5.3.1.6	Difração de Raio X	130
6	Conclusões	131
6.1	Complexos de cobre	131
6.1.1	Complexo binário de cobre com fosfocreatina	131
6.1.2	Complexos ternários de cobre com ATP e as poliaminas	132
6.1.3	Complexos binários de cobre com as poliaminas	134
6.2	Complexos de cobalto	135
6.2.1	Complexos de binários de cobalto com as poliaminas	135
6.3	Complexos de cádmio	136
6.3.1	Complexos de binários de cádmio com as poliaminas	136
6.4	Considerações finais	137
	Referências Bibliográficas	138
A	Apêndice	147
A.1	Lista de Abreviaturas	147
A.2	Análise Termogravimétrica	148
A.2.1	Ligantes	148
A.2.2	Complexos de Cobre(II)	153
A.2.3	Complexos de Cobalto(II)	153
A.2.4	Complexos de Cádmio(II)	162
A.3	Infravermelho	165
A.3.1	Ligantes	165
A.3.2	Complexos de cobre	172
A.3.3	Complexos de Cobalto (II)	188
A.3.4	Complexos de cádmio (II)	193
A.4	UV-Visível	198
A.4.1	Ligantes	198
A.4.2	Complexos de cobre (II)	201
A.4.3	Complexos de cobalto (II)	205
A.4.4	Complexos de cádmio (II)	207
A.5	RMN de 1H e ^{13}C	210
A.5.1	Ligantes	210
A.5.2	Complexos de cádmio	214
A.6	RMN de ^{113}Cd	218

Lista de figuras

2.1	Estrutura das poliaminas naturais	19
2.2	Biossíntese das poliaminas	21
2.3	Catabolismo das poliaminas naturais	23
2.4	Putrescina em ligação de hidrogênio	24
2.5	Modelo de interação entre a Spd e o AMP em pH biológico	26
2.6	Interação das poliaminas com RNA	27
2.7	Complexos das aminas protonadas	30
2.8	Estrutura de um ligante poliazamacrociclo com ânions tetracloro- paladato (II)	32
2.9	Porção da estrutura cristalina de um ligante poliazamacrociclo com ânions hexacianocobaltato (III)	33
2.10	ATP	34
2.11	Estruturas propostas para complexos com ATP e alguns íons metálicos divalentes	35
2.12	Síntese da Fosfocreatina	38
3.1	Interação do íon Mg^{2+} com o difosfato	42
3.2	Proposta para mecanismo de hidrólise do ATP	43
3.3	Estrutura da Vitamina B_{12} em que $R = CN^-$	47
4.1	Estrutura do ATP	56
4.2	Estrutura da PCr	56
4.3	Estrutura da Etilenodiamina	57
4.4	Estrutura do 1,3-diaminopropano	57
4.5	Estrutura da Putrescina	57
4.6	Estrutura da Espermidina	58
4.7	Estrutura da Espermina	58
4.8	Estrutura do composto $[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$	60
4.9	Estrutura do composto $[Cu(En)_2]SO_4$	60
5.1	Estrutura da Fosfocreatina	68
5.2	Curva TGA dos complexos de cobre(II) com PCr (CuPCr -esquerda e CuTnPCr - direita)	72
5.3	Espectros IV dos compostos de fosfocreatina com cobre(II)	73
5.4	Estrutura do composto $[Cu(H_2O)(PCr)]$	78
5.5	Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 598 (—) esquerda e 491 (—)direita	83
5.6	Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 480 (474) es- querda e 440 (458)direita	84
5.7	Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 408 (397) es- querda e 311 (301)direita	84
5.8	Estrutura do composto $[Cu(En)(ATP)]$	93
5.9	Estrutura do composto $[Cu(Tn)(ATP)]$	94
5.10	Estrutura do composto $[Cu(Spd)(ATP)]$	94
5.11	Estrutura do composto $[Cu(Spm)(ATP)]$	94

