

5

Resultados e Discussão

Todos os complexos foram sintetizados em meio aquoso, numa tentativa de reproduzir as condições encontradas no meio biológico e quando possível, as sínteses foram realizadas com pH próximo ao pH fisiológico e à temperatura ambiente. Os ligantes e os metais que estão envolvidos neste trabalho participam de diversos processos bioquímicos, e estão presentes nos mais variados equilíbrios nos sistemas biológicos, ou seja, em solução. A formação de uma fase sólida não é termodinamicamente favorável, e os sistemas biológicos são mantidos em perfeito equilíbrio em solução. A formação de uma fase sólida proveniente do equilíbrio em solução é considerada uma perturbação e é caracterizada pela medicina como uma enfermidade, sendo que vários estudos são feitos com o objetivo de cessar ou frear seu aparecimento(?). A observação deste comportamento dos sistemas biológicos é um indicativo da dificuldade em sintetizar complexos envolvendo as poliaminas, o ATP e a PCr no estado sólido.

A síntese dos complexos ternários, e a síntese do complexos binário de fosfocreatina, foi a etapa que apresentou maior dificuldade no presente trabalho. Foram feitas diversas tentativas, por diferentes caminhos, para a obtenção dos compostos. Após testes com diferentes sais de cobre(II), e o único caminho viável foi utilizando-se o hidróxido de cobre(II). Sendo o hidróxido uma base, é possível sua reação com os ligantes, que são ácidos, e desta forma obter os complexos sem a degradação dos grupamentos fosfato presentes nos ligantes. O controle da temperatura também mostrou-se de grande importância. Pequenas variações na temperatura de síntese ou de secagem dos complexos causa a degradação dos compostos.

No caso dos complexos tetraclorometalatos existe um grande número de dados na literatura usando solventes orgânicos na obtenção dos complexos (58, 60, 62), no entanto, os complexos descritos neste trabalho foram sintetizados em meio aquoso. É importante destacar que a água é o solvente da vida e fornece o ambiente ideal para que os sistemas biológicos possam fazer a troca de nutrientes necessários ao seu desenvolvimento (18).

Os complexos binários de cobre com os ligantes etilenodiamina e o 1,3-

diaminopropano, uma vez que já foram extensivamente estudados, foram sintetizados apenas para comparação dos dados experimentais obtidos. Portanto os resultados experimentais destes complexos serão discutidos à medida que houver necessidade. O mesmo ocorre com os complexos binários de cádmio e cobalto.

Todos os cristais obtidos foram analisados por difração de raio X e tiveram sua estrutura confirmada. Contudo, somente os que foram detectados como inéditos serão descritos no decorrer do trabalho. Todos os ligantes foram analisados para comparação dos resultados com os complexos obtidos. A discussão dos resultados dos ligantes será feita à medida que for necessária.

5.1

Complexos de cobre

5.1.1

Complexos de cobre com fosfocreatina

5.1.1.1

Geral

A fosfocreatina 5.1 possui três grupos que apresentam átomos doadores de elétrons em sua estrutura: o grupamento fosfato, a carboxila e o grupamento guanidino. A presença desses três diferentes grupos possibilita tipos diferentes de coordenações aos íons metálicos. Em estudos realizados em solução, estas possibilidades diferentes de coordenação são fontes de controvérsias (72, 35). Existem propostas para a coordenação da fosfocreatina de forma bidentada pelos grupamentos guanidino e carboxilato, ou pelos grupos fosfato e guanidino (72).

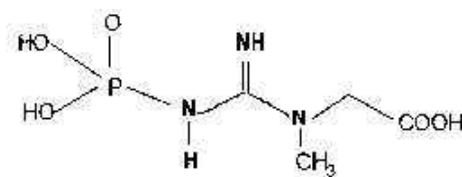


Figura 5.1: Estrutura da Fosfocreatina

Estudos em solução aquosa indicam que o comportamento mais provável da fosfocreatina em solução aquosa é como um ligante bidentado, uma vez que o valor de $\log\beta$ encontrado para o complexo CuPCr é 7,89, sendo muito próximo ao valor de $\log\beta$ da creatina, que é de 7,20. É importante ressaltar que a creatina é um ligante que não apresenta a porção fosfato, e se liga como ligante bidentado ao íon cobre(II). Uma outra comparação que pode ser feita é com o ligante DPG (diisopropilfosfoguanidina), que não apresenta a porção

carboxilato da fosfocreatina, e o valor de $\log\beta$ do complexo CuDPG é de 8,63, sendo que está apenas um pouco acima do valor do $\log\beta$ do complexo CuPCr. Outro fato que deve ser destacado é que o valor de $\log\beta$ encontrado para o ligante fosfoserina, que age como ligante tridentado em solução aquosa é 9,38, e está bem acima do valor encontrado para a fosfocreatina. Estes resultados mostram que em solução aquosa a fosfocreatina pode se coordenar tanto pelo fosfato ou carboxilato e pelo nitrogênio do grupo guanidino, não sendo possível distinguir qual dos dois grupos se coordena ao íon cobre(II)(72).

Outros estudos realizados em solução aquosa, com as aminas etilenodiamina e a 1,3-diaminopropano, a fosfocreatina e o íon cobre (II), os resultados iniciais mostram que em pH baixo a fosfocreatina se coordena ao íon cobre (II) de forma bidentada e à medida que o pH aumenta as aminas se desprotonam e se coordenam ao cobre(II) (73).

Para obter informações a respeito do sistema envolvendo a coordenação da fosfocreatina ao íon cobre II no estado sólido, numa tentativa de esclarecer o seu comportamento também em solução, foi tentada a síntese de dois complexos no presente trabalho. O complexo binário CuPCr e o complexo CuTnPCr, em que foi feita a tentativa de obter o complexo ternário. Porém, como será discutido a seguir, os resultados indicam que não houve a formação do complexo ternário e sim do complexo binário entre a fosfocreatina e o íon cobre(II). Duas tentativas foram feitas para sintetizar complexos ternários envolvendo as poliaminas, o íon cobre(II) e a fosfocreatina. Na primeira tentativa foi feita a síntese do complexo com a etilenodiamina (complexo CuEnPCr), entretanto em todas as tentativas de síntese, o complexo se decompõe com muita facilidade, e não foi possível sua caracterização.

A segunda tentativa foi a síntese do complexo ternário com o 1,3-diaminopropano (complexo CuTnPCr), que após várias tentativas de síntese, por vários caminhos diferentes, em uma das tentativas de se obter o complexo ternário conseguiu-se obter um composto que não se decompôs, tornando possível sua caracterização. No entanto, os resultados obtidos indicam que o composto ternário não foi obtido, e a similaridade nos resultados da caracterização desse composto, com os resultados do composto binário CuPCr, indicam que a síntese levou a obtenção, novamente, do complexo binário, e os resultados das caracterizações indicam que possivelmente os complexos apresentam a mesma estrutura. Estes resultados foram de grande auxílio nas conclusões quanto ao comportamento da fosfocreatina no estado sólido.

A composição do complexo binário CuPCr, sugerida pelos resultados da análise elementar, Tabela 12 e absorção atômica estão de acordo com a proposta 1:1 ligante:metal, mostrando um bom grau de pureza.

Tabela 12: Análise elementar do complexo $[Cu(H_2O)(PCr)]$

Composto	C% T(E)	H% T(E)	N% T(E)	Cu% T(E)
CuPCr	16,52 (17,12)	3,44 (3,31)	14,45 (15,03)	21,85 (21,23)

O segundo complexo, em que houve a tentativa de síntese de um complexo ternário com o ligante 1,3-diaminopropano, não apresentou bons resultados de análise elementar, conforme pode ser visto na Tabela 13:

Tabela 13: Análise elementar do complexo CuTnPCr

Composto	C% T(E)	H% T(E)	N% T(E)	Cu% T(E)
CuTnPCr	24,24 (11,19)	5,19 (2,49)	20,20 (7,02)	18,32 (20,43)

A interpretação dos resultados da análise elementar evidenciou a possibilidade de uma tripla coordenação da fosfocreatina ao íon metálico. O que nos levou a propor uma estrutura em que os dois grupamentos negativamente carregados da PCr estariam coordenados ao metal para contrabalancear as duas cargas positivas presentes no íon cobre.

O valor do ponto de fusão do complexo, diferente do valor do ponto de fusão do ligante puro, também dá indícios da coordenação do ligante ao metal conforme pode ser visto na Tabela 14. A proximidade entre o pontos de fusão dos dois complexos pode ser interpretados como uma semelhança entre os complexos. Os modos de coordenação foram determinados através de análise termogravimétrica, IV e EPR e foram confirmados por cálculos teóricos concordando com nossa proposta inicial da PCr coordenada por três átomos ao íon metálico. Devido a insolubilidade do complexo, a espectroscopia de ultravioleta-visível não pode ser realizada.

Tabela 14: Comparação entre os pontos de fusão da fosfocreatina e dos complexos binários

Compostos	P.F.(°C)
PCr	185 (dec.)
CuPCr	210 (dec.)
CuTnPCr	212(dec.)

5.1.1.2

Análise Termogravimétrica

A decomposição do complexo binário CuPCr foi observado por TGA. As curvas de TGA estão registradas no apêndice.

Inicialmente foi feito o TGA do sal de partida seco, Na_2PCr , que se decompõe em quatro passos, com três inflexões em 114°C, 195°C e 308°C. Acima de 900°C os resultados mostram um resíduo de 40.7% (teórico: 40%) da

massa total (Tabela 15). Este resíduo está associado, provavelmente, à porção fosfato da molécula de PCr, que também sugere-se estar presente no resíduo apresentado pelos resultados do TGA do complexo CuPCr (descrito a seguir).

Tabela 15: Dados experimentais de TGA obtidos para a fosfocreatina

<i>PCr</i>		
$\Delta T^{\circ}\text{C}$	% perda	Massa Exp.
20-114	21,6%	55,6
114-195	5,8%	15,0
195-308	19,1%	49,1
308-900	12,6%	32,4
Resíduo	40,7%	104,8

O processo de decomposição do complexo CuPCr ocorreu em três estágios. Os cálculos teóricos das massas das espécies fragmentadas, que foram feitos baseados na massa experimental perdida pelo complexo, confirmam a estequiometria de uma molécula de PCr e uma molécula de água por átomo do metal, tal como os resultados de análise elementar.

A curva de TGA do complexo CuPCr mostra que no intervalo de 20-120°C ocorre a perda de uma espécie OH do complexo. Este fragmento, provavelmente é parte do grupo fosfato que se fragmentou em baixa temperatura. A massa e a temperatura de saída do fragmento OH proposto são próximos a massa e a temperatura e saída referentes a uma molécula de água de hidratação. Entretanto é provável que não seja esta última espécie, uma vez que os resultados de análise elementar não mostram água de hidratação no complexo. A molécula de água que está coordenada ao metal é possivelmente perdida pelo complexo no intervalo de 120-311°C.

A sugestão da fragmentação das espécies nos passos 2 e 3, foram baseadas nos resultados observados das massas experimentais perdidas pelo complexo e estão representadas na Tabela 16. Acima da temperatura de 900°C a curva mostra um platô, e os cálculos baseados na massa experimental mostram a formação de um resíduo estável correspondendo a 59,1% da massa total (teórico 59,5%).

Tabela 16: Proposta de fragmentação para o composto $[Cu(H_2O)(PCr)]$

$[Cu(H_2O)(PCr)]$			
$\Delta T^{\circ}\text{C}$	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-120	5,1%	14,8 (17,0)	<i>OH</i>
120-311	11,8%	34,27 (33,0)	$CH_3 + H_2O$
311-899	24,0%	69,7 (68)	$CO - CH_2 - N - C$
Resíduo	59,1%	171,3 (172,5)	$CuOCNH + PO_2$

A curva de TGA do complexo obtido na tentativa de síntese do complexo ternário (CuTnPCr), mostrou-se muito parecida com a curva do complexo binário CuPCr, conforme pode-se observar na Figura 5.2. Esta similaridade mostrou-se um indício da possibilidade de ter-se obtido um complexo binário com a mesma estrutura do complexo CuPCr. Outra similaridade, foram as massas residuais muito próximas: no complexo binário CuPCr a massa residual foi de 59,1% e no outro complexo obtido (CuTnPCr) foi de 60,9%. Porém, como pode ser visto no espectro no apêndice, a interpretação dos dados mostrou-se inviável, uma vez que a curva de DTA apresentou-se de forma muito irregular.

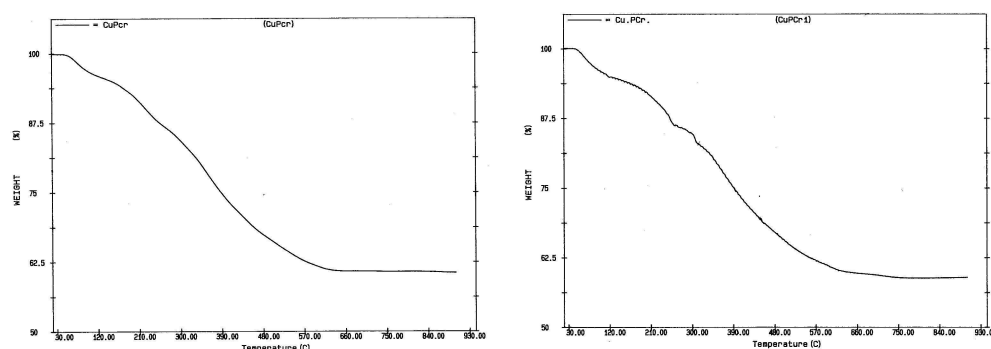


Figura 5.2: Curva TGA dos complexos de cobre(II) com PCr (CuPCr -esquerda e CuTnPCr - direita)

A interpretação da curva de TGA do complexo CuPCr e da curva de TGA da fosfocreatina (ligante puro), se mostrou uma tarefa bastante complicada. A curva de TGA dos complexos obtidos não apresentam perdas bem definidas, o que pode estar de acordo com a proposta de coordenação tridentada da fosfocreatina, que faz com que a molécula esteja muito presa ao metal e apresente uma fragmentação de difícil interpretação. Este resultados podem ser confirmados pelos resultados de IV e de EPR, que indicam a coordenação de um átomo de nitrogênio e dois átomos de oxigênio da fosfocreatina, e um átomo de oxigênio da molécula de água ao íon cobre(II), ocupando a quarta posição da esfera de coordenação. Estes resultados serão discutidos mais a frente.

Os resultados obtidos com a análise de TGA se mostram, portanto, de acordo com as atribuições que foram baseadas nas conclusões dos resultados espectroscópicos.

5.1.1.3

Infravermelho - Análise visual dos espectros

Os espectros de IV da fosfocreatina e dos complexos binários foram registrados e estão no apêndice, para o estudo comparativo dos deslocamentos

dos diferentes grupos devido a complexação do ligante ao metal. As principais bandas para o ligante livre estão na Tabela 17:

Tabela 17: Principais absorções no infravermelho da PCr (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	PCr
N-H	3300
$\nu_s PO(\gamma)$	1169, 984
P-O-C	1087
C=N	1676
νCOO^-	1653 _{ass} , 1446 _s

Como pode ser visto pela Figura 5.3 o espectro dos dois complexos de cobre com fosfocreatina apresentam grande similaridade. O valor do deslocamentos das absorções atribuídas aos grupamentos também são muito próximos, o que mostra mais um indício que a síntese do complexo ternário CuTnPCr levou a formação de um complexo que, possivelmente, possui a mesma estrutura do complexo binário CuPCr. A discussão a seguir, feita para o complexo binário, também é válida para o complexo CuTnPCr sendo que os valores dos deslocamentos estão nas Tabelas 18 e 19.

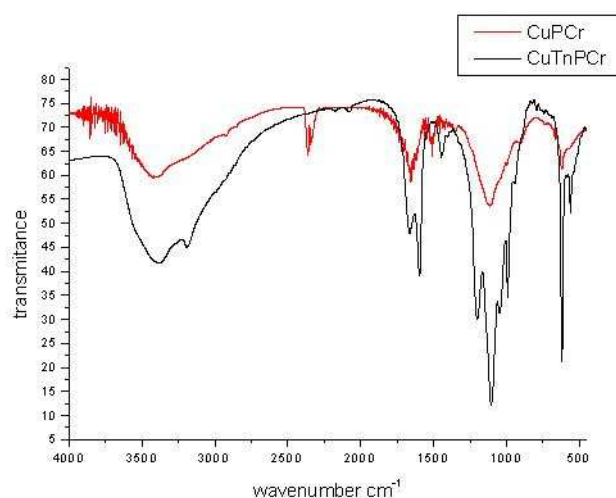


Figura 5.3: Espectros IV dos compostos de fosfocreatina com cobre(II)

A molécula de fosfocreatina livre apresenta uma forte rede de ligações de hidrogênio. Quando a fosfocreatina se apresenta da forma livre (não estando complexada a nenhum metal) o grupamento fosfato se apresenta ligado através de ligação de hidrogênio ao NH do grupamento guanidino. Os estiramentos simétrico e assimétrico do grupamento NH primário ou secundário absorvem na região de $3500 - 3300 cm^{-1}$ (74). A presença da ligação de hidrogênio na

molécula causa um alargamento da banda, tal como foi encontrado no espectro do ligante, que se encontra no apêndice. As atribuições das absorções do ligante estão na Tabela 17. A comparação entre essa região do espectro do ligante e dos complexos mostra que essa região se apresenta alargada tal como no ligante puro. No caso do complexo há a presença da molécula de água complexada ao metal e, tal como é esperado, o estiramento da ligação N-H e o estiramento da ligação O-H da molécula de água aparecem juntas como uma banda larga, pois aparecem na mesma região.

Dados na literatura mostram que a ligação P=O do grupamento fosfato da fosfocreatina livre absorve na região de 1200 cm^{-1} (75). O espectro de IV da fosfocreatina, obtido neste trabalho, apresenta a banda referente ao grupamento P=O em 1169 cm^{-1} . A comparação entre os espectros mostra que, no espectro do complexo CuPCr, a ligação de um dos oxigênios do grupamento fosfato ao íon cobre(II) causou um deslocamento desta banda para 1182 cm^{-1} , diminuindo sua intensidade. O estiramento P-OH aparece na região entre 1088 e 950 cm^{-1} (75) no ligante livre. Experimentalmente o espectro da fosfocreatina mostra estas bandas na região de $1104 - 984\text{ cm}^{-1}$. A banda que aparece em 1104 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupamento P-OH e a banda em 984 pode ser atribuída ao estiramento simétrico do grupamento P-OH (74). A ligação de hidrogênio que envolve este grupamento e o grupamento guanidino, citada anteriormente, é quebrada quando o grupo fosfato se coordena ao metal. Este efeito pode ser visto no espectro na região do infravermelho, pois quando há a presença do metal o estiramento assimétrico do fosfato é deslocado para frequências mais altas e o estiramento simétrico é deslocado para frequências mais baixas (65), o que pode ser visto quando se analisa o espectro do complexo, como mostrado na Tabela 18, evidenciando desta forma a coordenação deste grupo ao íon metálico.

Tabela 18: Comparação entre as principais absorções no infravermelho (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	PCr	$[Cu(H_2O)(PCr)]$	$[CuTnPCr]$
$\nu(OH)$	banda larga	banda larga	—
$\nu(NH)$	3411, 3300	3404	3398, 3205
$\nu(C = N)$	1676, 1653, 1623	1490	1448
$\nu(P = O)$	1169	1182	1197
$\nu(P - OH)$	$1104_{ass}, 984_s$	$1109_{ass}, 916_s$	$1105_{ass}, 907_s$
$\nu(Cu - N)$	—	450	448
$\nu(Cu - O)$	—	300	352

O estiramento C=N cai na região de $1680 - 1580\text{ cm}^{-1}$ para ligantes livres de estruturas similares a da fosfocreatina (75, 65). No espectro da PCr

aparecem três bandas nesta região: 1676, 1653 e 1623 cm^{-1} . A coordenação do grupo C=N ao metal causa uma perturbação na dupla ligação e desloca a banda para uma região de frequência mais baixa (65). Comparando o espectro da PCr com o complexo binário CuPCr pode-se notar que as bandas que aparecem na região de 1680 - 1580 cm^{-1} no ligante livre, aparecem possivelmente empacotadas como uma banda única em 1658 cm^{-1} e como um ombro em 1670 cm^{-1} no espectro do complexo CuPCr.

