4 Resultados e discussão

4.1

Caracterização do ligante binucleante 2,2'-{(2-hidroxi-5-metilbenzeno-1,3-diil)bis[(*E*)-metililideno-(*E*)-azanililideno]}dietanossulfonato de potássio (LIT)



Figura 24. Estrutura do ligante 2,2'-{(2-hidroxi-5-metilbenzeno-1,3-diil)bis[(*E*)meti-lilideno(*E*)-azanililideno]}dietanossulfonato de potássio (LIT).

O ligante simétrico LIT (Figura 22) foi isolado e caracterizado antes da sua utilização na síntese dos complexos metálicos. A caracterização foi efetuada por análise elementar, espectroscopia vibracional (IV), espectroscopia eletrônica (UV-Vis), análise termogravimétrica (TG/DTG) e RMN de ¹H. Cálculos computacionais baseados no procedimento DFT: nível de teoria B3LYP/6-31G foram empregados para auxiliar na determinação da conformação estrutural mais estável do ligante.

Os resultados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHNS, técnica que já foi abordada no capítulo que trata da Parte Experimental.

O ligante LIT se decompõe a partir de 217 °C e é totalmente solúvel em água destilada à temperatura ambiente, uma das vantagens de se usar o grupo sulfonato. Ele também se dissolve em dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol, ambos a quente.

4.1.1 Espectroscopia vibracional (IV)

O espectro de infravermelho de LIT pode ser observado na Figura 23. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esse composto (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro; m/F, banda média para forte).

3463 (F), 2983 (o), 2926 (f), 2865 (f), 1639 (F), 1531 (m/F), 1499 (o), 1458 (f), 1389 (f), 1334 (f), 1259 (m), 1195 (F), 1174 (F), 1047 (F), 754 (f), 639 (f), 616 (f) cm⁻¹.



Figura 25. Espectro vibracional do ligante binucleante LIT (amostragem:pastilha de KBr).

A análise do espectro de infravermelho do ligante LIT fornece importantes informações a respeito da estrutura do mesmo. É possível observar que as freqüências associadas aos modos de deformação axial do grupamento aldeído presente no precursor Hdfmp, v(C=O) 1682 cm⁻¹ e v(C-H) 2870 cm⁻¹, não aparecem no espectro vibracional do ligante. Além disso, o aparecimento de uma

banda fina e intensa em 1639 cm⁻¹ caracteriza o estiramento v(C=N), indicando a formação de imina. Esta banda, ausente no espectro do precursor, é um forte indicativo do acoplamento dos braços de taurina. Outra evidência importante da formação do ligante são as vibrações de estiramento do grupo sulfonato, v(SO₃⁻), em 1195 e 1047 cm⁻¹, ausentes no espectro do Hdfmp.

As bandas resultantes da interação entre a deformação angular de C–O–H e o estiramento C–O do fenol são observadas em 1389 e 1259 cm⁻¹, respectivamente. O espectro mostra uma banda de estiramento O-H bastante forte centrada em 3463 cm⁻¹, que provavelmente está associada à presença de metanol na rede estrutural do ligante e também pode ter uma contribuição do grupo fenólico central. Entretanto, devido à grande intensidade da mesma, é possível que haja ainda uma contribuição relacionada à umidade do KBr utilizado na preparação da pastilha, uma vez que esse sal é bastante higroscópico.

Todas as bandas aqui reportadas estão em excelente concordância com aquelas da literatura [44,45].

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Na Figura 24 é apresentada a curva termogravimétrica do ligante binucleante LIT. Os resultados referentes às faixas de decomposição para o ligante, com as suas respectivas porcentagens de perda, constam da Tabela 2.



Figura 26. Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do ligante binucleante LIT. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min⁻¹.