5.12	Fotos dos complexos CuSpd (esquerda) na forma de pó e CuSpm (direita) na forma de cristal	96
5.13	Estrutura do composto $[CuCl_4][En]$	100
5.14	Estrutura do composto $[CuCl_4][Tn]$	100
5.15	Estrutura do composto $[CuCl_4][Put]$	101
5.16	Estrutura do composto $[CuCl_4][Spd]$	101
5.17	Estrutura do composto $[CuCl_4][Spm]$	101
5.18	Rede cristalina do complexo $[CuCl_4][Spm]$ mostrando as espécies $[CuCl_4]$ com uma coordenação do tipo 4 + 2	102
5.19	Espectros do ligante Spd e do complexo Cuspd	103
5.20	Espectro UV-Visível do complexo de cobre(II) com putrescina e do sal $CuCl_2$ em água. ($CuCl_2$ -esquerda e CuPut - direita)	105
5.21	Estrutura molecular do complexo CuSpm	107
5.22	Vista do complexo CuSpm segundo o eixo cristalográfico “b”	107
5.23	Vista do complexo CuSpm segundo o eixo cristalográfico “a”	108
5.24	Fotos dos complexos CoTn na forma de pó e na forma de cristal	109
5.25	Estrutura do composto $[CoCl_4][En]$	113
5.26	Estrutura do composto $[CoCl_4][Tn]$	113
5.27	Estrutura do composto $[Co(Cl_2)(H_2O)_4][Put.2HCl]$	113
5.28	Estrutura do composto $[CoCl_4][Spd.HCl]$	113
5.29	Estrutura do composto $[CoCl_4][Spm.2HCl]$	113
5.30	Espectros do ligante Put e do complexo CoPut	114
5.31	Espectro UV-Visível do complexo de cobalto(II) com 1,3diaminopropano e do sal $CoCl_2$ em água. ($CoCl_2$ - esquerda e CoTn - direita)	116
5.32	Estrutura Cristalina do complexo CoPut	116
5.33	Fotos dos complexos CdTn (esquerda) e CdSpm (direita), ambos na forma de cristal	118
5.34	Estrutura do composto $[CdCl_4][En]$	124
5.35	Estrutura do composto $[CdCl_4][Tn]$	124
5.36	Estrutura do composto $[CdCl_4][Put]$	125
5.37	Estrutura do composto $[CdCl_4][Spd]$	125
5.38	Estrutura do composto $[CdCl_4][Spm]$	125
5.39	Estrutura Cristalina do complexo $[CdCl_4][Spm.2HCl]$	130
A.1	TGA da fosfocreatina	149
A.2	TGA do ATP	149
A.3	TGA da etilenodiamina.2HCl	150
A.4	TGA do 1,3-diaminopropano.2HCl	150
A.5	TGA da putrescina.2HCl	151
A.6	TGA da espermdina.3HCl	151
A.7	TGA da espermina.4HCl	152
A.8	TGA do complexo CuPCr	153
A.9	TGA do complexo CuTnPCr	153
A.10	TGA do complexo CuEnATP	154
A.11	TGA do complexo CuTnATP	154
A.12	TGA do complexo CuSpdATP	155
A.13	TGA do complexo CuSpmATP	155
A.14	TGA do complexo CuEn	156