De acordo com Bellamy (76) em sistemas cíclicos conjugados a posição da absorção do grupamento C=N não é muito clara e este grupamento pode absorver entre 1600-1480 cm^{-1} . Em 1490 cm^{-1} o espectro do complexo apresenta uma banda de média intensidade, mostrando um indício da coordenação pelo grupamento guanidino.

O grupamento carboxílico da fosfocreatina apresentou um comportamento típico de quando está complexado, tal qual ocorre nos aminoácidos complexados aos metais (77). Enquanto livre, o grupo carboxilato presente na PCr, apresenta duas ligações entre o carbono e o oxigênio, com ordem de ligação iguais (OL=1,5), devido a ressonância presente neste grupamento. Devido a coordenação do oxigênio do grupo carboxilato ocorre a formação de uma ligação dupla C=O de frequência mais alta, e uma ligação C-O de frequência mais baixa. A variação da frequência de absorção deste grupo pode ser analisada pela variação entre os estiramentos assimétrico e simétrico deste grupo ($\Delta\nu_{ass} - \nu_s$) (77), comparado ao estiramento C=O e C-O. Observa-se na Tabela 19 que ocorre uma variação dos estiramentos COO^- após a complexação. Os valores de Δ aumentam quando compara-se o ligante livre com o complexo. O aumento no valor é um indicativo de complexação deste grupo ao metal. Devido à variação nas posições destas absorções (em ambos os casos houve um deslocamento da absorção dos estiramentos assimétrico para regiões de alta frequência (formação da C=O, ordem de ligação=2) e um deslocamento do estiramento simétrico para um região de baixa frequência (formação da C-O, ordem de ligação=1) que ocorrem devido a ligação do grupo carboxilato de forma monodentada ao íon cobre (II)(77). Os valores atribuídos as bandas estão de acordo com os valores encontrados na literatura (65).

Tabela 19: Absorções dos grupos carboxilatos e a variação na frequência

Compostos	νCOO^-	$\Delta(\nu_{ass} - \nu_s)$
PCr livre	1653 _{ass} , 1446 _s	207
CuPCr	1658 (C=O), 1241(C-O)	417
CuTnPCr	1659 (C=O), 1205(C-O)	454

Na região de baixa energia as bandas apresentam mistura nas frequências de absorção das bandas devido ao acoplamento das ligações dos grupamentos

do composto. A absorção referente a ligação Cu-O aparece em 300 cm^{-1} e da ligação Cu-N aparece em 448 cm^{-1} (ombro). Os valores das absorções estão de acordo com os valores encontrados na literatura (78). Uma comparação entre os espectros do ligante dos complexos mostra mudanças na região de baixa energia.

A análise do espectro de infravermelho também dá indícios de que a proposta de formação de um complexo binário com a fosfocreatina coordenada de forma tridentada, uma vez que os espectros apresentam evidências de coordenação dos grupamentos guanidino, do grupamento fosfato e do carboxilato, tal como os resultados de análise elementar e TGA indicaram. O complexo obtido na tentativa do complexo ternário CuTnPCr apresenta o espectro com aparência semelhante ao complexo CuPCr, além dos deslocamentos das bandas com valores parecidos, como pode ser visto na Tabelas 18 e 19, confirmando mais uma vez a proposta de ter-se obtido um complexo binário com a fosfocreatina ao invés do complexo ternário, tal como fora citado anteriormente.

5.1.1.4

Ressonância Paramagnética de Elétron

Observando os parâmetros de EPR mostrados na Tabela 20 nota-se que os parâmetros perpendiculares A e g estão de acordo com o valor encontrado para complexo de cobre(II) com simetria aproximadamente axial (79). O valor de $A_{\parallel}$ e de $g_{\parallel}$ apresentados para o complexo CuPCr indicam que a complexação do ligante ocorre através da ligação de átomos de oxigênio e através de um átomo de nitrogênio. Estes parâmetros de EPR mostram que no sistema envolvendo o íon cobre(II) e a fosfocreatina ocorre a formação de um sistema binário com o íon metálico ligado a três átomos de oxigênio (dois átomos de oxigênio da molécula de PCr e um de uma molécula de água ou de uma (OH^-) e um átomo da nitrogênio da molécula de PCr nos dois complexos estudados. Estes resultados, mais uma vez, nos confirmam a proposta de que a fosfocreatina se encontra coordenada ao átomo de cobre de forma tridentada. Portanto no caso do sistema envolvendo o íon cobre(II) e os ligantes PCr e Tn, não há uma indicação clara da formação de um complexo ternário pois os parâmetros de EPR são idênticos para os dois complexos obtidos, não sendo possível, desta forma, dizer que houve a formação de um complexo ternário. Os resultados indicam que o átomo de nitrogênio ligado ao suposto complexo ternário é mais provável de ser o átomo de nitrogênio da fosfocreatina. Possivelmente o complexo ternário não é formado pois se a fosfocreatina se liga ao íon cobre por três átomos doadores, ela dificulta, estericamente a entrada do segundo ligante, entretanto a molécula de água por ser menor se coordena ao íon metálico,

completando a quarta posição da esfera de coordenação.

Tabela 20: Parâmetros de EPR para os compostos de cobre com fosfocreatina

Composto	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$
CuPCr	2,3550	170	2.0860	25
CuTnPCr	2,3550	170	2.0860	25

5.1.1.5

Cálculo Teórico

É importante ressaltar que a análise do espectro de infravermelho, anteriormente descrita para o composto CuPCr, foi feita visualmente e por comparação com dados encontrados na literatura. As absorções atribuídas pelos cálculos teóricos estão em concordância com as atribuições visuais e comparativas do espectro experimental.

As atribuições experimentais que aparecem nos dados dos cálculos teóricos, e que não são citadas na análise visual, foram obtidos via derivada segunda do espectro experimental e não são visualizadas no espectro experimental.

– Otimização dos parâmetros geométricos

A otimização dos parâmetros geométricos feitos por *Ab initio*, e a análise estrutural para o complexo de cobre(II) e a fosfocreatina $[Cu(PCr)(H_2O)]$, foram realizados empregando os níveis DFT com a base B3LYP/6-311G. A energia de estabilização calculada foi $E(RB=HF-LYP) = -2755.9061124$ a.u. O comprimento da ligação calculado para as ligações $Cu - O$ foram: 1,958, 1,960 e 1,912 Å para as ligações $Cu - (OH)_2$, $Cu - O(\text{carboxilato})$ e $Cu - O(\text{fosfato})$ respectivamente. Para o grupo fosfato os valores que foram encontrados foram: $P - O$ 1,631 Å; $P - O(H)$ 1,732 Å; $P=O$ 1,569 Å. Os valores calculados para a ligação $Cu - N$ foi 1,967 Å. Os dados estão na Tabela 21. A estrutura do complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$ pode ser vista na Figura 5.4.

– Atribuições vibracionais

As atribuições vibracionais foram feitas com o auxílio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (80, 81, 82) e foi usada a base B3LYP/6-311G. Para a discussão das atribuições vibracionais, foram usados números de onda calculados por densidade funcional (DFT) e corrigidos pelo fator de 0,9613, para a descrição precisa dos modos normais na faixa espectral metal-ligante. Além da distribuição de energia potencial (PED), foi usada a porcentagem normalizadas do desvio dos parâmetros geométricos (PDPG) (82), a partir da

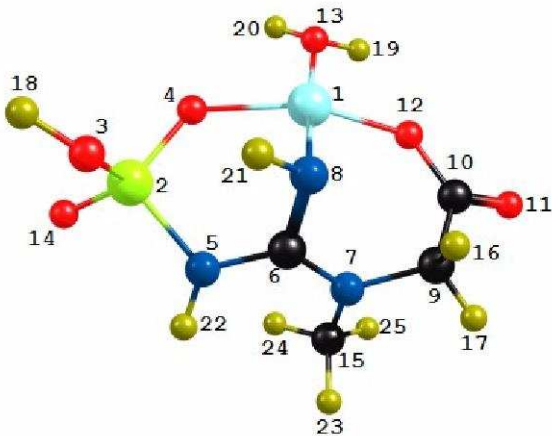


Figura 5.4: Estrutura do composto $[Cu(H_2O)(PCr)]$

Tabela 21: DFT:B3LYP/6-311G (Tamanho da ligação (Å) e ângulo das ligações (°) no complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$

átomos i,j	Comp. lig.	átomos i,j,k	Âng.	átomos i,j,k	Âng.
1,4	1.960	4,1,8	89.087	6,8,21	111.818
1,8	1.967	4,1,12	153.106	9,7,15	117.787
1,12	1.912	4,1,13	93.634	7,9,10	114.316
1,13	1.958	1,4,2	124.666	7,9,16	107.572
2,4	1.631	8,1,12	98.267	7,9,17	108.868
2,14	1.569	8,1,13	173.015	7,15,23	114.414
3,18	0.973	1,8,6	97.751	7,15,24	113.330
5,6	1.375	1,8,21	112.902	7,15,25	108.895
5,22	1.008	12,1,13	82.152	10,9,16	108.288
6,7	1.352	1,12,10	132.413	10,9,17	107.740
6,8	1.348	1,13,19	108.851	9,10,11	118.469
7,9	1.479	1,13,20	126.254	9,10,12	117.488
7,15	1.470	4,2,14	122.039	16,9,17	110.028
8,21	1.020	4,2,3	105.774	11,10,12	124.028
9,10	1.548	4,2,5	104.082	19,13,20	116.342
9,16	1.088	14,2,3	114.915	23,15,24	109.267
9,17	1.086	14,2,5	109.382	23,15,25	108.583
10,11	1.243	18,3,2	115.946	24,15,25	108.280
10,12	1.327	6,5,22	123.438	3,2,5	97.366
13,19	0.971	5,6,7	121.530		
13,20	0.964	5,6,8	119.422		
15,23	1.092	6,5,2	117.671		
15,24	1.088	22,5,2	118.220		
15,25	1.088	7,6,8	118.284		
2,3	1.732	6,7,9	118.750		
2,5	1.803	6,7,15	123.009		

posição de equilíbrio, desta forma foram obtidos a porcentagem de participação das coordenadas vibracionais internas de estiramento e das deformações da

ligação dos modos normais.

– Estiramento N-H

Existem dois grupamentos NH presentes na fosfocreatina. Foram observadas duas bandas de infravermelho, uma em 3568 cm^{-1} e outra em 3404 cm^{-1} , e os resultados dos cálculos foram em 3483 cm^{-1} e 3329 cm^{-1} . Estas bandas foram atribuídas ao estiramento NH.

– Estiramento O-H

Uma molécula de água está coordenada ao complexo de cobre (II) com fosfocreatina, gerando dois estiramentos OH. No grupamento fosfato após a desprotonação, ainda está presente um grupo P-O-H, contribuindo com um estiramento O-H. No espectro de infravermelho foi observada uma banda muito larga na região de absorção do grupo OH em que podemos atribuir os picos em 3630 cm^{-1} e 3591 cm^{-1} como pertencentes a banda de absorção no grupo fosfato e da molécula de água, sendo que nesta última o estiramento simétrico do grupamento O-H. Os valores calculados por DFT foram: 3719, 3570 e 3530 cm^{-1} , para o O-H (H_2O), O-H (fosfato) e O-H (H_2O) respectivamente.

– Estiramento C-H

Era esperado observar cinco bandas no infravermelho pertencentes ao ligante fosfocreatina no complexo $[CuPCr(H_2O)]$. Os valores calculados por DFT foram: 3022, 3007, 2979, 2957 e 2907 cm^{-1} . Estas cinco absorções podem ser correlacionadas com as absorções experimentais encontradas em 2958, 2922 e 2852 cm^{-1} . Estão presentes duas bandas muito fracas em 3270 e 3176 cm^{-1} que foram atribuídas preferencialmente como bandas de combinação.

– Estiramento C=O e C=N

Encontra-se na literatura a descrição da síntese, caracterização e análise vibracional do complexo de níquel (II) com ácido guanidoacético $[Ni(GAA)(Ser)]$, (83) em que os cálculos DFT mostram que o estiramento C=N está presente em regiões de alta energia, tal como o estiramento do grupo C=O, e os dados experimentais estão de acordo com os resultados. No caso do complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$, o grupo $(NH)_2C = NH$ se liga ao átomo de Cu através do grupo -C=NH, a ligação C=N se torna fraca e desloca para regiões de frequências mais baixas. De acordo com Bellamy (76), a posição da absorção do grupamento C=N, em sistemas cíclicos conjugados, não é muito clara e a atribuição a absorção do grupo C=N tem sido feita na região de

1660-1480 cm^{-1} . O estiramento C=N foi observado em 1478 cm^{-1} e está de acordo com o valor calculado em 1454 cm^{-1} . O estiramento C=O foi atribuído em 1720 cm^{-1} . O valor calculado foi em 1657 cm^{-1} .

– Estiramento P=O e P-O

As atribuições para as vibrações do fosfato apresentam alguma dificuldade devido aos efeitos estruturais causados pelos átomos que o cercam. Os cálculos de espectro DFT indicam as seguintes atribuições para os estiramentos dos grupamentos P=O e P-O : 1114 cm^{-1} (1067 cm^{-1} calculado), 850 cm^{-1} (845 cm^{-1} calculado) e 835 cm^{-1} (calculado) para os modos vibracionais $\nu(P=O)$ e $\nu_s(P-O)$ e $\nu_{as}(P-O)$ respectivamente. As bandas experimentais encontradas em 1114 cm^{-1} concordam bem com as atribuições acima citadas, para os compostos que apresentam o grupamento fosfato.

– Vibrações de "bending" de CNH e de HCH

Em termos gerais as vibrações de "bending" de CNH e HCH se apresentam em regiões específicas. Geralmente pode-se diferenciar as vibrações de "scissoring", "wagging", "twisting" e "rocking" no grupamento $-CH_2$. Os dois fragmentos estruturais CNH presentes no complexo podem gerar duas vibrações do tipo "bending"s $\delta(CNH)/$ ou $\delta(CuNH)$ e $\delta(CNH)/$ ou $\delta(PNH)$. De todo modo, espera-se 13 vibrações de "bending" incluindo os modos de vibração "rocking". O espectro DFT calculado indica as seguintes atribuições: a banda observada em 1704 cm^{-1} (valor calculado em 1620 cm^{-1}) pode ser atribuída ao modo acoplado $\delta(C=NH) + \delta(NCN)$. As bandas de infravermelho encontradas em 1620 cm^{-1} (calculado 1550 cm^{-1}), 1561 cm^{-1} (1541 cm^{-1} calculado) e 1544 cm^{-1} (1494 cm^{-1} calculado) são atribuídas a $\delta(HCH)$ do grupamento CH_3 . As bandas observadas em 1512 cm^{-1} (1486 cm^{-1} calculado), 1428 cm^{-1} (1376 cm^{-1} calculado), 1173 cm^{-1} (1160 cm^{-1} calculado) e 1134 cm^{-1} (1146 cm^{-1} calculado) podem ser atribuídas a $\delta(HCH)$ do grupo CH_2 . Para as vibrações de "rocking" dos grupamentos $-CH_3$ e $-CH_2$ foram encontradas as bandas: 1046 cm^{-1} (1049 cm^{-1} calculado) e 993 cm^{-1} (980 cm^{-1} calculado), respectivamente. A banda observada em 740 cm^{-1} (727 cm^{-1} calculado) foram atribuídas a um dos modos vibracionais $\rho(NH)$. Descrições das atribuições destes modos estão presentes nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22: Espectro Experimental FT-IR e DFT calculado: B3LYP/6-311G vibracional número de onda para o complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$ (unidades em cm^{-1})

DFT: B3LYP/ 6-311G calc.	DFT.scaled valores x 0.9613	FT-IR wn. (% T)	2d.derivada	Atribuição aproximada
3869	3719			$\nu_{as}(OH)(H_2O)$
3714	3570	3630		$\nu(OH)f osfato$
3673	3531	3591	3594	$\nu_s(OH)(H_2O)$
3625	3485	3568	3568	$\nu(NH)$
3463	3329	3404	3429	$\nu(NH)$
3144	3022			$\nu(CH)_{as}CH_2$
3129	3008			$\nu(CH)_{as}CH_3$
3099	2979	2958	2963	$\nu(CH)CH_3$
3076	2957	2922	2922	$\nu(CH)_sCH_2$
3025	2908	2852	2854	$\nu(CH)_sCH_3$
1656	1592	1720	1718	$\nu(C=O)$
1620	1557	1704		$\delta(C=NH) + \delta(NCN)$
1592	1530	1658	1656	$\delta(HOH)H_2O$
1550	1490	1620	1613	$\delta(HCH)CH_3$
1541	1481	1561	1551	$\delta(HCH)_3$
1494	1436	1544		$\delta(HCH)_3$
1486	1428	1512	1511	$\delta(CH)_2$
1454	1398	1478		$\nu(C=N)$
1390	1326	1461	1462	$\delta(HNH)$
1376	1323	1428	1399	$\delta(HCH)CH_2 + \delta(HNC)$
1354	1302	1401		$\delta(HNC)$
1280	1230	1349	1349	$\nu(C-O) + \delta(HNC) + \nu(CC)$
1270	1221	1262	1248	$\delta(HNC) + \nu(C-O) + \nu(CC)$
1224	1176			$\nu(C-N) + \rho(CH)CH_3$
1160	1115			$\delta(HCH)$
1146	1102		1134	$\delta(HCH)$
1067	1026	1114	1102	$\nu(P=O) + \delta(HOP)$
1049	1008	1046	1048	$\rho(CH)CH_3$
1015	976		1024	$\delta(HOP)$
980	942	993	993	$\rho(CH)_2$
964	927			$\rho(NH)$
904	869	897	899	$\delta(OC=O) + \nu(Cu-O)$
845	812	850	853	$\nu(P-O)$
835	803			$\nu(P-O) + \nu(CN)$
777	747			$\delta(NCN) + \nu(CCO)$
726	698	740	736	$\rho(NH)$ fora do plano

Tabela 23: Continuação da Tabela: Espectro Experimental FT-IR e DFT calculado: B3LYP/6-311G vibracional número de onda para o complexo $[Cu(PCr)(H_2O)]$ (unidades em cm^{-1})

717	689			$\nu(CN) + \rho(OH)H_2O$
681	655	692	687	$\rho(OH)H_2O$
665	639	671	673	$\delta(HOP)$
606	582	622	621	$\delta(NCN)$
597	574		592	$\rho(OH)H_2O + \delta(HCH)wagg + \nu_s(CuO)$
564	542	562	564	$\rho(NH)$ fora do plano
548	527			$\delta(HOH)wagg$
528	507			$\nu_{as}(CuO) + \delta(HOH)wagg + \rho(CH_2)$
491	472			$\nu(CuO) + \nu(CuN)$
480	461		474	$\nu(CuO) + \nu(CuN)$
440	423	458	456	$\rho(CH_2) + \nu(CuO)$
408	392		397	$\nu(CuO) + \delta(OPN) + \nu(CuN)$
404	388	404		$\delta(CuOC) + \delta(OPO)$
386	371			$\delta(POCu) + \delta(NCuO) + \delta(PNC')$
374	359			$\rho(OH)H_2O$
364	350		357	Distorção do ângulo do anel
358	344			$\rho(CH_3)$ fora do plano
347	333	325	324	$\delta(OPO) + \rho(OH)H_2O$
311	299	301	298	$\nu(CuO) +$ Distorção do ângulo do anel
266	256	282	279	$\rho(OH)$ Fosfato
244	234	236	240	$\delta(POCu) +$ torção CH_3
228	219	220	213	$\rho(OH)fosfato +$ torção CH_3
203	195	208		Distorção do ângulo do anel
179	172	192	195	Distorção do ângulo do anel
159	153	168		$\rho(OH)fosfato$
150	144	158	158	Torção
123	118	119		Torção
111	107			Torção
91	87			Torção
85	82	82		Torção
79	76			Torção
65	62	67		Torção
40	38	53		Torção

– Vibrações de estiramentos CO, CN e CC

O estiramento $C - O$ foi atribuído na região de 1342 cm^{-1} (1280 cm^{-1} calculado) e em 1252 cm^{-1} (1270 cm^{-1} calculado), as duas vibrações são acopladas com $\nu(CC)$. A banda encontrada através da segunda derivada na região de 1205 cm^{-1} (1225 cm^{-1} calculado) pode ser atribuída ao modo acoplado $\nu(CN) + \rho(CH)CH_3$. As outras bandas que poderiam ser atribuídas

ao estiramento C-N, apresentam um alto grau de acoplamento e são elas: 835 cm^{-1} calculado e 717 cm^{-1} calculado.