Etapa	ΔT (°C)	Perda (%)	Massa exp. (calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	25 - 200	3,28	15,44 (16,02)	½ CH₃OH
2	200 - 340	13,40	63,07	-
3	340 - 370	6,45	30,36	-
4	370 - 460	8,30	39,07	-
5	460 - 600	5,07	23,86	-
6	600 - 850	13,34	62,79	-
7	850 - 900	6,34	29,84	-

Tabela 2. Análise termogravimétrica do ligante binucleante LIT

A partir da observação da curva de decomposição térmica de LIT (Figura 24), foi possível observar que este apresenta solvente de cristalização em sua estrutura, pois se observa uma perda de massa de 3,3% até 100 °C. Essa perda pode ser relacionada à saída de meio mol de metanol por mol de ligante [experimental (%): 3,3; teórica (%): 3,4). Pode ser observado também que o padrão de decomposição térmica deste ligante é bastante complexo, apresentando, pelo menos, 7 etapas de perda de massa. Após a saída do solvente de cristalização, ocorre a decomposição gradual de LIT. Entretanto, devido à grande complexidade do processo, não foi possível se efetuar atribuições. Para isto, técnicas complementares tais como a DSC e EGA-FTIR ou EGA-MS seriam de grande utilidade. Até a temperatura de 900 °C, não houve a formação de um resíduo estável.

4.1.3 Ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN de ¹H)

O espectro de RMN de ¹H do ligante confirma a estrutura sugerida através dos espectros de absorção na região do infravermelho, TG e análise elementar (Figura 25).



Figura 27. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) para o ligante LIT em solução de DMSO, à temperatura ambiente. O espectro foi calibrado com base no sinal do solvente.

No espectro, foi observado um simpleto de integração 3 a δ 2,23, referente aos três hidrogênios da metila ligada ao anel aromático, e um simpleto de integração 2 a δ 7,47 referente aos dois hidrogênios aromáticos do diânion LIT. Também foram observados dois tripletos referentes aos dois diferentes tipos de hidrogênios metilênicos dos braços do ligante, um sinal a δ 2,73 (${}^{3}J = 6$ Hz) e outro a δ 3,81 (${}^{3}J = 6$ Hz). Ambos os sinais têm integração 4. O sinal dos hidrogênios dos grupos imina (**H**–C=N) é observado como um simpleto de integração 2 a δ 8,58.

4.1.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

A Figura 26 apresenta o espectro eletrônico do ligante em solução de DMSO, na concentração de $8,0 \ge 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Figura 28. Espectro eletrônico do ligante em solução de DMSO, [LIT] = 8,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

O espectro apresentou três bandas de absorção largas na região do UV-Vis. A primeira banda está centrada em 350 nm, apresenta uma absortividade molar (ε) de 5375 L mol⁻¹ cm⁻¹; a segunda banda está localizada em 450 nm e o seu valor de ε corresponde a 1875 L mol⁻¹ cm⁻¹. Por fim, a última banda, centrada aproximadamente a 650 nm, possui ε igual a 250 L mol⁻¹ cm⁻¹. Os altos valores de ε das duas primeiras bandas são relacionados a transições permitidas, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático. O ligante se mostrou estável após uma semana em solução de DMSO, sendo obtido o mesmo espectro.

4.1.5 Cálculos de modelagem computacional

Com o propósito de auxiliar na determinação da conformação estrutural mais estável do ligante, cálculos de otimização em fase gás foram realizados, com a obtenção de parâmetros estruturais e espectroscópicos (vibracionais) para essa conformação. Foi utilizada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O funcional DFT mais amplamente usado em aplicações bioquímicas é o B3LYP [50] sendo este o escolhido para a realização dos cálculos. A partir das freqüências vibracionais calculadas, um minucioso estudo comparativo entre os espectros experimental e teórico foi efetuado. Desta forma pôde-se chegar a um padrão estrutural/ conformacional capaz de descrever corretamente as propriedades espectroscópicas do ligante e, portanto, considerou-se validados os parâmetros dele extraídos. A estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante é mostrada na Figura 27 e os dados relacionados às principais bandas no infravermelho, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação são listados nas Tabelas 3, 4 e 5.