A.15 TGA do complexo CuTn	156
A.16 TGA do complexo CuPut	157
A.17 TGA do complexo CuSpd	157
A.18 TGA do complexo CuSpm	158
A.19 TGA do complexo CuEn 1:1	158
A.20 TGA do complexo CuEn 2:1	159
A.21 TGA do complexo CoEn	159
A.22 TGA do complexo CoTn	160
A.23 TGA do complexo CoPut	160
A.24 TGA do complexo CoSpd	161
A.25 TGA do complexo CoSpm	161
A.26 TGA do complexo CdEn	162
A.27 TGA do complexo CdTn	162
A.28 TGA do complexo CdPut	163
A.29 TGA do complexo CdSpd	163
A.30 TGA do complexo CdSpm	164
A.31 IV do ligante PCr(4000 - 450 cm^{-1})	165
A.32 IV do ligante PCr (700 - 30 cm^{-1})	165
A.33 IV do ligante ATP(4000 - 450 cm^{-1})	166
A.34 IV do ligante ATP (700 - 30 cm^{-1})	166
A.35 IV do ligante En.2HCl (4000 - 450 cm^{-1})	167
A.36 IV do ligante En.2HCl (700 - 30 cm^{-1})	167
A.37 IV do ligante Tn.2HCl (4000 - 450 cm^{-1})	168
A.38 IV do ligante Tn.2HCl (700 - 30 cm^{-1})	168
A.39 IV do ligante Put.2HCl (4000 - 450 cm^{-1})	169
A.40 IV do ligante Put.2HCl (700 - 30 cm^{-1})	169
A.41 IV do ligante Spd.3HCl (4000 - 450 cm^{-1})	170
A.42 IV do ligante Spd.3HCl (700 - 30 cm^{-1})	170
A.43 IV do ligante Spm.4HCl (4000 - 450 cm^{-1})	171
A.44 IV do ligante Spm.4HCl (700 - 30 cm^{-1})	171
A.45 IV do Complexo CuEn1:1 (4000 - 450 cm^{-1})	172
A.46 IV do Complexo CuEn1:1 (700 - 30 cm^{-1})	173
A.47 IV do Complexo CuEn2:1 (4000 - 450 cm^{-1})	173
A.48 IV do Complexo CuEn2:1 (700 - 30 cm^{-1})	174
A.49 IV do Complexo CuPCr (4000 - 450 cm^{-1})	174
A.50 IV do Complexo CuPCr (700 - 30 cm^{-1})	175
A.51 IV do Complexo CuTnPCr (4000 - 450 cm^{-1})	175
A.52 IV do Complexo CuTnPCr (700 - 30 cm^{-1})	176
A.53 IV do Complexo CuEnATP (4000 - 450 cm^{-1})	176
A.54 IV do Complexo CuEnATP (700 - 30 cm^{-1})	177
A.55 Ampliação do IV do Complexo CuEnATP (700 - 30 cm^{-1})	177
A.56 IV do Complexo CuTnATP (4000 - 450 cm^{-1})	178
A.57 IV do Complexo CuTnATP (700 - 30 cm^{-1})	178
A.58 Ampliação do IV do Complexo CuTnATP (700 - 30 cm^{-1})	179
A.59 IV do Complexo CuSpdATP (4000 - 450 cm^{-1})	179
A.60 IV do Complexo CuSpdATP (700 - 30 cm^{-1})	180
A.61 Ampliação do IV do Complexo CuSpdATP (700 - 30 cm^{-1})	180
A.62 IV do Complexo CuSpmATP (4000 - 450 cm^{-1})	181