– Vibrações do esqueleto da molécula

Uma identificação clara da vibração metal-ligante não é algo simples devido a mistura de diferentes coordenadas internas que fazem parte da descrição dos modos normais. Com o propósito de um melhor entendimento desta região e com o objetivo de atribuir de melhor forma as bandas vibracionais da região de baixa energia, neste trabalho foram estudadas as distorções da geometria de alguns modos vibracionais, em que as descrições não são claras através de atribuições visuais e também, para obtermos melhores descrições do grau de acoplamento entre as diferentes coordenadas internas que compoem os modos normais. A análise da região de baixa energia forneceu as atribuições em que os estiramentos Cu-O e Cu-N desdobraram em vários modos de vibração com diferentes graus de participação: a banda calculada em 528 cm^{-1} (não observada) pode ser atribuída ao modo acoplado $\nu(\text{Cu-O}) + \delta(\text{HOH})$ "wagging" + $\rho(\text{CH}_2)$; a banda calculada em 492 cm^{-1} (banda não observada) corresponde ao modo acoplado $\nu(\text{Cu-O}) + \nu(\text{Cu-N})$ com distorções da ordem de 12% e 8%, respectivamente; a banda observada em 474 cm^{-1} (segunda derivada) poderia ser atribuída como $\nu(\text{Cu-N}) + \nu(\text{Cu-O})$ com distorções da ordem de 14% e 13%, respectivamente. A banda encontrada em 458 cm^{-1} poderia ser atribuída a $\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{Cu-O})$. A banda referente a segunda derivada encontrada em 397 cm^{-1} , corresponde aproximadamente ao modo $\nu(\text{Cu-O}) + \delta(\text{OPN}) + \nu(\text{Cu-N})$. A banda observada em 301 cm^{-1} poderia ser atribuída ao modo $\nu(\text{Cu-O})$ + distorção do ângulo do anel. As demais atribuições estão descritas nas Tabelas 22 e 23. As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 mostram algumas distorções da geometria de alguns modos normais que foram discutidas. O programa usado para as Figuras foi o free Chemcraft (84).

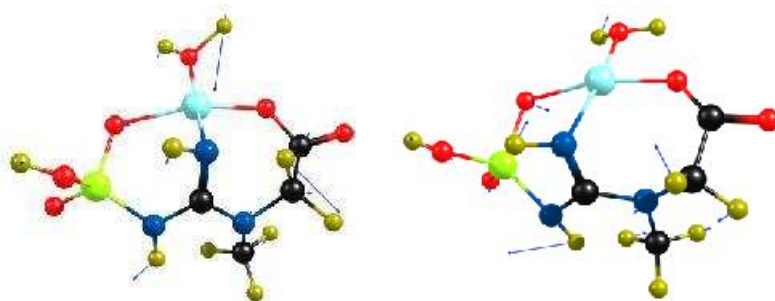


Figura 5.5: Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 598 (—) esquerda e 491 (—) direita

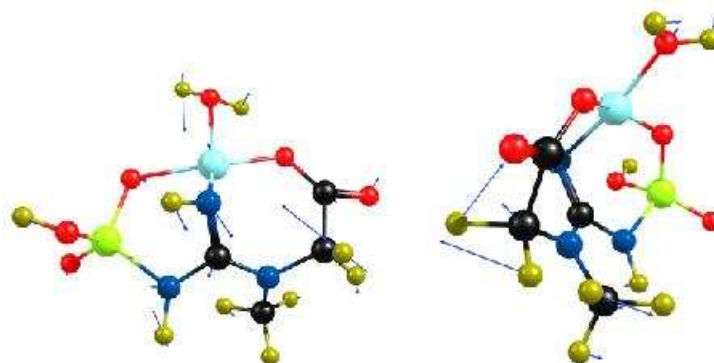


Figura 5.6: Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 480 (474) esquerda e 440 (458) direita

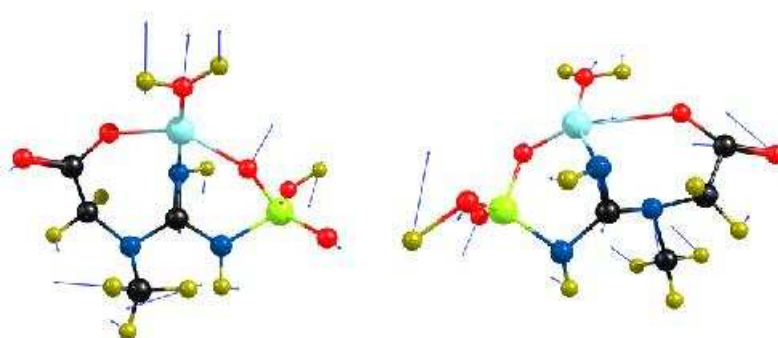


Figura 5.7: Geometrias distorcidas de alguns modos normais: 408 (397) esquerda e 311 (301) direita

5.1.2

Complexos tenários de cobre com ATP e as poliaminas

5.1.2.1

Geral

O ATP, tal como a fosfocreatina, apresenta controvérsias no que diz respeito a sua coordenação ao íon cobre(II), em particular no caso de estudos realizados em solução, na presença ou não de outros ligantes (24). Isso ocorre devido à presença de vários átomos doadores presentes na molécula do ATP, o que possibilita vários tipos diferentes de coordenação ao íon metálico. Em estudos realizados em solução aquosa envolvendo o ATP e as poliaminas, os resultados mostram que ocorrem interações entre estes ligantes, quando as poliaminas estão parcialmente protonadas (7). As prováveis interações ocorrem entre os hidrogênios dos grupos NH_3 e o grupamento fosfato, desprotonado e negativamente carregado do ATP (7). Quando o sistema é colocado na presença do íon cobre(II), os resultados mostram que ocorre a formação de complexos entre os ligantes e o íon metálico, e que o sítio de coordenação provável são os nitrogênios desprotonados das poliaminas e o grupamento

fosfato negativamente carregado do ATP (5).

No caso da triamina espermidina um nitrogênio permanece livre e no caso da teramina espermina, dois nitrogênios permanecem livres e protonados, pois elas se ligam ao íon cobre (II) apenas por dois nitrogênios, e isso possibilita interações com sítios negativamente carregados e não coordenados do ATP (5, 6, 16). Logo a formação do complexo pode interferir nas interações entre os bioligantes, uma vez que os sítios de coordenação e interação são os mesmos. Já no caso do ligante ATP, sugere-se que os grupamentos fosfatos que se coordenam ao íon cobre(II) são os fosfatos α e β , permitindo ao fosfato γ livre possíveis interações com as aminas (5).

Para esclarecer quais são os sítios de ligação do ATP ao íon cobre(II), em sistemas ternários contendo as poliaminas foram sintetizados quatro complexos.

A composição dos complexos foi confirmada por análise elementar e está de acordo com a estequiometria de 1:1:1 Cu:PA:ATP, indicando a obtenção do complexo com os dois ligantes possivelmente coordenados conforme Tabela ???. Os resultados da análise elementar mostram a presença de íons cloreto nos complexos e este resultado foi confirmado, inicialmente, através do ensaio clássico com $AgNO_3$, donde se supôs que os cloretos se encontram, na forma de cloridrato, e a seguir os cloretos foram dosados conforme descrito na referência (70).

Tabela 24: Análise elementar dos complexos ternários

Composto	CuEnATP	CuTnATP
F.M.	$C_{12}H_{26}CuN_7O_{14}P_3Cl_2$	$C_{13}H_{28}CuN_7O_{14}P_3Cl_2$
C% T(E)	20,01 (18,56)	21,26 (19,80)
H% T(E)	3,61 (4,09)	3,81 (4,27)
N% T(E)	13,61 (12,54)	13,36 (12,20)
Cl% T(E)	9,87 (9,72)	9,67 (9,80)
Cu% T(E)	8,82 (8,42)	8,65 (8,28)

Composto	CuSpdATP	CuSpmATP
F.M.	$C_{17}H_{38}CuN_8O_{14}P_3Cl_3$	$C_{20}H_{46}CuN_9O_{14}P_3Cl_4$
C% T(E)	24,25 (22,40)	25,68 (24,84)
H% T(E)	4,51 (4,22)	4,92 (4,69)
N% T(E)	13,31 (11,52)	13,28 (12,07)
Cl% T(E)	12,66 (12,41)	15,19 (14,97)
Cu% T(E)	7,55 (7,56)	6,80 (6,79)

O valor do ponto de fusão dos complexos, bem mais baixo que o valor do ponto de fusão dos ligantes puros, também dá indícios da formação dos complexos.

Tabela 25: Comparação entre os pontos de fusão das poliaminas, ATP e seus respectivos complexos ternários

Ligantes	P.F.(°C)	Complexos	P.F.(°C)
ATP	280	—	—
En	300	CuEnATP	119
Tn	246	CuTnATP	126
Spd	257	CuSpdATP	138
Spm	310	CuSpmATP	141

Os resultados de TGA confirmam a estequiometria e também sugerem os possíveis sítios de coordenação. O modo de coordenação foram confirmados através dos resultados da espectroscopia de IV e EPR. Mais uma vez a baixa solubilidade dos complexos ternários impossibilitou o estudo por espectroscopia de UV-VIS.

5.1.2.2

Análise Termogravimétrica

A decomposição dos complexos ternários de cobre(II) com as poliaminas e o ATP foram observados através da análise termogravimétrica. As curvas de TGA de todos os complexos estão no apêndice.

Os resultados da análise termogravimétrica dos ligantes usados como material de partida, cloridrato de etilenodiamino (En), de 1,3-diaminopropano (Tn), de espermidina (Spd) e de espermina (Spm) mostraram que eles se decompõem em um único passo, com o ponto de inflexão em 381°C, 341°C, 339°C e 370°C respectivamente, sem a formação de resíduo (Tabela 26).

Tabela 26: Resultados de TGA para as poliaminas

<i>En</i>		
$\Delta T^{\circ}\text{C}$	% perda	Massa Exp.(Calc.)
20-381	100%	133(133)
<i>Tn</i>		
20-341	100%	147 (147)
<i>Put</i>		
20-351	99,9%	161 (161)
<i>Spd</i>		
20-339	100%	254,5 (254,5)
<i>Spm</i>		
20-370	100%	348 (348)

A curva termogravimétrica do ATP mostra que a decomposição ocorre em muitos passos, o que faz com que a interpretação dos resultados, juntamente com a sugestão das espécies perdidas seja um trabalho difícil. A curva mostra que acima de 900°C há um resíduo correspondendo a 46.1% (teórico 46.2%)

da massa total do ligante. Este resíduo provavelmente está associado a porção trifosfato do ligante, que também se apresenta no resíduo de todos os complexos (Tabela 27).

Tabela 27: Dados experimentais de TGA obtidos para os ATP

<i>ATP</i>		
$\Delta T^{\circ}\text{C}$	% perda	Massa Exp.
20-176	7,7%	42,4
176-366	17,1%	94,2
366-561	6,0%	33,0
561-900	23,1%	127,3
Resíduo	46,1%	254,0 (P_3O_{10})

A decomposição dos complexos CuEnATP, CuSpmATP e CuSpdATP ocorre em quatro passos e o processo de decomposição do complexo CuTnATP ocorre em três passos (Tabela 28). Os cálculos baseados na perda de massa pelos complexos confirmam a estequiometria de uma poliamina e uma molécula de ATP por átomo de metal.

A análise termogravimétrica revela que o complexo CuSpmATP perde duas moléculas de HCl e uma molécula de água no intervalo entre 20°C e 201°C. A porcentagem teórica perdida referente a soma das massas das moléculas de HCl e da molécula de água é de 9,7% e está de acordo com a massa experimental apresentada 9,5%. Os resultados sugerem que o resíduo formado acima de 900°C apresenta dois íons cloreto. Os resultados da análise da curva de TGA mostram que, tal qual os dados de análise elementar indicam para o complexo CuSpmATP, dois dos átomos de nitrogênio da espermina permanecem protonados após a complexação e dois átomos de nitrogênio do ATP também são protonados e um cloreto está presente em todos os casos como contraíon.

Uma perda de 30,3% de massa ocorre no intervalo de temperatura entre 201°C e 332°C correspondendo, provavelmente, a perda simultânea de uma pequena parte da molécula de espermina (calculado 31,4%) e do grupo adenosina do ATP de uma só vez. Entre 332°C e 524°C, e entre 524°C e 900°C o complexo perde pequenas partes da molécula de espermina. Nestes dois passos a massa perdida corresponde a 7,9% (calculado 7,6%) e 9,6% (calculado 9,3%) respectivamente. Acima de 900°C a curva forma um platô e ocorre a formação de um resíduo estável correspondendo a 42,6% da massa total do complexo (calculado 41,6%). A espécie presente no resíduo que é sugerida é a porção trifosfato do ATP, o átomo de Cu(II) e dois íons cloreto.

Para o complexo CuSpdATP, os dados resultantes do TGA mostram que decomposição do composto ocorre de uma maneira um pouco diferente

do complexo CuSpmATP, uma vez que as porcentagens de massas perdidas são diferentes. Os resultados da análise elementar mostram, para o complexo CuSpdATP, que um nitrogênio da molécula de espermidina está protonado e dois nitrogênios da molécula de ATP também estão protonados após a formação do complexo. Da mesma forma que foi sugerido para o complexo CuSpmATP, o íon cloreto está presente como contraíon, nos dois casos. A primeira etapa da decomposição neste caso é a perda de uma molécula de água no intervalo de temperatura entre 20°C e 145°C. Este resultado mostrou novamente a presença de uma molécula de água de hidratação no complexo. A termogravimetria mostrou que as duas moléculas de HCl dos complexos saem no intervalo de temperatura de 145°C a 209°C. No próximo passo ocorre a perda da porção adenosina do ATP, que ocorre entre 209°C e 523°C, correspondendo a uma porcentagem de perda de massa de 29,8% (calculado 29,7%). A massa correspondendo a perda da molécula de espermidina presente no complexo, sem apresentar quebra em pedaços menores, correspondendo a 16,3% (calculado 17,2%) ocorre como um evento único: no intervalo entre 523°C e 900°C. As espécies propostas para todos os complexos estão na Tabela 28. O resíduo mostra a provável presença de um cloreto. Acima de 900°C a curva forma um platô com a formação de um resíduo estável correspondendo a 41,7% da massa total (calculado 42,1%). As espécies sugeridas como resíduo são: a porção trifosfato do ATP o átomo de Cu(II) e um cloreto.

No primeiro passo da decomposição dos complexos CuEnATP e CuTnATP os resultados da análise termogravimétrica mostram a perda de massa correspondente a uma molécula de água no intervalo de temperatura de 20°C e 143°C para ambos os complexos. Novamente a saída da molécula de água em baixas temperaturas indica que a molécula de água esta fora da esfera de coordenação dos complexos. Nos dois casos a proposta para a estrutura do complexo é de que os dois nitrogênios presentes nas moléculas das aminas estão coordenados ao íon cobre(II). A perda de 10,0% e 10,9% de massa, (calculado 10,1% e 10,0%, respectivamente) provavelmente correspondem a duas moléculas de HCl, ocorre entre 143°C e 201°C para o complexo CuEnATP e entre 143°C e 212°C para o complexo CuTnATP. Este resultado se mostra consistente com a protonação de somente dois nitrogênios da molécula do ATP. A espécie sugerida para a perda de 40,4% (calculado 44,2%) de massa para o complexo CuTnATP, que ocorre entre 212°C e 899°C corresponde a perda simultânea da porção adenosina da molécula de ATP e da molécula da amina.

Para o complexo CuEnATP a proposta é que somente a molécula de En e um grupo CH_2 são perdidos no intervalo entre 201°C e 281°C. O complexo perde o grupo adenosina entre 281°C e 900°C. A porcentagem teórica de massa

calculada (32,8%) está de acordo com o valor encontrado no experimento (33,4%). Acima de 899°C as curvas dos dois complexos formam um platô e formam, em ambos os casos, um resíduo estável correspondendo a 42,5% para o complexo CuEnATP (calculado 44,0%) e 46,3% para o complexo CuTnATP da massa total (calculado 43,5%). As espécies sugeridas para o resíduo, são, para ambos os compostos, a porção trifosfato da molécula de ATP e o íon Cu(II).

Estes resultados auxiliam na conclusão de que os primeiros cloretos que saem em baixa temperatura da molécula de todos os complexos é, provavelmente, o que está como contraíon dos nitrogênios protonados do ATP, uma vez que eles estão presentes na fragmentação de todos os complexos. Os cloretos que estão presentes nos resíduos dos complexos CuSpdATP e CuSpmATP correspondem ao contraíon dos nitrogênios das aminas que não complexaram ao íon cobre(II) e que permaneceram protonados. Estas observações ajudam na proposta da estrutura dos complexos, pois estes resultados sugerem que a triamina e a tetraamina se coordenam de forma bidentada ao íon cobre(II), pois como somente um cloreto está presente no resíduo do complexo CuSpdATP e dois cloretos estão presentes no resíduo do complexo CuSpmATP, pode-se concluir que os nitrogênios não complexados destas aminas permanecem protonados, e as duas outras aminas que não estão protonadas estão coordenadas ao metal. Este resultado mostra a similaridade de estrutura dos complexos, uma vez que os dois primeiros apresentam em sua estrutura as diaminas com os dois nitrogênios complexados e os outros dois complexos que apresentam uma triamina e uma tetraamina em sua estrutura que não apresentam todos os nitrogênios complexados. Outro indício de que estes cloretos são os contraíons das poliaminas protonadas é que a decomposição dos ligantes puros ocorre como um evento único, sem a saída dos cloretos separados das aminas, tal como ocorreu nos complexos, além do fato de que o número de cloretos que são apresentados como contraíons, estão de acordo com o número de nitrogênios que permanecem protonados após a formação dos complexos.

Os resultados da análise termogravimétrica dispostos na Tabela 28, mostram a faixa de temperatura em que as moléculas de água de hidratação e das moléculas de HCl de todos os complexos saem é praticamente a mesma para todos os complexos. Com este resultado pode-se concluir que todos os complexos apresentam duas moléculas de HCl equivalentes. A proposta é, portanto, que eles estão presentes na molécula do ATP.

Outra observação que pode ser feita na Tabela 28 é que, com excessão do complexo CuEnATP, em todos os outros três complexos, o grupamento adenosina do ATP, que segundo a estrutura proposta para os complexos não

Tabela 28: Proposta de fragmentação para os compostos ternários

$[Cu(En)(ATP)].H_2O.2HCl$			
$\Delta T^\circ C$	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-143	2,7%	19,8 (18,0)	H_2O
143-201	10,0%	76,1 (73,0)	2HCl
201-281	11,2%	80,5 (74,0)	En + CH_2
281-900	33,4%	240,0 (239,0)	adenosina
Resíduo	42,5%	305,5(317,5)	Trifosfato + Cu
$[Cu(Tn)(ATP)].H_2O.2HCl$			
20-143	2,3%	17,2 (18,0)	H_2O
143-212	10,9%	79,8 (73,0)	2HCl
212-899	40,4%	296,0 (313,0)	Adenosina + Tn
Resíduo	46,4%	339,6 (317,5)	Trifosfato + Cu
$[Cu(Spd)(ATP)].H_2O.3HCl$			
20-145	2,7%	22,7 (18,0)	H_2O
145-209	9,5%	80,3 (73,0)	2HCl
209-523	29,8%	250,6 (251,0)	Adenosina + CH_2
523-900	16,3%	136,9 (146,0)	Spd
Resíduo	41,7%	350,6 (353,0)	Trifosfato + Cu + Cl^-
$[Cu(Spm)(ATP)].H_2O.4HCl$			
20-201	9,5%	89,0 (91,0)	$H_2O + 2HCl$
201-332	30,3%	283,1 (295,0)	adenosina + $CH_2CH_2CH_2NH_2$
332-524	7,9%	73,7 (71,0)	$CH_2CH_2CH_2NH_2CH_2$
524-900	9,6%	90,2 (87,0)	$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2CH_2$
Resíduo	42,6%	398,4 (389,0)	Trifosfato + Cu + $2Cl^-$

está coordenado ao íon metálico, sai à temperaturas inferiores, ou junto com as aminas que se apresentam coordenadas ao íon Cu(II). Os resultados da termogravimetria sugerem que a complexação dos nitrogênios das aminas ao íon metálico aumenta a estabilidade das aminas com relação a termodecomposição.

No caso do complexo CuEnATP os resultados da termogravimetria indicam que o grupamento adenosina sai depois do ligante complexado etilenodiamino. Para entender este comportamento diferenciado da diamina En, no complexo CuEnATP, dois complexos binários foram sintetizados. Como pode ser observado na Tabela 29, os complexos apresentam perda da massa referente a saída da molécula de etilenodiamina coordenada em temperaturas mais baixas, desta forma pode-se concluir que apesar do comportamento diferenciado da decomposição do complexo ternário contendo esta amina, ela possivelmente encontra-se coordenada ao íon metálico.

Outra observação que pode ser feita é que os resultados indicam que a porção trifosfato permanece no resíduo de todos os complexos o que é um indicio da coordenação desta porção da molécula do ATP ao íon metálico.

Tabela 29: Proposta de fragmentação para os compostos binários de cobre(II) com etilenodiamina

$[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$			
Temperatura °C	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-85	2,79%	7,4 (9)	$1/2H_2O$
85-165	13,54%	35,80 (36,0)	$2H_2O$
165-308	37,14%	98,24 (94)	$SO_3 + CH_2$
308-899	17,49%	46,26 (46,0)	$NH_2 + CH_2NH_2$
Resíduo	29,03%	76,79 (79,5)	CuO
$[Cu(En)_2]SO_4$			
Temperatura °C	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-341	65,73%	183,72 (184,0)	$2En + SO_2$
341-900	4,36%	12,19 (16,0)	$1/2 O_2$
Resíduo	29,86%	83,3(79,5)	CuO

5.1.2.3

Infravermelho

O espectro na região do infravermelho dos ligantes foram usados para atribuição de bandas dos grupos característicos de cada molécula. O espectro dos complexos foram comparados com os espectros dos ligantes para atribuir os deslocamentos das bandas devido a complexação dos ligantes ao metal. A comparação entre as absorções das principais bandas do ATP livre e dos complexos ternários estão na Tabela 32. Para as atribuições feitas ao espectro na região do infravermelho dos complexos foram usadas, além da literatura já citada, as referências (85, 86), conforme os dados na Tabela 30 e as bandas dos ligantes livres foram atribuídas segundo a literatura (6, 87, 88, 89).

Tabela 30: Principais absorções no infravermelho das poliaminas (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	En	Tn	Put	Spd	Spm
NH_3^+	3000	3008	3012	3028	2996
CH_2	2887	2879	2941	2950	2961
N-H	1511	1480	1592	1594	1593
C-N	1084	1190	1114	1156	1162

Quando a molécula do ATP está livre da coordenação a qualquer tipo de metal, uma forte rede de interações é formada através de ligações de hidrogênio intermolecular, o que causa um alargamento das bandas. Esta rede de interações na presença de um íon metálico é rearranjada. Este rearranjo pode ser visto no espectro de infravermelho devido aos pequenos deslocamentos das absorções das ligações na região de $4000-1700\text{ cm}^{-1}$ (87).

Na região de $1713-1690\text{ cm}^{-1}$ do espectro, o sal $Na_2H_2ATP.2H_2O$ absorve devido a vibração de deformação atribuída ao grupamento NH_3^+

Tabela 31: Principais absorções no infravermelho do ATP (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	ATP
N-H	3365, 3156
C-N(N1)	1605
C-N(N3)	1548
C-N(N7)	1496
$\nu_{ass}PO(\alpha e \beta)$	1256
$\nu_s PO(\gamma)$	968
P-O-C	1044

(86). Estas vibrações são observadas não somente no sal do ligante livre mas também nos espectros de todos os complexos ternários, indicando que o estado protonado do grupamento NH_3^+ do ligante se mantém após a complexação. Esta observação está de acordo com os dados até agora discutidos, para todos os complexos, que indicam que estes foram obtidos na forma de cloridrato, com os nitrogênio dos ATP protonados.

Tabela 32: Principais absorções no infravermelho (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	ATP	CuEnATP	CuTnATP	CuSpdATP	CuSpmATP
NH_2	3365	3193	3194	3190	3211
NH_3^+	3156	3010	3015	3012	2991
N-H	1652		1653	1648	1658
C-N(N7)	1496	1504, 1487	1510, 1477	1507, 1478	1497, 1477
$\nu_{ass}PO\alpha e \beta$	1256	1249	1221	1217	1225
$\nu_s PO\gamma$	968	991	991	992	990
P-O-C	1044	1052	1087	1044	1060
Cu-N	—	417	426	429	423
Cu-O	—	350	351	351	351

As duas absorções na região de 1506 e 1479 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações do anel purínico do ligante livre. Estas vibrações não mostram deslocamentos consideráveis ou algum tipo de desdobramento quando compara-se o espectro dos ligantes livres com os complexos obtidos, o que elimina a possibilidade da coordenação do nitrogênio N(7) do ATP ao íon metálico (87).

A absorção presente em 968 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do grupamento $\gamma - PO_4$ no ATP livre (88, 86), o deslocamento deste grupamento para uma região de mais alta frequência, no caso para 990 cm^{-1} , e a redução na intensidade desta banda pode indicar que ocorreu a complexação deste grupamento ao íon metálico ou que este grupamento encontra-se desprotonado (88). O espectro de todos os complexos apresenta um deslocamento de cerca de 15 cm^{-1} desta banda para uma região de alta frequência, além da intensidade desta banda ter diminuído consideravelmente. Entretanto, possivelmente, a

presença do metal do fosfato vizinho, ou a desprotonação faz com que o sistema seja perturbado e a banda de absorção na região do infravermelho do fosfato γ nestes complexos encontra-se deslocada.

A análise das mudanças no estiramento assimétrico do espectro de infravermelho dos grupamentos $\alpha - PO_4$ e $\beta - PO_4$ dos complexos, quando comparados aos ligantes livres, indicam a participação do oxigênio destes grupamentos na coordenação ao íon metálico cobre (II). No ligante livre estes grupos apresentam uma banda intensa na região de 1256 cm^{-1} (88, 86) e depois de complexados, estes grupamentos apresentam um deslocamento para uma região de mais baixa frequência, e neste caso foi para 1220 cm^{-1} , com excessão do complexo CuEnATP conforme pode ser visto nas Figuras 5.8 até 5.11. Tanto no ligante livre quanto nos complexos formados, estas bandas não apresentam nenhum desdobramento, o que é um indicativo de que estes grupamentos apresentam o mesmo ambiente químico, mesmo com a presença do metal. Este resultado é um indício da complexação destes grupamentos simultaneamente ao íon metálico (31). No complexo CuEnATP, o deslocamento apresentado pelos fosfatos α e β é pequeno, o que não deixa claro se os dois fosfatos estão ou não coordenados. Os dados específicos para cada complexo estão na Tabela 32.

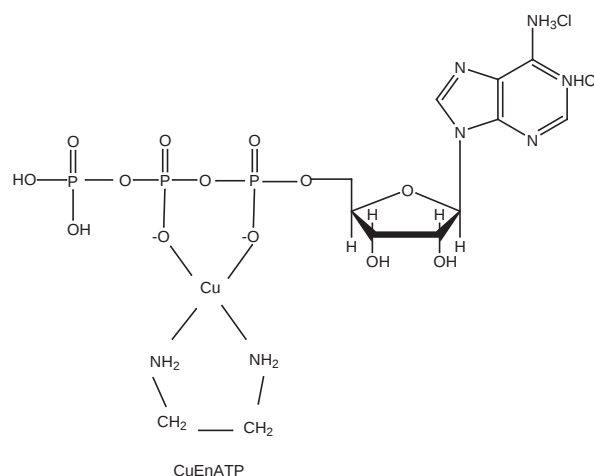
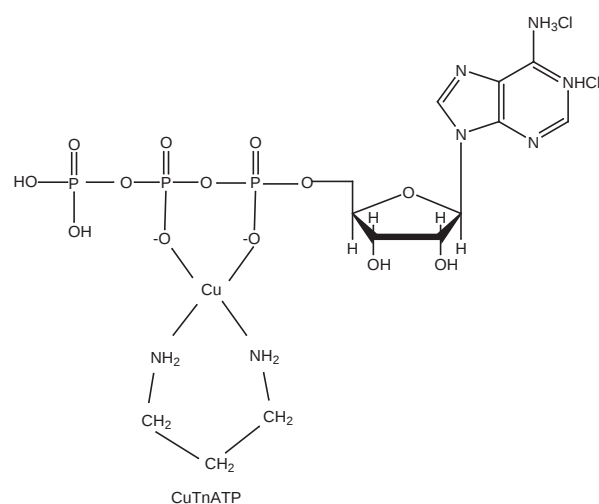
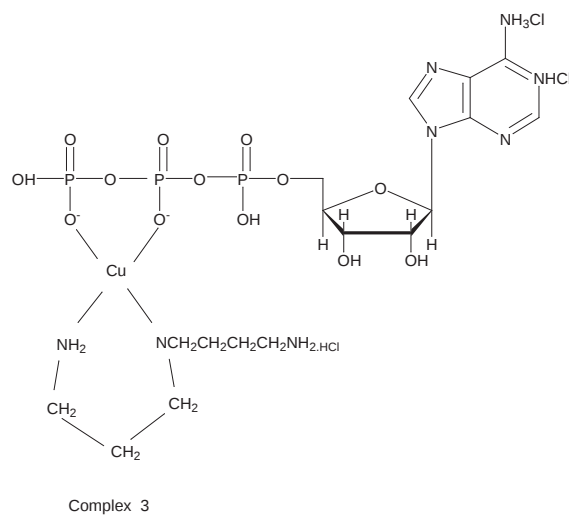
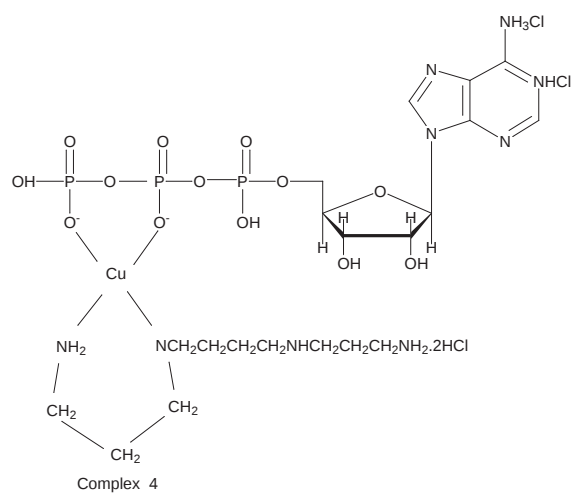


Figura 5.8: Estrutura do composto $[Cu(En)(ATP)]$

As aminas usadas na síntese dos complexos ternários de cobre (II) com ATP foram a etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, espermina ou espermidina. Todos os ligantes de partida foram usados na forma de cloridrato, o que significa que todos os nitrogênios destes ligantes estão protonados. O espectro vibracional dos ligantes livres mostram bandas características intensas e largas na região de 3000 cm^{-1} , referentes as aminas protonadas (86). Após a formação do complexo estas bandas deslocam-se para a região de 3200 cm^{-1} . Entretanto estas bandas são difíceis de serem visualizadas, uma vez que o ATP apresenta-

Figura 5.9: Estrutura do composto $[Cu(Tn)(ATP)]$ Figura 5.10: Estrutura do composto $[Cu(Spd)(ATP)]$ Figura 5.11: Estrutura do composto $[Cu(Spm)(ATP)]$

se protonado e apresenta bandas em 3000 cm^{-1} , além do fato das bandas desta região do espectro serem alargadas, devido à presença das moléculas de água de hidratação que absorvem em uma região próxima. No espectro de todos os complexos, na região de 3400 cm^{-1} , está presente a banda intensa referente a absorção da molécula de água.

A atribuição das bandas Cu-O e Cu-N não é uma tarefa fácil. A comparação das bandas encontradas nos complexos ternários na região de 417 cm^{-1} e 350 cm^{-1} com as atribuições de bandas de sistemas semelhantes (85) sugerem que estas bandas são das vibrações das ligações Cu-N e Cu-O respectivamente.

Os resultados obtidos com a análise do espectro de infravermelho dos complexos ternários confirmam a proposta de formação de quatro complexos com as poliaminas coordenadas de forma bidentada, ao íon cobre (II) e a molécula do ATP coordenada também de forma bidentada pelos oxigênios dos grupamentos fosfatos tal como os resultados de análise elementar e TGA indicaram. Estes resultados concordam com os resultados fornecidos com a ressonância paramagnética de elétrons.

5.1.2.4

Ressonância paramagnética de elétron

A simetria axial também está presente nos compostos ternários de cobre, uma vez que os valores de $A_{\parallel}$ e de $g_{\parallel}$ (Tabela 33) estão de acordo com os valores encontrados na literatura (79).

Para os complexos CuEnATP, CuSpdATP e CuSpmATP os valores dos parâmetros $A_{\parallel}$ e de $g_{\parallel}$ são idênticos. O complexo CuTnATP apresenta uma pequena variação no valor dos parâmetros paralelos. Este último apresenta o maior valor de $A_{\parallel}$ e o menor valores de $g_{\parallel}$, esta pequena variação desses valores indica que o complexo CuTnATP é o complexo mais fraco formado no estado sólido ($A_{\parallel} = 140 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ e $g_{\parallel} = 2.3750$). Os valores dos parâmetros encontrados estão de acordo com o valor de $\log KML(15.37 \pm 0.02)$ encontrado para o complexo CuTnATP em estudos realizados em solução (5). Os valores dos parâmetros de EPR encontrados para os complexos ternários mostram que o íon Cu(II) está complexado através de dois átomos de oxigênio do ATP e dois átomos de nitrogênio de cada amina uma vez que o valor de $A_{\parallel}$ e de $g_{\parallel}$ destes complexos é a média entre os valores dos parâmetros dos complexos de Cu(II) ligados a quatro átomos de oxigênio e dos valores dos parâmetros de complexos de cobre ligados a quatro átomos de nitrogênio (6, 30). As conclusões para todos os complexos é a mesma, uma vez que os valores dos parâmetros, apesar de diferentes, são muito próximos. Portanto para os complexos que apresentam

as aminas espermidina (triamina) e espermina (tetraamina), pode-se concluir que, em ambos os casos, as aminas usam apenas dois átomos de nitrogênio para se complexar ao íon metálico. Estas conclusões confirmam o que foi sugerido pelos resultados da análise termogravimétrica.

Tabela 33: Parâmetros de EPR para os compostos ternários

Composto	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$
CuEnATP	2,3650	150	2.0850	25
CuTnATP	2,3750	140	2.0900	25
CuSpdATP	2,3650	150	2.0850	25
CuSpmATP	2,3650	150	2.0850	25

5.1.3

Complexos binários de cobre com as poliaminas

5.1.3.1

Geral

Para obter informações sobre as propriedades do sistema envolvendo a interação das poliaminas ao íon cobre II foram sintetizados cinco complexos no presente trabalho. O complexo CuEn se apresenta na forma de cristais alaranjados, os complexos CuTn, CuPut e CuSpd se apresentam na forma de cristais de cor amarela e somente um dos complexos, o CuSpd se apresenta na forma de um pó amarelo (Figura 5.12).



Figura 5.12: Fotos dos complexos CuSpd (esquerda) na forma de pó e CuSpm (direita) na forma de cristal

A composição de todos os complexos obtidos, sugerida pelos resultados da análise elementar e absorção atômica (Tabela 34) mostram que em todos os complexos estão presentes a unidade $[CuCl_4]^{2-}$ e estão de acordo com a proposta 1:1 ligante:metal, mostrando um bom grau de pureza. A presença dos íons cloreto em todos os complexos foi confirmada através do ensaio clássico com $AgNO_3$, que imediatamente apresentou a formação do precipitado branco

de AgCl e a seguir os cloretos foram dosados conforme descrito na referência (70). A dosagem dos cloretos com $AgNO_3$ foi possível uma vez que em solução aquosa os cloretos coordenados ao cobre(II) são substituídos por moléculas de água, o que deixa os íons cloretos livres em solução e permitem a dosagem. Esta característica dos complexos será discutida a seguir na técnica de UV-Vis. O mesmo ocorre no caso dos complexos de cobalto(II) e cádmio(II).

Tabela 34: Análise elementar dos complexos tetraclorocupratos

Composto	CuEn	CuTn
F.M.	$C_2H_{10}N_2Cl_4Cu$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Cu$
C% T(E)	8,97 (8,91)	12,79 (13,63)
H% T(E)	3,73 (3,61)	4,26 (4,46)
N% T(E)	10,46 (10,37)	9,94 (9,83)
Cl% T(E)	53,08 (51,26)	50,44 (49,21)
Cu% T(E)	23,73 (21,36)	22,55 (20,98)

CuPut	CuSpd	CuSpm
$C_4H_{14}N_2Cl_4Cu$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Cu$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Cu$
16,24 (17,04)	21,59 (22,68)	24,87 (25,09)
4,73 (4,49)	5,65 (5,84)	6,21 (6,84)
9,47 (9,48)	10,78 (10,79)	11,60 (12,18)
48,05 (48,95)	45,65 (46,17)	44,14 (43,73)
21,49 (21,03)	16,32 (15,27)	13,16 (12,88)

O valor do ponto de fusão dos complexos, diferente do valor do ponto de fusão dos ligantes puros, também dá indícios da interação do ligante com o metal. O modo de coordenação dos cloretos, juntamente com a interação das poliaminas à espécie tetraclorocuprato foram determinados através de análise termogravimétrica, IV e UV-Vis e o complexo CuSpm foi obtido na forma de cristal e foi estudado por difração de raio X.

Tabela 35: Comparação entre os pontos de fusão das poliaminas e seus respectivos complexos de cobre

Ligantes	P.F.(°C)	Complexos	P.F.(°C)
En	300	CuEn	251
Tn	246	CuTn	240
Put	280	CuPut	250
Spd	257	CuSpd	207
Spm	310	CuSpm	222

5.1.3.2

Análise termogravimétrica dos complexos tetraclorocupratos

A decomposição de todos os complexos binários de cobre (II) do tipo $[CuCl_4]PA$ foi observada por termogravimetria. As curvas de TGA estão

mostradas no apêndice. Os cálculos realizados baseados na perda de massa apresentadas pelos complexos confirmaram a estequiometria proposta de 1:1 Cu:PA em todos os complexos. Em todos os complexos tetraclorocupratos a fragmentação da amina presente no complexo ocorre na mesma faixa de temperatura da fragmentação das aminas livres.

O processo de decomposição dos complexos CuEn, CuTn e CuSpd ocorre em três estágios sendo que o complexo CuSpd é o único dos cinco complexos que apresenta formação de um resíduo estável envolvendo o átomo de oxigênio. Os demais complexos apresentam formação de resíduo com a presença de cloretos, uma vez que o sal $CuCl_2$ se decompõe completamente em temperaturas acima de 900°C (90). Os complexos CuPut e CuSpm se decompõem em dois estágios.

Os resultados experimentais mostram que no caso dos complexos contendo as aminas espermina e espermidina, o nitrogênio secundário permanece protonado e apresenta um íon cloreto como contraíon. A análise termogravimétrica mostra que o complexo CuSpm perde duas moléculas de HCl no intervalo de temperatura entre 20°C e 270°C. A porcentagem teórica calculada é de 15,1% e está de acordo com o valor experimental encontrado de 14,7%. Uma perda de massa de 63,7% ocorre no intervalo de 270°C e 433°C correspondendo a perda simultânea de uma molécula de espermina e dois íons cloreto (calculado 64,7%). Acima de 433°C a curva apresenta um platô com a formação de um resíduo estável correspondendo a 21,5% da massa total (calculado 20,5%). O resíduo sugerido é CuCl.

Para o complexo CuSpd, os dados obtidos do TGA mostram que a decomposição apresenta-se de uma forma um pouco diferente do complexo CuSpm. A perda da massa referente a uma molécula de espermidina presente no complexo ocorre em três passos: entre 20°C e 226°C e entre 226°C e 311°C o complexo perde pequenos pedaços da molécula de espermidina sendo que a maior parte da massa referente a esta molécula é perdida entre 311°C e 468°C. As espécies propostas para todas as decomposições estão na Tabela 36. Acima de 468°C a curva atinge um platô com a formação de um resíduo estável correspondendo a 20% da massa total (calculado 20,4%). O resíduo sugerido é CuO. Apesar de não haver átomos de oxigênio na molécula, e da análise ser feita em atmosfera de nitrogênio, justifica-se a formação do óxido do metal uma vez que pode haver presença de moléculas de oxigênio no interior do aparelho durante a decomposição do complexo.