A.63 IV do Complexo CuSpmATP (700 - 30 cm^{-1})	181
A.64 Ampliação do IV do Complexo CuSpmATP (700 - 30 cm^{-1})	182
A.65 IV do Complexo CuEn (4000 - 450 cm^{-1})	182
A.66 IV do Complexo CuEn (700 - 30 cm^{-1})	183
A.67 IV do Complexo CuTn (4000 - 450 cm^{-1})	183
A.68 IV do Complexo CuTn (700 - 30 cm^{-1})	184
A.69 IV do Complexo CuPut (4000 - 450 cm^{-1})	184
A.70 IV do Complexo CuPut (700 - 30 cm^{-1})	185
A.71 IV do Complexo CuSpd (4000 - 450 cm^{-1})	185
A.72 IV do Complexo CuSpd (700 - 30 cm^{-1})	186
A.73 IV do Complexo CuSpm (4000 - 450 cm^{-1})	186
A.74 IV do Complexo CuSpm (700 - 30 cm^{-1})	187
A.75 IV do Complexo CoEn (4000 - 450 cm^{-1})	188
A.76 IV do Complexo CoEn (700 - 30 cm^{-1})	188
A.77 IV do Complexo CoTn (4000 - 450 cm^{-1})	189
A.78 IV do Complexo CoTn (700 - 30 cm^{-1})	189
A.79 IV do Complexo CoPut (4000 - 450 cm^{-1})	190
A.80 IV do Complexo CoPut (700 - 30 cm^{-1})	190
A.81 IV do Complexo CoSpd (4000 - 450 cm^{-1})	191
A.82 IV do Complexo CoSpd (700 - 30 cm^{-1})	191
A.83 IV do Complexo CoSpm (4000 - 450 cm^{-1})	192
A.84 IV do Complexo CoSpm (700 - 30 cm^{-1})	192
A.85 IV do Complexo CdEn (4000 - 450 cm^{-1})	193
A.86 IV do Complexo CdEn (700 - 30 cm^{-1})	193
A.87 IV do Complexo CdTn (4000 - 450 cm^{-1})	194
A.88 IV do Complexo CdTn (700 - 30 cm^{-1})	194
A.89 IV do Complexo CdPut (4000 - 450 cm^{-1})	195
A.90 IV do Complexo CdPut (700 - 30 cm^{-1})	195
A.91 IV do Complexo CdSpd (4000 - 450 cm^{-1})	196
A.92 IV do Complexo CdSpd (700 - 30 cm^{-1})	196
A.93 IV do Complexo CdSpm (4000 - 450 cm^{-1})	197
A.94 IV do Complexo CdSpm (700 - 30 cm^{-1})	197
A.95 UV do ligante En	198
A.96 UV do ligante Tn	198
A.97 UV do ligante Put	199
A.98 UV do ligante Spd	199
A.99 UV do ligante Spm	200
A.100UV-Visível do complexo CuEn1:1	201
A.101UV-Visível do complexo CuEn2:1	201
A.102UV-Visível do sal $CuCl_2$	202
A.103UV-Visível do complexo CuEn	202
A.104UV-Visível do complexo CuTn	203
A.105UV-Visível do complexo CuPut	203
A.106UV-Visível do complexo CuSpd	204
A.107UV-Visível do complexo CuSpm	204
A.108UV do sal $CoCl_2$	205
A.109UV-Visível do complexo CoEn	205
A.110UV-Visível do complexo CoTn	205

A.111UV-Visível do complexo CoPut	206
A.112UV-Visível do complexo CoSpd	206
A.113UV-Visível do complexo CoSpm	206
A.114UV do sal $CdCl_2$	207
A.115UV do Complexo CdEn	207
A.116UV do Complexo CdTn	208
A.117UV do Complexo CdPut	208
A.118UV do Complexo CdSpd	209
A.119UV do Complexo CdSpm	209
A.120RMN de 1H da En	210
A.121RMN de ^{13}C da En	210
A.122RMN de 1H da Tn	211
A.123RMN de ^{13}C da Tn	211
A.124RMN de 1H da Put	211
A.125RMN de ^{13}C da Put	212
A.126RMN de 1H da Spd	212
A.127RMN de ^{13}C da Spd	213
A.128RMN de 1H da Spm	213
A.129RMN de ^{13}C da Spm	213
A.130RMN de 1H do CdEn	214
A.131RMN de ^{13}C do CdEn	214
A.132RMN de 1H do CdTn	215
A.133RMN de ^{13}C do CdTn	215
A.134RMN de 1H do CdPut	215
A.135RMN de ^{13}C do CdPut	216
A.136RMN de 1H do CdSpd	216
A.137RMN de ^{13}C do CdSpd	216
A.138RMN de 1H do CdSpm	217
A.139RMN do Sal $CdCl_2$	218
A.140RMN do Complexo CdEn	218
A.141RMN do Complexo CdTn	218
A.142RMN do Complexo CdSpd	218
A.143RMN do Complexo CdSpm	219

*Portanto, procurai com zelo os melhores dons;
e eu vos mostrarei um caminho ainda mais
excelente.*

Coríntios, 12; 31.