A decomposição dos complexos CuEn, CuTn e CuPut apresenta-se de forma parecida. Inicialmente os três complexos perdem partes da molécula do ligante. O complexo CuEn perde no intervalo de 20°C a 300°C e no intervalo de 300°C a 360°C a molécula de etilenodiamina dividida em duas partes iguais.

Tabela 36: Proposta de fragmentação para os compostos tetraclorocupratos

$[CuCl_4][En]$			
$\Delta T^\circ C$	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-300	11,7%	31,0 (31,0)	CH_2NH_3
300-360	11,2%	30,0 (31,0)	CH_2NH_3
360-426	41,4%	110,0 (106,5)	3 Cl
426-899	35,7%	95,5 (99,0)	CuCl(resíduo)
$[CuCl_4][Tn]$			
20-245	16,5%	46,5 (44,0)	$CH_2CH_2NH_2$
245-329	41,2%	115,9 (109,5)	CH_2NH_2 2HCl
329-395	14,6%	31,6 (35,5)	Cl^-
474-900	51,3%	87,3 (99)	$CuCl$ (resíduo)
$[CuCl_4][Put]$			
20-250	15,4%	45,6 (45,0)	$NH_3CH_2CH_2$
250-358	49,3%	145,6 (154,5)	$NH_3CH_2CH_2$ + 3Cl
358-900	35,3%	104,3 (99,0)	$CuCl_2$ (resíduo)
$[CuCl_4][Spd]$			
20-226	7,08%	27,0 (31,0)	CH_2NH_3
226-311	13,1%	51,0 (49,5)	CH_2 + HCl
311-468	59,7%	233,4 (245,0)	$NH_3(CH_2)_3NH_2(CH_2)_2$ + 4Cl
467-900	19,90%	77,6 (79,5)	CuO (resíduo)
$[CuCl_4][Spm]$			
20-270	14,7%	71,0 (73,0)	2HCl
270-433	63,7%	307,5 (310,5)	Spm.3HCl
433-900	21,5%	104,0 (99,0)	CuCl (resíduo)

As espécies propostas estão de acordo com a massa experimental apresentada pela decomposição da molécula que são de 11,7% (calculado 11,7%) e 11,2% (calculado 11,7%) respectivamente. No evento seguinte, no intervalo de 360°C a 426°C as espécies propostas estão de acordo com a perda de massa referente a três íons cloreto. Acima de 426°C ocorre a formação de um resíduo estável de CuCl com massa referente a 35,7% (calculado 37,0%).

O composto CuPut apresenta uma perda de massa de 15,4% (calculado 15,2%) no intervalo de 20°C a 250°C. Neste composto ocorre a fragmentação da molécula do ligante. A possível espécie que sai neste intervalo de temperatura é uma pequena parte da molécula de putrescina. A outra parte da molécula possivelmente sai a seguir, no intervalo entre 250°C e 358°C juntamente com três íons cloreto, uma vez que a perda de massa foi de 49,3% (calculado 52,3%). Mais uma vez, ocorre a formação de um resíduo estável, provavelmente formado pela espécie CuCl na temperatura acima de 358°C.

A fragmentação do complexo CuTn apresenta-se tal qual os dois complexos com as diaminas. Ele perde no intervalo de temperatura entre 20°C e 245°C massa referente, possivelmente, a um fragmento da molécula do li-

gante. A seguir, no intervalo de 245°C e 329°C ocorre a saída da molécula do restante de ligante de forma fragmentada e de duas moléculas de HCl. Entre 329°C e 395°C ocorre a saída de um íon cloreto. Acima de 395°C a curva forma um platô com uma massa residual de 31,1% correspondente, provavelmente, a espécie $CuCl$ (calculado 35,2%).

Uma análise dos resultados de TGA mostra que, com excessão do complexo CuSpm, em todos os complexos ocorre inicialmente a perda de massa referente a saída dos ligantes. Esta observação está de acordo com a proposta de estrutura dos complexos, em que os ligantes interagem com a espécie tetraclorocuprato, através de ligações de hidrogênio, que sendo mais fracas, tendem a serem rompidas em temperaturas mais baixas e por isso liberam o ligante, conforme pode ser visto nas Figuras 5.13 até 5.17. Uma outra observação que pode ser feita é que novamente com excessão do complexo CuSpm a proposta é que todos os complexos apresentam perda de massa referente a saída dos ligantes de forma fragmentada. Os resultados de difração de raios-X indicam que o complexos apresentam uma estrutura polimérica, com a políminas interagindo em ponte, com duas espécies $[CuCl_4]^{2-}$, o que justificaria a fragmentação do ligante durante a análise de TGA.

A coordenação dos cloretos, que estavam inicialmente como contraíons das aminas protonadas, ao íon metálico cobre(II) formando a espécie $[CuCl_4]^{2+}$ também é confirmada pela saída dos cloretos sempre em intervalos de temperatura superiores à saída dos ligantes.

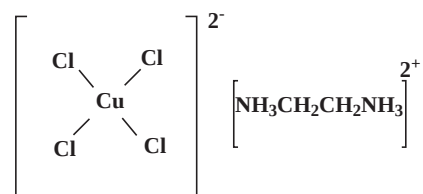


Figura 5.13: Estrutura do composto $[CuCl_4][En]$

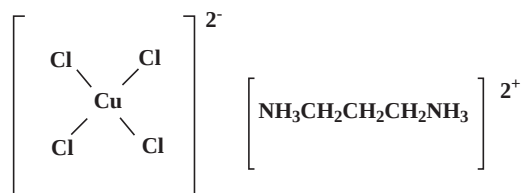
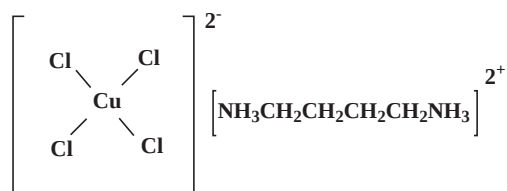
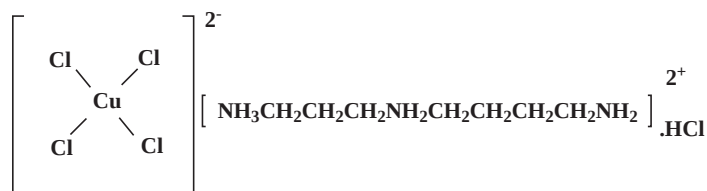
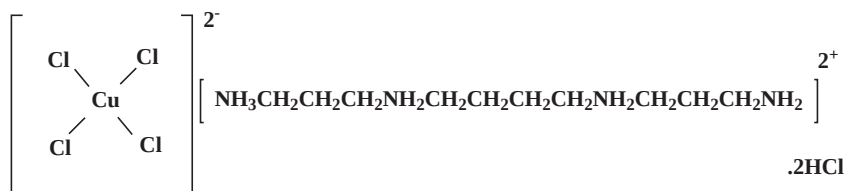


Figura 5.14: Estrutura do composto $[CuCl_4][Tn]$

No caso do complexo CuSpm, a proposta da saída inicial de duas espécies HCl é justificada pelo fato de que as duas aminas secundárias presentes na molécula do ligante estão na forma de cloridrato e no processo de decomposição

Figura 5.15: Estrutura do composto $[\text{CuCl}_4][\text{Put}]$ Figura 5.16: Estrutura do composto $[\text{CuCl}_4][\text{Spd}]$ Figura 5.17: Estrutura do composto $[\text{CuCl}_4][\text{Spm}]$

do complexo poderia ser a primeira espécie a ser perdida. A saída do ligante sem se fragmentar pode ser justificada pelo tamanho da molécula do ligante. Em caso de complexos tetraclorocupratos contendo ligantes muito grandes, a interação entre as espécies $[\text{CuCl}_4]^{2+}$ que formam uma rede do tipo $[\text{CuCl}_6]$, com uma coordenação $(4 + 2)$ na Figura 5.18 não é muito eficiente, o que pode ter facilitado a saída da molécula do ligante inteira, além de ser um comportamento que se repete nos demais complexos binários, conforme será discutido.

5.1.3.3

Infravermelho

Os resultados obtidos com a análise do espectro de infravermelho confirmam os resultados encontrados com a análise termogravimétrica para todos os complexos binários sintetizados entre as poliaminas e as espécies tetraclorometalatos, portanto propõe-se a complexação do cloreto presente na molécula do cloridrato da poliamina ao íon metálico, em todos os casos. Conforme dados encontrados na literatura, o grupo NH_2 presente em aminas alifáticas apresenta absorções referentes ao estiramento simétrico e assimétrico na região de $3330 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ (86). Em caso de sais de aminas alifáticas esta absorção é deslocada para uma frequência um pouco mais baixa, $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, devi-

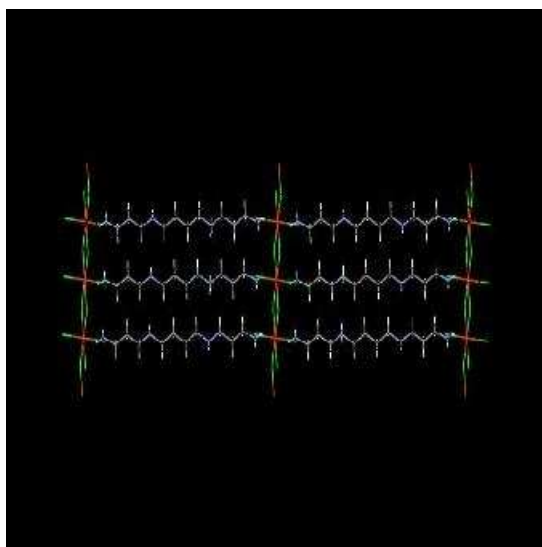


Figura 5.18: Rede cristalina do complexo $[CuCl_4][Spm]$ mostrando as espécies $[CuCl_4]$ com uma coordenação do tipo $4 + 2$

do a presença de ligações de hidrogênio do grupamento amino e do íon cloreto (86, 62).

A coordenação do íon cloreto ao íon metálico diminui a força da ligação de hidrogênio, pois o cloreto passa a doar densidade eletrônica ao íon metálico, e faz com que a vibração de $\nu N-H$ passe a absorver novamente em frequências mais altas. O deslocamento destas absorções estão presentes em todos os complexos binários sintetizados, indicando portanto, a formação da espécie tetraclorometalato.

O material de partida usado na sínteses dos complexos binários de cobre com as poliaminas foram os cloridratos de etilenodiamina, de 1,3 diaminopropano, de putrescina, de espermina e de espermidina. Em todos os casos os nitrogênios presentes nas aminas se encontram protonados. Após a formação dos complexos os resultados mostraram que os nitrogênios continuam protonados, e por esta razão não se espera, de forma geral, grandes mudanças no espectro dos complexos quando comparados ao espectros dos ligantes livres.

A posição das principais vibrações dos ligantes e dos complexos são comparadas na Tabela 37. As atribuições das absorções dos ligantes livres estão de acordo com os registros encontrados na literatura (53, 88, 89, 91), e a atribuição dos absorções dos complexos foram baseadas nos dados encontrados nas referências (85, 78, 86).

Tal como esperado, o espectro de infravermelho dos complexos não apresenta grandes mudanças nas absorções dos principais grupamentos, conforme pode ser visto na Figura 5.19, e que está de acordo com a nossa proposta para a estrutura dos complexos. Uma característica que foi observada no espectro

Tabela 37: Comparação das principais absorções no infravermelho das poliaminas e seus complexos binários ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$)

Absorções	NH_3^+	CH_2	N-H	C-N
CuEn/En	3033/3000	2942/2887	1575/1511	1068/1084
CuTn/Tn	3120/3008	2942/2879	1573/1480	1188 /1190
CuPut/Put	3101/3012	2930/2941	1586/1592	1085/1114
CuSpd/Spd	3123/3028	2942/2950	1580/1594	1144/1156
CuSpm/Spm	3114/2996	2942/2961	1579/1593	1157/1162

dos complexos é que as bandas na região de 3000 cm^{-1} se apresentam mais definidas.

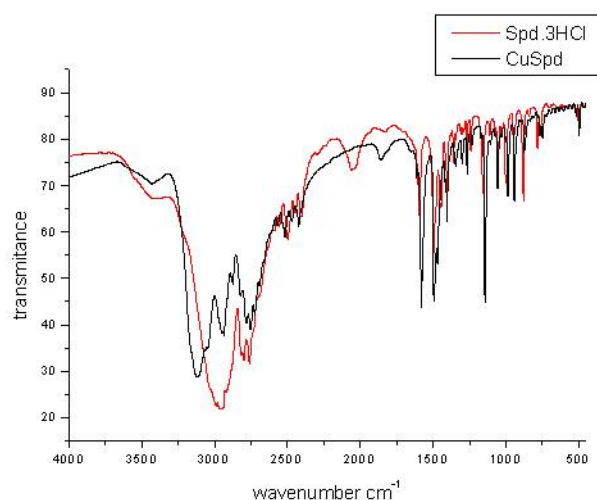


Figura 5.19: Espectros do ligante Spd e do complexo Cuspd

Na região de 2950 cm^{-1} do espectro dos complexos aparece uma banda referente as vibrações de estiramento C-H dos grupos metilênicos presentes nas moléculas das poliaminas. Esta banda nem sempre pode ser vista no espectro dos ligantes uma vez que ela pode estar empacotada na absorção larga e intensa das ligações N-H na região de 3000 cm^{-1} . Na região de 1580 cm^{-1} está presente uma banda de média intensidade, referente a vibração $\delta\text{N-H}$ (86) tanto no espectro dos complexos quanto no espectro dos ligantes livres.

As absorções que aparecem região de $2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas às bandas características de estiramento $\text{N} - \text{H}^+$ aparecem no espectro dos ligantes e também no espectro dos complexos e indicam que não houve desprotonação dos átomos de nitrogênio das poliaminas em todos os complexos sintetizados. Na região de $1200 - 1020\text{ cm}^{-1}$, os ligantes livres e os complexos apresentam, uma série de bandas que são referentes ao estiramento da ligação C-N.

Para complexos do tipo MX_4^{2-} de estrutura quadrática plana, são esperados três modos de vibração que são ativos no infravermelho, o modo de vibração ν_3 , ν_4 e ν_7 (78). Na região de baixa frequência foram encontradas várias bandas entre $350\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos complexos sintetizados neste trabalho, conforme pode ser visto na Tabela 38. O desdobramento das bandas sugere a diminuição da simetria do complexo (78). Uma comparação com outros espectros de estruturas $CuCl_4^{2-}$ com as estruturas propostas sugere que as bandas encontradas são referentes a vibração Cu-Cl (78, 26).

Tabela 38: Absorções no infravermelho da região de baixa frequência dos complexos binários do cobre (polietileno/ cm^{-1})

Absorções	Cu-Cl
CuEn	351, 324, 302, 279, 175, 152
CuTn	281, 179, 159
CuPut	294, 270, 159
CuSpd	291, 197, 177, 153, 141
CuSpm	333, 303, 291, 279, 171, 153, 124

Todos os resultados apresentados pela espectroscopia de infravermelho confirmam os dados já discutidos pelas demais técnicas de caracterização e estão de acordo com a proposta de coordenação do cloreto ao íon cobre (II), formando a espécie tetraclorocuprato negativa e interagindo com a poliaminas catiônicas via ligações de hidrogênio.

5.1.3.4 Ultravioleta-Visível

O espectro eletrônico dos cinco complexos de cobre foi medido em solução aquosa e se mostraram praticamente idênticos. As soluções de concentração 10^{-3} mol/L , contendo os complexos binários de cobre, apresentaram o pH de 4,2, 4,9, 4,3, 5,4 e 5,6 para os complexos CuEn, CuTn, CuPut, CuSpd e CuSpm respectivamente. As bandas de absorção aparecem em mais ou menos em 784nm para os complexos e apresentam o valor de $\epsilon(\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$, de cerca de 10, com pequenas variações entre os complexos, conforme apresentado na Tabela 39. A absorção corresponde a uma transição d-d ($^2T_{2g} \leftarrow ^2E_g$) dos orbitais d_{xy} , d_{z^2} e do par d_{xz} e d_{yz} para o orbital antiligante $d_{x^2 - y^2}$ semi preenchido do íon cobre (II) (92).

O máximo de absorção observado para os complexos está de acordo com o valor de 791nm e $\epsilon = 12(\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ medido para uma solução aquosa do sal de partida $CuCl_2$. Este resultado indica que a geometria dos complexos obtidos no estado sólido, com a unidade $[CuCl_4]^{2-}$ mostrada pelos resultados experimentais, não é retida em solução aquosa, uma vez que o máximo de

Tabela 39: Absorções no UV-Vis dos compostos tetraclorocupratos (10^{-3} mol/L, Solvente: H_2O)

Compostos	$\lambda(nm)$	$\epsilon(mol^{-1}.cm^{-1})$
CuEn	784	12
CuTn	784	13
CuPut	777	9
CuSpd	784	12
CuSpm	782	9

absorção do espectro do complexo é o mesmo do sal de partida além da similaridade do espectro de uma maneira geral, como pode ser visto na Figura 5.20.

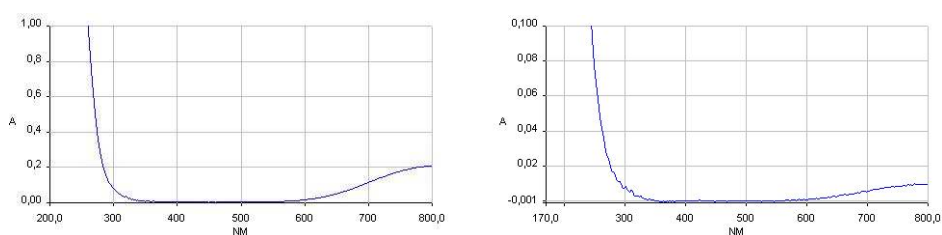


Figura 5.20: Espectro UV-Visível do complexo de cobre(II) com putrescina e do sal $CuCl_2$ em água. ($CuCl_2$ -esquerda e CuPut - direita)

No pH em que foram realizadas as análises, os ligantes apresentam-se protonados e conforme esperado eles não se coordenam ao íon Cobre (II). Portanto nos espectro das amostras, as bandas d-d correspondem ao espectro dos aquacomplexos do íon Cu(II) (92).

5.1.3.5

Difração de Raio-X

Os dados da cristalografia de raio X e as condições experimentais estão descritos na Tabela 40. Na Tabela estão descritos os ângulos e as distâncias de ligação do composto CuSpm.

A Figura 5.21 representa a estrutura molecular do complexo CuSpm formado pelo ânion $[CuCl_4]^{2-}$ e pelos cátions da molécula de espermina na forma de dihidrocloridrato ($[H_2Spm]^{2+}.2HCl$), que apresenta seus quatro grupamentos amino protonados. A unidade assimétrica do cristal mostrada na Figura 5.21 apresenta apenas uma parte da estrutura do complexo CuSpm. A molécula do ânion completa é gerada pelo centro de inversão cristalográfico ($'$) = $-x,-y,-z$, sobre o qual o átomo de cobre está situado e a molécula completa do cátion é gerada da mesma forma, por outro centro de inversão localizado entre os átomos C5 e C5'', com a simetria ($''$) = $-x+1,-y,-z+1$.

Tabela 40: Dados do cristal CuSpm (refinamento da estrutura)

Temperatura	293(2)K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$2P_{1/C}$
Dimensão da Célula Unitária	a= 20.4196(12)Å
	b=7.3330(5)Å
	c=7.1521(4)Å
	$\beta=92.025(4)^\circ$
volume	1070.26(11)Å ³
Z, Densidade Calculada	2, 1.498mg/mm ³
Coefficiente de Absorção	1768mm ⁻¹
F(000)	498
Tamanho do cristal	0,33 x 0,12 x 0,1 mm ³
Faixa de θ para coleta de dados	1.00° até 30.74°
Índices limitantes	-28 $\rightarrow h \rightarrow$ 29
	-10 $\rightarrow k \rightarrow$ 10
	-10 $\rightarrow l \rightarrow$ 10
Reflecções Coletadas/ Unique	23454/3315 [$R_{int} = 0,0461$]
$\theta = 30.74$ (total)	98,9%
Correção da Absorção	Multi-Scan
Transmissão	Max. (1), Min. (0.671681)
dados/restrições/parâmetros	3315/0/101
Goodness-of-fit de F^2	1.219
Índice R final [$l > 2\sigma(l)$]	$R_l = 0,0538, wR_2 = 0,1663$
Índice R (todos os dados)	$R_l = 0,0702, wR_2 = 0,1864$
Diferença entre pico/buraco	1,389 e -2,097 e.Å ⁻³

Tabela 41: Ângulos e tamanhos das ligações do cristal CuSpm (Operações de Simetria usadas para gerar átomos equivalentes : (') = -x,-y,-z; (") = -x,y-1/2,-z+1/2; ("") = -x+1,-y,-z+1)

Tamanho da ligação	Ângulo da ligação
Cu-Cl(1) = 2.2759(9)	Cl(1)-Cu-Cl(2) = 89.85(4)
Cu-Cl(2) = 2.319(1)	Cl(1)-Cu-Cl(1)' = 180.00(6)
Cu-Cl(1)" = 2.881(1)	Cl(1)-Cu-Cl(2)' = 90.15(4)
N(2)-C(4) = 1.465(5)	N(1)-C(1)-C(2) = 112.9(4)
N(2)-C(3) = 1.483(4)	N(2)-C(3)-C(2) = 112.9(3)
N(1)-C(1) = 1.477(6)	N(2)-C(4)-C(5) = 111.9(4)
C(2)-C(1) = 1.500(6)	C(1)-C(2)-C(3) = 108.5(4)
C(2)-C(3) = 1.508(6)	C(4)-N(2)-C(3) = 113.8(3)
C(4)-C(5) = 1.519(7)	C(4)-C(5)-C(5)"" = 110.9(6)
C(5)-C(5)"" = 1.516(10)	N2-H2d...Cl3 = 167.75(5)
N2...Cl3 = 3.1183(14)	

O átomo de cobre apresenta uma geometria de coordenação quadrática plana formada pelos átomos Cl1, Cl2, Cl1', Cl2' mostrado na Figura 5.21.



Figura 5.21: Estrutura molecular do complexo CuSpm

Adicionalmente, existem interações fortes na vizinhanças dos ânions $[CuCl_4]^{2-}$ através dos átomos Cl1'' e Cl1 ($()'' = -x, y-1/2, -z+1/2$; $() = -x, y-1/2, -z+1/2$). A geometria de coordenação resultante ao redor do centro metálico pode ser comparada a um poliedro octaédrico tetragonalmente distorcido. Os octaédros são conectados pelos seus vértices, através dos quatro átomos de cloro que se apresentam no mesmo plano, criando uma rede tridimensional como mostrado na figura 5.22.

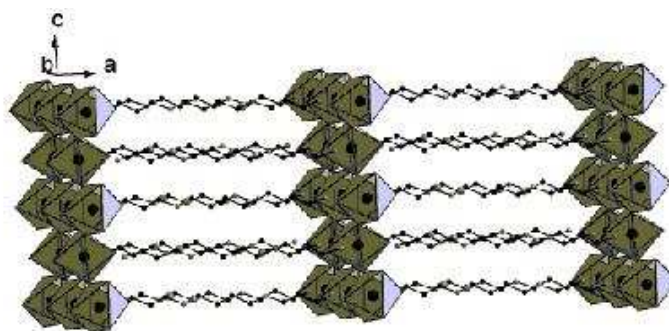


Figura 5.22: Vista do complexo CuSpm segundo o eixo cristalográfico "b"

Os átomos Cl2 e Cl2' não participam da formação da rede cristalina. Os octaédros formam uma rede bidimensional alternando cavidades octaédricas distorcidas. Os cátions de espermatozoidal estão localizados paralelos ao eixo cristalográfico axial a, entre as cavidades octaédricas e na parte central, as moléculas de espermatozoidal são unidas aos íons cloretos através de interações com o grupo NH_3^+ , como mostrado na Figura 5.23. Nas duas extremidades os grupos NH_3^+ interagem com os íons negativamente carregados $[CuCl_4]^{2-}$.

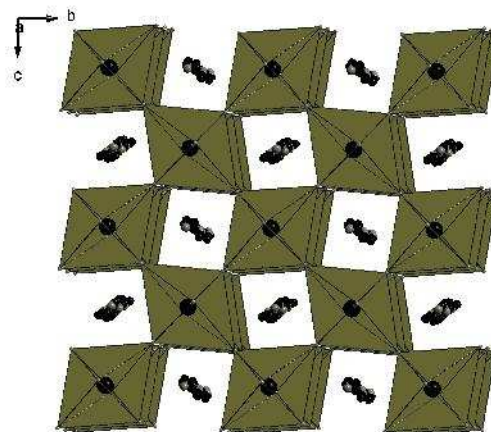


Figura 5.23: Vista do complexo CuSpm segundo o eixo cristalográfico “a”

5.2

Complexos de cobalto

5.2.1

Complexos binários de cobalto com as poliaminas

5.2.1.1

Geral

Para obter informações sobre as propriedades de complexos de cobalto(II) com as poliaminas através de interações, cinco complexos foram sintetizados e estudados no estado sólido. A composição dos compostos foi confirmada por análise elementar (Tabela ??) e está de acordo com a proposta de espécies $[CoCl_4]^{2-}$ para os complexos CoEn, CoTn, (que foram obtidos tanto na forma de cristal como na forma de pó) CoSpd e CoSpm que foram obtidos na forma de um pó azul, Figura 5.24, todos com a estequiometria 1:1 ligante:metal, com um bom grau de pureza. Os resultados da análise elementar indicam também que os complexos CoEn e CoTn se apresentam hidratados.

No caso do complexo CoPut, que foi obtido na forma de cristal, os dados revelam a presença de uma unidade neutra $[Co(H_2O)_4(Cl)_2]$. A presença dos íons cloreto foi confirmada e dosada, conforme descrito anteriormente para os complexos binários de cobre.

O valor do ponto de fusão dos complexos, diferente do valor do ponto de fusão dos ligantes puros, também dá indícios da interação do ligante com o metal, conforme Tabela 43. O modo de coordenação dos cloretos e das moléculas de água foi determinado com base nos resultados obtidos com a espectroscopia de IV, UV-Vis e análise termogravimétrica, para todos os

Tabela 42: Análise elementar dos complexos tetraclorocobaltato

Composto	CoEn	CoTn
F.M.	$C_2H_{10}N_2Cl_4Co$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Co$
C% T(E)	9,12 (9,05)	12,99 (12,31)
H% T(E)	3,80 (4,13)	4,33 (4,21)
N% T(E)	10,64 (9,30)	10,11 (9,80)
Cl% T(E)	53,99 (52,46)	51,26 (51,98)
Cu% T(E)	22,43 (23,06)	21,30 (21,98)

CoPut	CoSpd	CoSpm
$C_4H_{22}N_2Cl_2O_4Co$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Co$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Co$
13,18 (14,88)	21,84 (22,48)	25,10 (26,36)
6,06 (6,04)	5,72 (5,02)	6,27 (6,18)
7,69 (7,65)	10,92 (10,40)	11,71 (11,78)
39,11 (38,23)	46,16 (45,21)	44,56 (43,16)
16,25 (16,32)	15,30 (15,34)	12,02 (12,34)



Figura 5.24: Fotos dos complexos CoTn na forma de pó e na forma de cristal

compostos. No caso do complexo CoPut, os dados cristalográficos mostraram a estrutura do complexo apresenta neutralidade de cargas.

Tabela 43: Comparação entre os pontos de fusão das poliaminas e seus respectivos dos complexos de cobalto

Ligantes	P.F.(°C)	Complexos	P.F.(°C)
En	300	CoEn	245
Tn	246	CoTn	296
Put	280	CoPut	278
Spd	257	CoSpd	184
Spm	310	CoSpm	215

5.2.1.2

Análise termogravimétrica dos complexos tetraclorocobaltato

A decomposição dos complexos dos cinco complexos de cobalto (II) foi observada por análise termogravimétrica. As curvas de TGA estão registradas no apêndice.

A curva de TG mostrou para os complexos CoSpd e CoSpm, respectivamente, três e quatro perdas de massa. Tal como mostrado na Tabela 44. A primeira perda de massa corresponde, para os dois complexos, à massa de uma molécula do ligante inteira, na forma de cloridrato, o que é atribuído a decomposição térmica do complexo. Conforme é sugerido para os complexos CoSpd e CoSpm dois nitrogênios secundários da molécula de espermina e um nitrogênio secundário da molécula de espermidina estão protonados, e um íon cloreto se apresenta como contra-íon em cada caso, o que está de acordo com a saída do ligante na forma de cloridrato, e na mesma faixa de temperatura de decomposição do ligante livre. Os próximos passos apresentam, para ambos os casos, provavelmente, a sublimação do metal. Esta sequência de eventos, perda da molécula do ligante seguida da sublimação do cloreto do metal é bastante comum, na análise termogravimétrica deste tipo de composto (56). A curva de TGA mostra que não ocorre formação de resíduos nos dois casos.

Tabela 44: Proposta de fragmentação para os compostos tetraclorocobaltato

$[CoCl_4][En]$			
$\Delta T^\circ C$	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-160	7,1%	18,0 (18,0)	H_2O
160-407	56,3%	148,0 (146,0)	4 HCl
407-899	16,0%	42,0 (43,0)	$CH_2CH_2NH_2$
Resíduo	36,5%	96,0 (89,0)	CoON
$[CoCl_4][Tn]$			
20-160	3,3%	9,0 (9,0)	$1/2 H_2O$
160-428	49,3%	136,0 (142,0)	4Cl
428-900	24,8%	69,0 (76,0)	Tn
Resíduo	22,6%	62,0 (59,0)	Co
$[Co(Cl_2)(H_2O)_4][Put]$			
20-260	5,5%	19,9 (18,0)	H_2O
260-373	49,1%	178,0 (179,0)	$H_2O + Put.2HCl$
373-601	22,2%	80,5 (80,0)	$2Cl + 1/2 H_2O$
601-900	3,3%	11,9 (11,0)	$2H + 1/2 H_2O$
Resíduo	23,0%	83,0 (75,0)	CoO
$[CoCl_4][Spd]$			
20-418	64,4%	248,0 (254,5)	Spd.3HCl
418-619	15,9%	61,1 (59,0)	Co
619-900	19,6%	75,0 (71,0)	$2Cl$
$[CoCl_4][Spm]$			
20-360	59,7%	285,3 (277,0)	Spm.3HCl
360-448	13,7%	65,4 (71,0)	$2Cl$
448-624	7,3%	34,9 (35,5)	Cl
624-900	19,3%	92,2 (94,5)	CoCl

Para o complexo CoPut a curva termogravimétrica mostra que a decom-

posição do complexo acontece de uma forma diferente dos outros complexos de cobalto, uma vez que a estrutura do complexo CoPut é diferente de todos os demais complexos de cobalto e dos complexos de outros metais, já que todos foram obtidos na forma de tetraclorometalato, e o complexo CoPut não.

O complexo Coput decompõe em quatro passos. Os cálculos realizados em função do percentual de massa perdida confirmam a estequiometria de uma molécula do ligante putrescina e quatro moléculas de água no complexo. A análise termogravimétrica mostra que o complexo perde uma molécula de água no intervalo de temperatura entre 20°C e 260°C. A porcentagem de perda mostrada pelo complexo (5,0%) está de acordo com o valor teórico calculado (5,5%). Esta molécula de água é provavelmente uma das moléculas de água coordenadas ao átomo de cobre, pois a decomposição ocorre numa temperatura acima da temperatura de saída de água de hidratação, além do fato dos resultados da difração de raio X e dos resultados da análise elementar não mostrarem nenhuma molécula de água de hidratação na estrutura do complexo.

Uma perda de massa de 49,1% (calculado 49,3%) ocorre como um único evento, no intervalo de temperatura de 260°C e 373°C, o que provavelmente corresponde a saída de uma molécula de água e da molécula de putrescina inteira e na forma de cloridrato, o que está de acordo com a estrutura proposta, pois segundo os dados da difração de raio X, a molécula de putrescina, neutra, interage com a espécie, também neutra $[Co(H_2O)_4Cl_2]$, além do fato da molécula de putrescina se fragmentar do complexo na mesma faixa de temperatura da amina livre. As espécies propostas referentes a perda de massa nos intervalos de 373°C e 601°C e entre 601°C e 900°C, provavelmente relativas aos cloretos coordenados e as moléculas de água restante. O resíduo formado acima de 900°C corresponde à uma massa de 23,0% da massa total (calculado 21,0%). A espécie sugerida é o CoO.

Os complexos CoEn e CoTn apresentam um comportamento parecido entre si, porém diferentes dos complexos CoSpd e CoSpm. Eles se decompõem em quatro eventos e em intervalos de temperatura bastante próximos. Os resultados da termogravimetria mostraram que os complexos se apresentam hidratados, pois no intervalo de temperatura entre 20°C e 160°C ambos perderam massa referente a molécula de água de hidratação, conforme sugerido anteriormente pela análise elementar. No evento seguinte a massa experimental perdida está de acordo com a massa teórica calculada, referente, possivelmente, aos quatro cloretos coordenados ao metal.

No intervalo de 407°C a 899°C para o complexo CoEn e no intervalo de 428°C a 900°C para o complexo CoTn ocorreu a perda de massa de 16% e 24,8% respectivamente, possivelmente referente a saída dos ligantes. Nos dois

casos a fragmentação do ligante ocorre em uma faixa de temperatura acima da faixa de temperatura de decomposição do ligante livre. Este comportamento sugere que a formação do complexo aumentou a estabilidade das moléculas das aminas. Nos dois casos houve a formação de resíduo. As espécies sugeridas e as massas perdidas estão na Tabela 44.

5.2.1.3

Infravermelho

O espectro de infravermelho para os complexos binários de cobalto com os cloridratos das poliaminas, são similares quando comparados ao espectro dos ligantes puros, tal como ocorreu para os complexos binários de cobre. A posição das absorções dos ligantes e dos complexos são comparados na Tabela 45. As bandas dos ligantes livres e dos complexos estão de acordo com os dados encontrados na literatura (62, 88, 89, 85, 86, 78).

Tabela 45: Comparação das principais absorções no infravermelho das poliaminas e seus complexos binários ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$)

Absorções	NH_3^+	CH_2	N-H	C-N	νOH
CoEn/En	3197/3000	2924/2887	1626/1511	1034/1084	3391/-
CoTn/Tn	3193/3008	2942/2879	1625/1480	1103 /1190	3415/-
CoPut/Put	3086/3012	2942/2941	1620/1592	1112/1114	3403/-
CoSpd/Spd	3197/3028	2955/2950	1600/1594	1069/1156	3415/-
CoSpm/Spm	3192/2996	2955/2961	1600/1593	1157/1162	3415/-

A similaridade destes complexos com os complexos de cobre faz com que a discussão possa ser feita de forma parecida. Todas as aminas usadas como material de partida para síntese do complexos de cobalto estão protonadas. De acordo com a proposta estrutural para os complexos obtidos elas se mantêm protonadas após a formação dos complexos o que justifica a ausência de grandes mudanças nos espectros.

No espectro de infravermelho nosso interesse se concentra novamente no deslocamento dos estiramentos e da deformação da ligação N-H para uma região de mais alta frequência. Quando o íon cloreto presente no cloridrato da poliamina se complexa ao íon metálico ocorre um enfraquecimento da ligação de hidrogênio entre o cloreto e o hidrogênio do grupo NH_3 da poliamina. Este enfraquecimento pode ser visto devido ao deslocamento da vibração do estiramento NH_3^+ para frequências mais altas, como pode ser visto na Tabela 45. Na região próxima de 3403 cm^{-1} aparece a banda larga característica de νOH devido as moléculas de água de hidratação que os complexos CoEn e CoTn apresentaram nas outras análises. Os complexos CoSpd e CoSpm

não apresentaram hidratação nas outras análises, entretanto são bastante higroscópicos e podem ter absorvido água do ambiente neste caso.

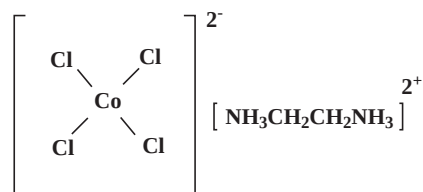


Figura 5.25: Estrutura do composto $[\text{CoCl}_4][\text{En}]$

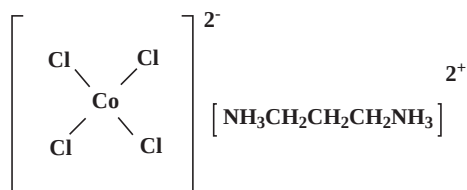


Figura 5.26: Estrutura do composto $[\text{CoCl}_4][\text{Tn}]$

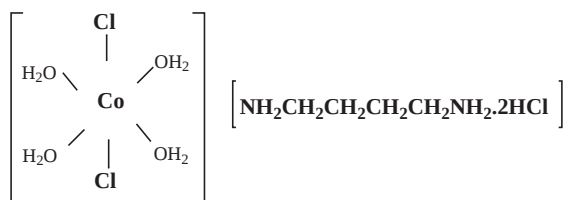


Figura 5.27: Estrutura do composto $[\text{Co}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Put} \cdot 2\text{HCl}]$

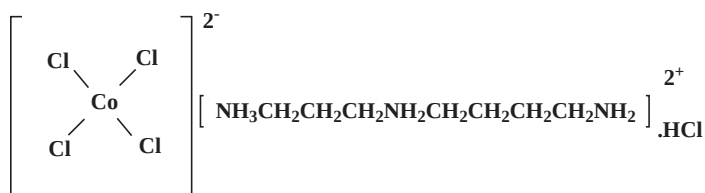


Figura 5.28: Estrutura do composto $[\text{CoCl}_4][\text{Spd} \cdot \text{HCl}]$

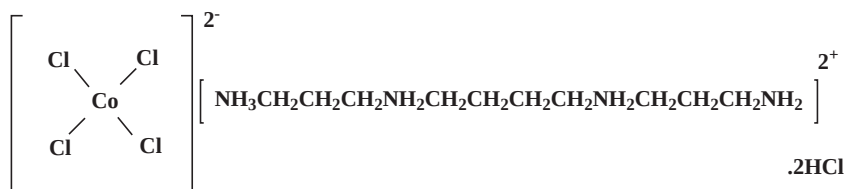


Figura 5.29: Estrutura do composto $[\text{CoCl}_4][\text{Spm} \cdot 2\text{HCl}]$

A estrutura do cristal CoPut apresenta-se de forma diferente dos demais complexos, como pode ser visto na Figura 5.39. Não houve a formação da

espécie tetraclorocobaltato, e sim da espécie neutra $[Co(H_2O)_4Cl_2]$. Como não há coordenação do íon cloreto ao cobalto (II), não ocorre o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as aminas e os cloretos e por isso as absorções na região de 3000 cm^{-1} não apresentam mudanças bruscas como pode ser visto na Figura 5.30 e na Tabela 45.

Em 1600 cm^{-1} encontra-se uma banda de média intensidade associada a vibração de N-H para todos os complexos. Ela apresenta-se alargada devido a presença de água de hidratação nos complexos, uma vez que a banda de δHOH aparece na região de 1630 a 1600 cm^{-1} . Na região de 2950 cm^{-1} está a banda pouco intensa referente aos estiramentos C-H dos grupos metilênicos presentes nas poliaminas e que apresentam também no espectro dos complexos (86).

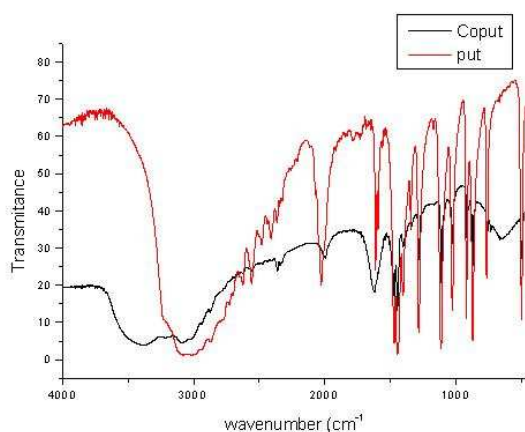


Figura 5.30: Espectros do ligante Put e do complexo CoPut

Novamente, tal como ocorreu no espectro de infravermelho dos complexos de cobre, absorções que aparecem na região de $2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, e que são atribuídas as bandas características do estiramento $N-H^+$, aparecem no espectro dos ligantes e também no espectro dos complexos e mais uma vez indicam que não houve desprotonação dos átomos de nitrogênio das poliaminas em todos os complexos sintetizados. Na região de 1200 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} , os ligantes livres e os complexos apresentam, uma série de bandas que são referentes ao estiramento da ligação C-N.

As duas vibrações para Co-Cl que são ativas no infravermelho para complexos que apresentam a espécie $[CoCl_4]^{2-}$ tetraédrica podem ser vistas na região de 310 cm^{-1} e 140 cm^{-1} (78) para os complexos CoEn, CoTn, CoSpd e CoSpm. O desdobramento destas banda em duas ou três bandas indicam uma distorção da geometria tetraédrica uma vez que com a distorção há uma diminuição na simetria (26). O espectro de cada complexo apresenta mais de

uma banda na região de baixa frequência do espectro, conforme mostrado na Tabela 46.

Tabela 46: Absorções no infravermelho da região de baixa frequência dos complexos binários do cobalto (polietileno/ cm^{-1})

Absorções	Co-Cl	Co-O
CoEn	320, 291, 279, 134	—
CoTn	318, 306, 151	—
CoPut	306, 144	501, 493
CoSpd	314, 296, 281, 176, 152	—
CoSpm	312, 281, 150, 139	—

Dados da literatura (78) indicam que a vibração $Co - O$ devido a coordenação da água ao íon cobalto (II), tal como no presente no complexo CoPut aparece em 502 cm^{-1} e a vibração referente a $Co - Cl$ pode ser encontrada em 302 cm^{-1} e 141 cm^{-1} . No espectro do complexo CoPut a banda $Co - O$ aparece como uma banda dupla em 501 cm^{-1} e 493 cm^{-1} e as bandas de $Co - Cl$ aparecem em 304 cm^{-1} e 145 cm^{-1} .

Mais uma vez os resultados obtidos com a análise dos espectros de infravermelho auxiliaram na caracterização das estruturas dos complexos de cobalto e confirmaram os dados discutidos anteriormente.

5.2.1.4

Ultravioleta-Visível

Os espectros de UV-Visível, em solução aquosa de concentração (10^{-3} mol/L), contendo os complexos de cobalto (II) apresentaram-se praticamente idênticos.

Tabela 47: Absorções no UV-Vis dos compostos tetraclorocobaltato (10^{-3} mol/L, Solvente: H_2O)

Compostos	$\lambda(nm)$	ϵ	pH
CoEn	516	6	4,4
CoTn	508	5	5,6
CoPut	515	5	5,4
CoSpd	510	5	5,6
CoSpm	508	5	6,0

Tal como nos complexos de cobre(II), o pH das soluções dos complexos de cobalto (II) que foram usadas para fazer o espectro de UV-Visível, não são altos o suficientes para desprotonar as poliaminas 47. Portanto, conforme a proposta para as estruturas dos complexos, as poliaminas se encontram protonadas e não se apresentam complexadas ao íon metálico que esta na forma de seu aquocomposto.

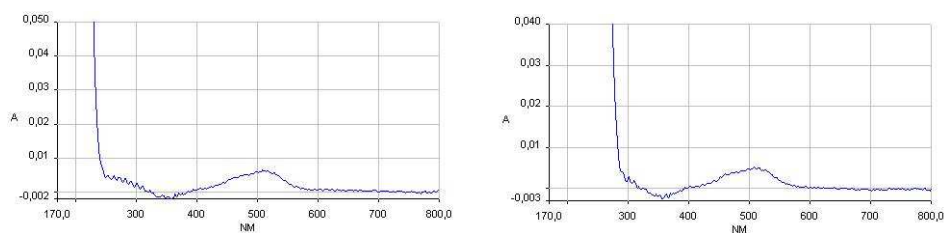


Figura 5.31: Espectro UV-Visível do complexo de cobalto(II) com 1,3diaminopropano e do sal $CoCl_2$ em água. ($CoCl_2$ - esquerda e CoTn - direita)

As bandas de absorção d-d aparecem em mais ou menos em 512nm para os complexos, apresentando pequenas variações, e apresentam o valor de $\epsilon=5$ ($mol^{-1}cm^{-1}$), também com pequenas variações entre os complexos, conforme apresentado na Tabela 47.

Entretanto, o máximo das absorções estão de acordo com o valor de 508nm e $\epsilon = 6(mol^{-1}cm^{-1})$ que foi encontrado para o sal de cobalto $CoCl_2.6H_2O$ usado como sal de partida. O valor de absorção encontrado para os complexos novamente indica que as espécies obtidas, $[CoCl_4]^{2-}$ para os complexos CoEn, CoTn, CoSpd e CoSpm, e a espécie $[Co(H_2O)_4(Cl_2)]$ para o cristal CoPut, todos obtidos no estado sólido, perdem a sua geometria devido a interações com o solvente (62). Como pode ser visto na Figura 5.31.

5.2.1.5

Difração de raio X

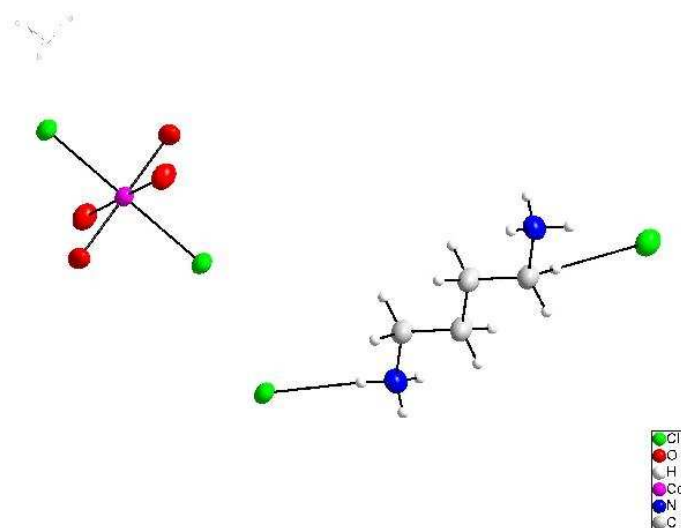


Figura 5.32: Estrutura Cristalina do complexo CoPut

Tabela 48: Dados cristalinos e refinamento da estrutura para CoPut

Temperatura	293(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômico, C 2 c b
Dimensão da unidade da célula	a = 16.2382(6) Å α = 90 deg.
	b = 16.7032(6) Å β = 90 deg.
	c = 8.7550(3) Å γ = 90 deg.
Volume	2374.62(15) Å ³
Z, Densidade calculada	8, 1.622 mg/m ³
Coefficiente de absorção	1.436 mm ⁻¹
F(000)	1188
Tamanho do cristal	0.45 x 0.23 x 0.19 mm
Faixa de Theta range para coleta de dados	3.37 to 30.51 deg.
Índices limitantes	-22 _i =h _j =16, -23 _i =k _j =23, -12 _i =l _j =12
Reflecções coletadas / unique	13716 / 3340 [R(int) = 0.0497]
Complemento ao theta = 30.51	98.7
Correção da absorção	Gaussian
Max. e min. de transmissão	1.000000 e 0.817507
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Dados / Moderação / parâmetros	3340 / 1 / 123
Goodness-of-fit on F^2	1.071
Índice Final R [I_{σ}^2 (I)]	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1786
R indices (todos os dados)	R1 = 0.0853, wR2 = 0.2014
Parâmetro absoluto da estrutura	0.00
Maior dif. peak and hole	1.401 and -1.137 e.Å ⁻³

5.3

Complexos de cádmio

5.3.1

Complexos binários de cádmio com as poliaminas

5.3.1.1

Geral

A composição dos compostos de cádmio foi confirmada por análise elementar e está de acordo com a proposta de espécies $[CdCl_4]^{2-}$ para todos os complexos, que foram obtidos tanto na forma de cristal, Figura 5.33, como na forma de um pó branco (somente o complexo CdSpd foi obtido na forma de pó).

Os complexos apresentam estequiometria 1:1 ligante metal, com um bom grau de pureza, conforme dados na Tabela 50. A presença dos íons cloreto em todos os complexos foram dosados conforme descrito na referência (70).

O valor do ponto de fusão dos complexos, diferente do valor do ponto

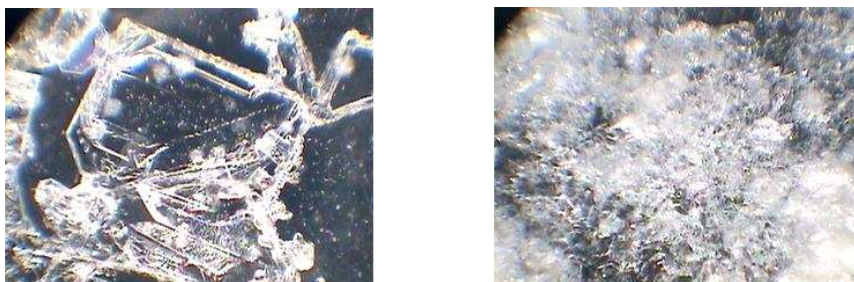


Figura 5.33: Fotos dos complexos CdTn (esquerda) e CdSpm (direita), ambos na forma de cristal

de fusão dos ligantes puros, também dá indícios da interação do ligante com o metal, conforme pode ser visto na Tabela 49.

Tabela 49: Comparação entre os pontos de fusão das poliaminas e seus respectivos dos complexos de cádmio

Ligantes	P.F.(°C)	Complexos	P.F.(°C)
En	300	CdEn	294
Tn	246	CdTn	293
Put	280	CdPut	302
Spd	257	CdSpd	302
Spm	310	CdSpm	287

O modo de coordenação dos cloretos e das moléculas de água foram determinados com base nos resultados obtidos com a espectroscopia de IV, ultravioleta e análise termogravimétrica. Por ser o cádmio um metal diamagnético, também foi possível o estudo das interações entre as poliaminas e o metal através da RMN para todos os compostos. No caso do complexo CdSpm, também foi realizada a difração de raio X. Os dados cristalográficos confirmam a estrutura proposta para o complexo.

5.3.1.2

Análise termogravimétrica dos complexos de cádmio

A decomposição dos complexos binários de cádmio (II) do tipo $[CdCl_4]PA$ foram observados por termogravimetria. As curvas de TGA estão mostradas no apêndice. Os cálculos realizados baseados na perda de massa apresentadas pelos complexos confirmaram a estequiometria proposta de 1:1 Cd:PA para todos os complexos.

Pode-se observar na Tabela 51 que em nenhum dos processos de fragmentação dos complexos ocorreu a formação de resíduo. O fato de não ocorrer a formação de resíduo pode ser justificado baseando-se no fato de que haletos-complexos, nos quais ocorre formação de adutos com os ligantes, é bastante comum ocorrer a sublimação do cloreto do metal, principalmente em caso

Tabela 50: Análise elementar dos complexos tetraclorocadmato

Composto	CdEn	CdTn
F.M.	$C_2H_{10}N_2Cl_4Cd$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Cd$
C% T(E)	7,58 (8,09)	10,89 (11,19)
H% T(E)	3,16 (3,14)	3,63 (3,48)
N% T(E)	8,84 (8,76)	8,47 (8,07)
Cl% T(E)	44,86 (43,68)	42,96 (41,65)
Cu% T(E)	35,54 (35,69)	34,65 (34,50)

CdPut	CdSpd	CdSpm
$C_4H_{14}N_2Cl_4Cd$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Cd$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Cd$
13,93 (14,24)	19,17 (19,21)	22,57 (23,14)
4,06 (4,33)	5,02 (5,10)	5,64 (5,57)
8,13 (7,89)	9,59 (9,09)	10,53 (10,53)
41,22 (40,05)	40,52 (39,69)	40,07 (39,02)
32,65 (31,98)	25,68 (25,85)	21,16 (21,31)

de compostos de cádmio, nos estudos de decomposição por análise termogravimétrica (56).

Tabela 51: Proposta de fragmentação para os compostos tetraclorocadmato

$[CdCl_4][En]$			
$\Delta T^\circ C$	% perda	Massa Exp.(Calc.)	Fragmento
20-396	36,7%	116,0 (106,5)	$3Cl$
396-710	54,1%	171,1 (179,0)	$CdCl + CH_2NH_3$
710-900	9,1%	29,0 (31,0)	CH_2NH_3
$[CdCl_4][Tn]$			
20-382	40,2%	133,0 (130,0)	$2Cl + CH_2CH_2CH_2NH_3$
382-481	5,6%	18,5 (17,0)	NH_3
481-900	54,0%	178,5 (183,0)	$CdCl_2$
$[CdCl_4][Put]$			
20-300	9,7%	33,5 (35,5)	Cl
300-356	33,02%	113,7 (108,5)	$NH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 + Cl$
356-395	4,9%	17,0 (17,0)	NH_3
395-794	49,5%	180,8 (183,0)	$CdCl_2$
$[CdCl_4][Spd]$			
20-332	40,1%	175,5 (177,5)	$5Cl$
332-382	9,6%	42,0 (42,0)	$(CH_2)_3$
382-682	39,5%	172,3 (173,5)	$NH_3 + (CH_2)_2NH_2 + Cd$
682-900	10,7%	46,9 (45,0)	$NH_3CH_2CH_2$
$[CdCl_4][Spm]$			
20-385	59,5%	316,2 (312,5)	Spm.3HCl
385-679	26,8%	145,8 (148,0)	$CdCl$
679-900	12,9%	68,7 (71,0)	$2Cl$

O processo de decomposição dos complexos CdEn, CdTn e CdSpm

ocorre em três estágios sendo que o complexo CdSpm é o único dos cinco complexos que não apresenta fragmentação do ligante durante a decomposição. É interessante ressaltar que este fato também ocorreu para os complexos de cobre(II) e de cobalto(II) com a poliamina espermina. Os complexos apresentam a sequência de eventos em que sempre ocorre inicialmente a saída dos cloretos acompanhados ou não pelos ligantes. Os complexos CdPut e CdSpd se decompõem em quatro estágios.

Os resultados experimentais mostram que os complexos de cádmio contendo as aminas espermina e spermidina, os nitrogênios secundário permanecem protonados e apresentam um íon cloreto como contraíon. A análise termogravimétrica mostra que o complexo CdSpm perde inicialmente a molécula de espermina na forma de cloridrato, no intervalo de temperatura entre 20°C e 385°C. A porcentagem teórica calculada é de 58,7% e está de acordo com o valor experimental encontrado de 59,5%. Uma perda de massa de 26,8% ocorre no intervalo de 385°C e 679°C correspondendo a perda da espécie CdCl (calculado 27,2%), correspondendo a sublimação do cloreto metálico. Acima de 679°C a curva apresenta uma perda de massa de 12,9% correspondendo a perda simultânea de dois íons cloreto em um único evento (calculado 13,3%). Não há formação de resíduo.

Para o complexo CdSpd, os dados obtidos do TGA mostram que a decomposição apresenta-se de uma forma um pouco diferente do complexo CdSpm. A perda da massa referente a uma molécula de spermidina presente no complexo ocorre em três passos: entre 20°C e 332°C, entre 382°C e 682°C e entre 682°C e 900°C, o complexo se fragmenta perdendo pequenos pedaços da molécula de spermidina. No intervalo entre 382°C e 682°C, além dos fragmentos da molécula de spermidina, a massa experimental indica também a saída do metal. As espécies propostas para todas as decomposições estão na Tabela 51.

O complexo CdEn apresenta, nos intervalos de 20°C a 396°C e de 396°C a 710°C, a perda de massa referente a três cloretos no primeiro intervalo e a uma parte da molécula de etilenodiamina fragmentada no segundo intervalo juntamente com a espécie CdCl. As espécies propostas estão de acordo com a massa experimental apresentada pela decomposição da molécula que são de 36,7% (calculado 33,6%) e 54,1% (calculado 56,6%) respectivamente. No evento seguinte, no intervalo de 710°C a 900°C a proposta está de acordo com a perda de massa referente a outra parte da molécula de etilenodiamina. Não ocorre a formação resíduo.

O composto CdPut apresenta uma perda de massa de 9,7% (calculado 10,2%) no intervalo de 20°C a 300°C referente a um cloreto. Neste composto

ocorre a fragmentação da molécula do ligante. A possível espécie que sai no intervalo de temperatura entre 300°C e 356°C é uma parte da molécula de putrescina juntamente com um outro íon cloreto. A outra parte da molécula possivelmente sai a seguir, no intervalo entre 356°C e 395°C, uma vez que a perda de massa foi de 4,9% (calculado 4,9%). Mais uma vez, não ocorre a formação de resíduo. Acima de 395°C ocorre a sublimação do cloreto metálico, pois a massa experimental perdida pelo complexo é de 49,5% (calculado 50,1%).

O complexo CdTn perde, no intervalo de temperatura entre 20°C e 382°C, uma porcentagem de massa referente, possivelmente, a um fragmento da molécula do ligante juntamente com dois cloretos. A seguir, no intervalo de 382°C e 481°C ocorre a saída do restante da molécula do ligante. Entre 481°C e 900°C ocorre a sublimação do metal, pois ocorreu uma perda de 54,0% de massa, que corresponde provavelmente, a espécie $CdCl_2$ (calculado 55,3%).

Uma análise dos resultados de TGA mostra que em todos os complexos ocorre, inicialmente, a perda de massa referente a saída dos ligantes, juntamente com os cloretos, ou apenas a saída dos cloretos. Pode-se sugerir que as ligações dos cloretos ao íon metálico são lábeis, uma vez que as espécies cloretos sempre são sugeridas como os primeiros fragmentos destes complexos, em alguns casos, antes mesmo das moléculas dos ligantes. Uma observação que pode ser feita é que com exceção do complexo CdSpm a proposta é que todos os complexos apresentam perda de massa referente a saída dos ligantes de forma fragmentada. No caso do complexo CdSpm, a saída do ligante sem se fragmentar pode ser justificada pelo tamanho da molécula do ligante. Este resultado sugere que, tal qual os complexos de cobre e de cobalto com a poliaminas, os complexos de cádmio também apresentam uma estrutura polimérica, com as poliaminas interagindo em ponte, com duas espécies $[CdCl_4]^{2-}$, o que justificaria a fragmentação da maioria dos ligantes durante a análise de TGA.

5.3.1.3

Infravermelho

Todos os espectros dos complexos binários de cádmio estão no apêndice. Mais uma vez a comparação entre o espectro dos ligantes e dos complexos de cádmio apresentaram similaridades devido ausência de grandes mudanças na estrutura dos ligantes após a complexação. Todas as atribuições estão de acordo com os dados encontrados na literatura (26, 86, 78) e são mostradas na Tabela 52, comparadas as absorções dos ligantes.

O espectro dos ligantes mostram as absorções na região de 3000 cm^{-1} , referentes a vibração NH_3^+ . Conforme discutido anteriormente, observa-se o des-

locamento destas bandas para uma região de mais alta frequência, 3200cm^{-1} devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio após a complexação do íon cloreto ao metal.

Tabela 52: Comparação das principais absorções no infravermelho das poliaminas e seus complexos binários de cádmio(KBr/ cm^{-1})

Absorções	NH_3^+	CH_2	N-H	C-N
CdEn/En	3015/3000	2918/2887	1576/1511	1025/1084
CdTn/Tn	3117/3008	2937/2879	1568/1480	1182 /1190
CdPut/Put	3128/3012	2931/2941	1583/1592	1083/1114
CdSpd/Spd	3120/3028	2922/2950	1583/1594	1083/1156
CdSpm/Spm	3109/2996	2940/2961	1588/1593	1157/1162

As absorções que aparecem na região de $2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas as bandas características de estiramento $N - H^+$ (86) aparecem no espectro dos ligantes e também no espectro dos complexos e mais uma vez indicam que não houve desprotonação dos átomos de nitrogênio das poliaminas em todos os complexos sintetizados. Na região de 1200 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} , os ligantes livres e os complexos apresentam, uma série de bandas que são referentes ao estiramento da ligação C-N.

Na região 1600 cm^{-1} encontra-se uma banda de média intensidade associada a vibração de N-H para todos os complexos. Na região de 2950 cm^{-1} está a banda pouco intensa referente aos estiramentos C-H dos grupos metilênicos presentes nas poliaminas e que se apresentam também no espectro dos complexos (86).

As três vibrações para Cd-Cl que são ativas no infravermelho para complexos que apresentam a espécie $[CdCl_4]^{2-}$ quadrática plana podem ser vistas na região de 290 cm^{-1} e 90 cm^{-1} (26, 78) para os complexos binários de cádmio. O desdobramento destas banda em duas ou três bandas indicam uma distorção da geometria, uma vez que com a distorção há uma diminuição da simetria (26). Os espectros dos complexos apresentam mais de uma banda nesta região de baixa frequência, conforme pode ser visto na Tabela 53.

Tabela 53: Absorções no infravermelho da região de baixa frequência dos complexos binários do cádmio (polietileno/ cm^{-1})

Absorções	Cd-Cl
CdEn	279, 136, 132, 122,
CdTn	281, 153, 137, 127
CdPut	281, 122, 107
CdSpd	277, 153, 129
CdSpm	260, 151, 138, 133

Todos os complexos binários de cádmio apresentaram o mesmo comportamento dos complexos binários de cobre(II) e cobalto(II) quando estudado por espectroscopia de infravermelho. As atribuições das absorções ajudam a confirmar a estrutura dos complexos, e estão de acordo com a proposta de que os complexos dos diferentes metais apresentam as mesmas unidades tetraclorometalatos unidos pelas moléculas de poliaminas via ligação de hidrogênio.

5.3.1.4

UV dos complexos de cádmio

Estudos de ultravioleta envolvendo complexos de cádmio e ligantes derivados de poliaminas macrocíclicas mostram que a formação do complexo de cádmio não desloca o máximo de absorção dos ligantes, mas a interação do metal com o ligante faz com que o valor de ϵ observado no espectro seja aumentado (91). Nos casos dos ligantes dipiridínicos, estudos mostram que a coordenação deste ligante aos íons Cd(II)(91) e Zn(II)(93) altera o máximo de absorção na região de UV (abaixo de 190nm) do ligante e desloca a banda para uma região de menor energia.

Com base nestas informações, para um maior conhecimento do comportamento dos complexos de cádmio foram feitos os espectros de UV-Visível dos complexos e dos ligantes (Tabela 54).

Tabela 54: Absorções no UV-Vis das poliaminas (10^{-3} mol/L, Solvente: H_2O)

Compostos	$\lambda(nm)$	$\epsilon(mol^{-1}.cm^{-1})$
En	191	1914
Tn	190	1619
Put	190	1735
Spd	191	1842
Spm	191	1979

Como pode ser visto na Tabela 55 a presença do íon metálico Cd(II) não causou deslocamento do máximo de absorção no espectro dos ligantes.

Tabela 55: Absorções no UV-Vis dos compostos tetraclorocadmato e das poliaminas (10^{-3} , Solvente: H_2O)

Compostos	$\lambda(nm)$	pH
En/CdEn	191/192	5,0
Tn/CdTn	190/191	5,1
Put/CdPut	190/191	6,1
Spd/CdSpd	191/191	5,7
Spm/CdSpm	191/192	6,2

Entretanto os resultados encontrados mostram que houve um pequeno aumento dos valores de ϵ , conforme mostrado na Tabela 56 e este resultado

sugere que pode estar ocorrendo algum tipo de interação entre o íon Cd(II) e as poliaminas.

Tabela 56: Comparação entre os valores de absorvidades dos complexos de cádmio e das poliaminas

Comp./Lig.	$\epsilon(mol^{-1}cm^{-1})$
CdEn/En	2040/1914
CdTn/Tn	2004/1619
CdPut/Put	1999/1735
CdSpd/Spd	1972/1842
CdSpm/Spm	2050/1979

Novamente para os complexos de cádmio, o pH das soluções que foram usadas para fazer o espectro de UV-Visível, não são altos o suficiente para desprotonar as poliaminas (Tabela 55). Portanto, conforme a proposta para as estruturas dos complexos, nas Figuras de 5.34 até 5.38 as poliaminas se encontram protonadas e não se apresentam complexadas ao íon metálico. O aumento do valor de ϵ encontrado para os complexos pode ser um indício da complexação do íon cloreto proveniente da molécula da poliamina, ao íon metálico em solução aquosa. Pode-se sugerir portanto, que no caso dos complexos de cádmio, a interação com o solvente não faz com que o complexo troque todos os ligantes a ele coordenado. O que sugere que os compostos de cádmio podem fornecer bons modelos para o estudos das interações das poliaminas.

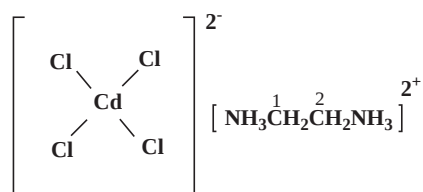


Figura 5.34: Estrutura do composto $[CdCl_4][En]$

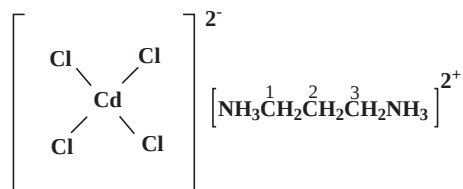
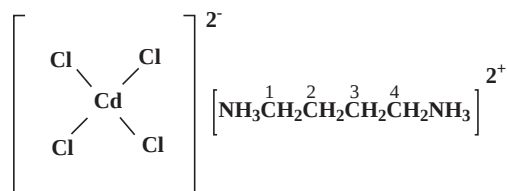
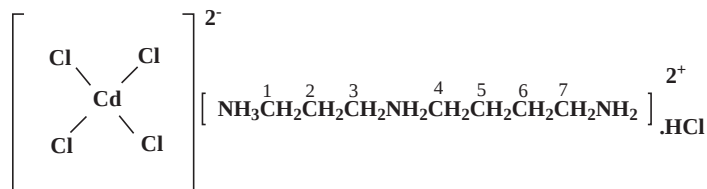
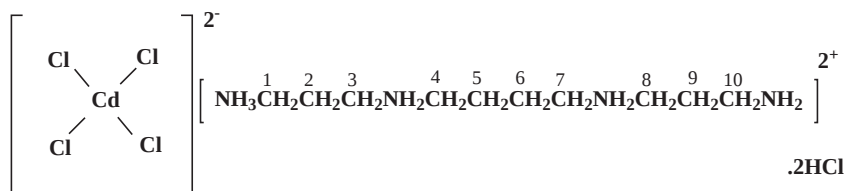


Figura 5.35: Estrutura do composto $[CdCl_4][Tn]$

Figura 5.36: Estrutura do composto $[\text{CdCl}_4][\text{Put}]$ Figura 5.37: Estrutura do composto $[\text{CdCl}_4][\text{Spd}]$ Figura 5.38: Estrutura do composto $[\text{CdCl}_4][\text{Spm}]$

5.3.1.5

Ressonância Magnética Nuclear

– RMN ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram feitos para os complexos de cádmio e para os ligantes (Tabela 57, e os sinais foram atribuídos de acordo com a literatura (86, 94). O ligante, após a complexação apresenta os sinais de próton ligeiramente deslocados para um campo mais baixo (95).

Como mostrado na Tabela 58, a comparação dos sinais do ligante livre com o complexo não mostra mudanças consideráveis. Em primeiro lugar este comportamento é um indicativo que as amins continuam protonadas, e está de acordo com o resultado obtido por RMN de ^{13}C discutido a seguir. Estudo realizados para sistemas parecidos, indicam que os deslocamentos dos prótons que são menores que $\delta = 0,03\text{ppm}$ não são significativos, apenas os deslocamentos acima de $\delta = 0,85\text{ppm}$ trazem alguma informação, uma vez que os complexos são formados por interações de hidrogênio (96).

Apenas o complexo CdSpd é que apresenta deslocamento considerável. O deslocamento dos prótons H_1 e H_7 , que apresentam valores superiores a $\delta = 0,85\text{ppm}$, pertencentes à amina primária do ligante, o que sugere que são os cloretos presentes como contraíon nestas amins que se complexam ao íon

Tabela 57: Sinais de RMN para as poliaminas (solvente: D_2O)

<i>En</i>			
Núcleo	δ (ppm)	integração	multiplicidade
H_1 e H_2	3,425	4H	simpleto
C_1 e C_2	36,530	—	—
<i>Tn</i>			
H_1 e H_3	3,125	4H	triplete
H_2	2,086	2H	quinteto
C_1 e C_3	36,6399	—	—
C_2	24,8234	—	—
<i>Put</i>			
H_1 e H_4	3,108	4H	triplete
H_2 e H_3	1,805	4H	quinteto
C_1 e C_4	38,8691	—	—
C_2 e C_3	23,8608	—	—
<i>Spd</i>			
H_1	2,977	2H	triplete
H_2	2,149	2H	quinteto
H_3, H_4 e H_7	3,338	6H	multiplete
H_5 e H_6	1,824	4H	pico largo
C_1	36,673	—	—
C_2	23,964	—	—
C_3	44,602	—	—
C_4	47,130	—	—
C_5	23,786	—	—
C_6	22,785	—	—
C_7	38,898	—	—
<i>Spm</i>			
$H_1, H_3, H_4, H_7, H_8, H_{10}$	3,208	12H	multiplete
H_2 e H_9	2,119	4H	quinteto
H_5 e H_6	1,815	4H	triplete
C_1 e C_{10}	36,645	—	—
C_2 e C_9	22,795	—	—
C_3 e C_8	44,598	—	—
C_4 e C_7	47,048	—	—
C_5 e C_6	23,771	—	—

Cd(II). No caso do complexo CdSpd os hidrogênios presentes no grupamento CH_2 vizinhos a amina primária se deslocam devido a interação dos cloretos com o íon metálico.

– RMN ^{13}C

O estudo da formação de complexos de cádmio por RMN pode apresentar pequenos deslocamentos não só com relação ao próton mas também com relação ao ^{13}C . O ligante, após a complexação apresenta os sinais de carbono

Tabela 58: Sinais de RMN de 1H para os compostos tetraclorocadmato (solvente: D_2O)

$[CdCl_4][En]$			
Núcleo	δ (ppm)	diferença do ligante	multiplicidade
H_1 e H_2	3,417	(-0,008)	simpleto
$[CdCl_4][Tn]$			
H_1 e H_3	3,126	(0,001)	triplete
H_2	2,087	(0,001)	quinteto
$[CdCl_4][Put]$			
H_1 e H_4	3,063	(-0,045)	triplete
H_2 e H_3	1,772	(-0,033)	quinteto
$[CdCl_4][Spd]$			
H_1	3,130	(-0,153)	triplete
H_2	2,137	(-0,012)	quinteto
H_3, H_4 e H_7	3,227	(-0,111)	multiplete
H_5 e H_6	1,813	(-0,011)	pico largo
$[CdCl_4][Spm]$			
$H_1, H_3, H_4, H_7, H_8, H_{10}$	3,206	(-0,002)	multiplete
H_2 e H_9	2,116	(-0,004)	quinteto
H_5 e H_6	1,812	(-0,003)	triplete

ligeiramente deslocados para um campo mais baixo (95). A comparação do espectro de ^{13}C dos ligantes e dos complexos de Cd(II) mostram que os carbonos apresentam deslocamentos menores que $\delta = 0.1ppm$, conforme dados na Tabela 59, sendo que apenas nos complexos CdTn e CdPut pode-se dizer que os carbonos vizinhos as aminas primárias apresentam um deslocamento um pouco maior, o que está de acordo com a proposta de interação entre os cloreto o íon Cd(II) e as aminas primárias dos ligantes. Todos os sinais de ^{13}C foram atribuídos de acordo com a literatura (86).

Estes resultados indicam que a interação das poliaminas ocorre também em solução aquosa através das aminas primarias, e não somente no estado sólido como mostrado na estruturas dos complexos.

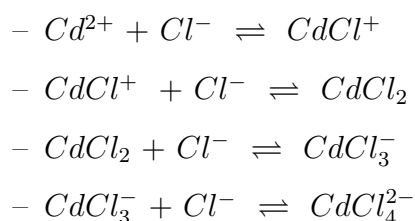
– RMN ^{113}Cd

RMN de ^{113}Cd se tornou um instrumento de estudo de compostos de cádmio, uma vez que o deslocamento apresentado pelo ^{113}Cd é sensível ao ambiente químico de coordenação do cádmio, incluindo os átomos doadores, geometria, número de coordenação e sensibilidade ao solvente (97).

Soluções aquosas de Cd^{2+} que apresentam íons cloreto, podem apresentar várias espécies de cloro-complexos de cádmio pois ele complexa facilmente o cloreto (98). O equilíbrio pode ser representado como no esquema a seguir e pode ser escrito por $CdCl_n^{2-n}$:

Tabela 59: Sinais de RMN de ^{13}C para os compostos tetraclorocadmato (solvente: D_2O)

$[\text{CdCl}_4][\text{En}]$		
Núcleo	δ (ppm)	diferença do ligante
C_1 e C_2	36,4954	(0,0346)
$[\text{CdCl}_4][\text{Tn}]$		
C_1 e C_3	36,741	(0,1011)
C_2	24,904	(0,081)
$[\text{CdCl}_4][\text{Put}]$		
C_1 e C_4	38,987	(0,1179)
C_2 e C_3	23,948	(0,0872)
$[\text{CdCl}_4][\text{Spd}]$		
C_1	36,693	(0,02)
C_2	23,970	(-0,006)
C_3	44,615	(0,013)
C_4	47,138	(0,008)
C_5	23,798	(0,012)
C_6	22,793	(0,008)
C_7	38,917	(0,019)



Em soluções aquosas uma mudança na esfera de coordenação do íon cádmio pode ocorrer e estudos mostram que o valor de fatores termodinâmicos, como a entalpia e a entropia são consistentes com a mudança na coordenação. Portanto o complexo hexahidratado, inicialmente octaédrico, é convertido a um haletocomplexo tetraédrico em soluções aquosas (99), e a mudança na esfera de coordenação pode ser vista através do espectro de RMN ^{113}Cd .

A reação entre os cloridratos das poliaminas e o cloreto de cádmio leva, segundo os resultados experimentais obtidos até agora, à formação da espécie tetraclorocadmato. Como pode ocorrer o deslocamento dos cloretos da esfera de coordenação pela água, além da espécie $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, outras espécies tais como $[\text{CdCl}]^+$, CdCl_2 e $[\text{CdCl}_3]^-$ podem estar presentes no equilíbrio destes complexos em solução aquosa.

A sucessiva coordenação dos íons cloretos ao íon Cd^{2+} , faz com que ocorra um deslocamento do sinal de RMN de ^{113}Cd para um campo mais alto (desblindado), uma vez que a presença do íon cloreto, coordenado ao íon $\text{Cd}(\text{II})$ retira densidade eletrônica deste último. Estudos mostram que a formação da espécie hidratada $[\text{CdCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ desloca o sinal de $[\text{CdCl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em cerca

de 89 ppm (98). A presença da espécie $[CdCl_2(H_2O)_4]$ causa um deslocamento de cerca de 114 ppm quando é comparada ao sinal de referência da espécie $[CdCl(H_2O)_6]^{2+}$. Cálculos mostram que a coordenação de mais um íon cloreto ao Cd^{2+} leva a formação da espécie $[CdCl_3(H_2O)]^-$ e o deslocamento do sinal calculado para esta espécie que é de 335 ppm, está de acordo com o valor experimental encontrado de 296 ppm (98, 99). Se a espécie $[CdCl_4]^{2-}$ estiver presente em solução seu sinal aparecerá deslocado de cerca de 474 ppm em relação a espécie $[CdCl(H_2O)_6]^{2+}$ (98, 99).

Conforme pode ser visto na Tabela 60, todos os sinais encontrados estão de acordo com dados da literatura, sendo que foi usado como sinal de referência o $CdSO_4$ que em soluções aquosas aparece em 1,1 ppm. Os resultados encontrados nos estudo de RMN de ^{113}Cd mostram que somente o complexo CdTn não apresenta espécies em que ocorre a coordenação do íon cloreto, os demais complexos indicam a formação, em solução aquosa, de espécies do tipo $[CdCl_3(H_2O)]^-$, o que é um indício de formação dos complexos. A ausência da espécie $[CdCl_4]^{2-}$, pode ser justificada pelo deslocamento de um cloreto por uma molécula do solvente.

Este resultado de RMN juntamente com o resultado do UV para os complexos de cádmio, mostram que diferentemente dos resultados de UV-Vis para os complexos de cobre e cobalto, o cádmio não se desfaz completamente a esfera de coordenação em solução aquosa, o que permite estudos de interações entre as moléculas ligantes e o íon metálico.

Tabela 60: Sinais de RMN de ^{113}Cd para os compostos tetraclorocadmato (solvente: D_2O)

Núcleo	δ (ppm)	Diferença do $CdCl_2$	Espécie
$[CdCl_2]$			
^{113}Cd	133	—	$[CdCl_2(H_2O)_4]$
$[CdCl_4][En]$			
^{113}Cd	235	102 ppm	$[CdCl_3(H_2O)]^-$
$[CdCl_4][Tn]$			
^{113}Cd	145	12 ppm	$[CdCl_2(H_2O)_4]$
$[CdCl_4][Spd]$			
^{113}Cd	171	38 ppm	$[CdCl_2(H_2O)_4]$
^{113}Cd	236	103 ppm	$[CdCl_3(H_2O)]^-$
$[CdCl_4][Spm]$			
^{113}Cd	273	140 ppm	$[CdCl_3(H_2O)]^-$

5.3.1.6
Difração de Raio X

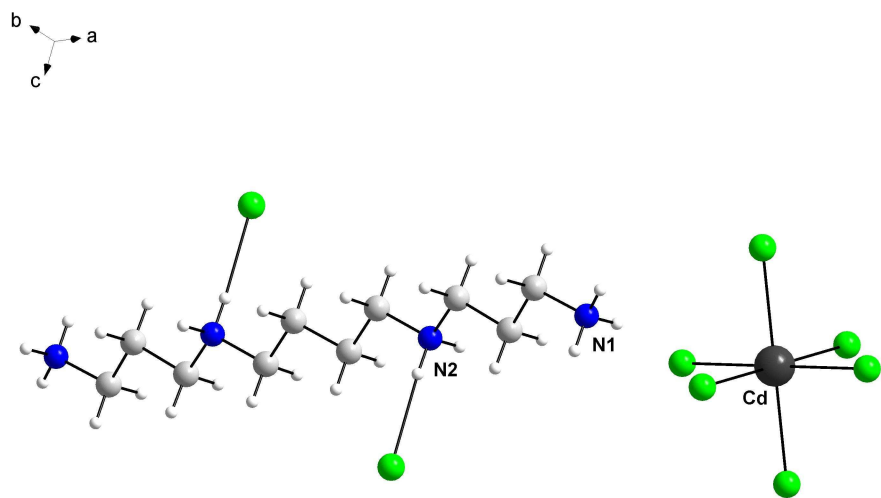


Figura 5.39: Estrutura Cristalina do complexo $[CdCl_4][Spm.2HCl]$

Tabela 61: Dados do cristal CdSpm (refinamento da estrutura)

Temperatura	294(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema Cristalino, Grupo espacial	Monoclinico, p21/c
Dimensões da célula unitária	a = 20.9160(4) Å α = 90 deg.
	b = 7.31640(10) Å β = 91.0770(10) deg.
	c = 7.23870(10) Å γ = 90 deg.
Volume	1107.54(3) Å ³
Z, Densidade calculada	4, 1.594 mg/m ³
Coefficiente de absorção	1.708 mm ⁻¹
F(000)	536
Tamanho do cristal	0.95 x 0.45 x 0.16 mm
Faixa de Theta (coleta de dados)	0.97 to 33.21 deg.
Índices Limitantes	-32 _i =h _i =32, -11 _i =k _i =10, -10 _i =l _i =10
Reflecções coletadas / unique	16558 / 4180 [R(int) = 0.0347]
Complemento ao theta = 33.21	98.7
Correção da absorção	Gaussian
Max. e min. transmissão	1.000000 and 0.892128
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Dados / moderação / parâmetros	4180 / 0 / 97
Goodness-of-fit on F^2	1.158
Índice R Final [$I_{\sigma}2\sigma(I)$]	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0707
R indices (todos os dados)	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0982
Maior dif. peak and hole	0.535 e -1.024 e.Å ⁻³