Figura 29. Estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante binucleante LIT (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Tabela 3. Principais banda	s no IV, experimentais	e teóricas, para	o ligante	binucleante
LIT				

Banda	Valor experimental (cm ⁻¹)	Valor teórico (cm ⁻¹)
v(O-H) _{fenol}	3436	2908
v(C=N) _{imina}	1639	1636
v(C–O) _{fenol}	1259	1256
δ(C-O-H) _{fenol}	1389	1376
v(SO ₃ -)	1047	1040
	1195	1191

A diferença observada entre o valor teórico e experimental para a vibração de estiramento do grupo O-H pode ser atribuída a interações de H entre moléculas de ligante (ou, ainda, entre as moléculas do ligante e aquelas do solvente de cristalização), não levadas em consideração nos cálculos. As demais freqüências

calculadas excelente concordância observadas estão em com as experimentalmente, o que sugere que o ligante apresenta uma organização estrutural conforme com a geometria calculada e otimizada. A Figura 27 nos mostra um ligante binucleante pentadentado, contendo nitrogênios e oxigênios como potenciais átomos doadores. Apesar da simetria estrutural própria de LIT, a conformação mais estável não é completamente simétrica, uma vez que um dos braços coordenantes encontra-se dobrado sobre o anel aromático central. Isto se deve à formação de uma ligação de H intramolecular, na qual a hidroxila fenólica deste anel atua como doador de hidrogênio. A distância doador-receptor calculada é igual a 2,661 Å (Tabela 4). Outra característica estrutural interessante da conformação calculada para o ligante LIT é a geometria adotada pelos grupos unidos à dupla ligação imínica C=N: um arranjo do tipo *cis*, em detrimento daquele que, a princípio, seria o mais estável (trans). Não é completamente claro o motivo pelo qual LIT parece preferir o arranjo cis, ao menos nos cálculos DFT. Entretanto, deve-se levar em consideração que, no sólido, interações liganteligante e ligante-solvente encontram-se presentes, que certamente condicionam a geometria em torno das ligações imínicas.

Ligação	Distância interatômica (Å)
C(5)–C(8)	1,496
C(8)=N(2)	1,274
N(2)–C(11)	1,459
C(12)–S(2)	1,834
S(2)=O(4)	1,511
C(4)–O(1)	1,350
C(3)–C(7)	1,486
C(7)=N(1)	1,280
N(1)–C(9)	1,463
C(10)–S(1)	1,833
S(1)–O(6)	1,494
O(1)…O(4)	2,661

Tabela 4. Principais distâncias de ligação calculadas para o ligante binucleante LIT

Ligações	Ângulos (°)
C(9)–C(10)–S(1)	112,81
C(7)=N(1)–C(9)	122,95
O(1)–C(4)–C(3)	119,07
O(1)–C(4)–C(5)	121,17
C(8)=N(2)–C(11)	119,70
C(11)–C(12)–S(2)	114,75

Tabela 5. Principais ângulos de ligação calculados para o ligante binucleante LIT





Figura 30. Estrutura proposta para o composto 1.



Figura 31. Estrutura proposta para o composto 2.



Figura 32. Estrutura proposta para o composto 3.

Esses compostos de coordenação inéditos, $[Zn_2(\mu-CH_3COO)(LIT)] \cdot 3 H_2O$ (1), $[Cu_2(\mu-CH_3COO)(LIT)] \cdot \frac{1}{2} CH_3OH$ (2) e $[Ni_2(H_2O)_2(LIT^*)_2] \cdot 2 H_2O$ (3), foram, neste trabalho, caracterizados por análise elementar (CHNS), espectroscopia vibracional (IV), espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e termogravimetria (TG/DTG). Correlações foram estabelecidas entre os dados experimentais e os resultados computacionais obtidos a partir do procedimento DFT: B3LYP/6-31G. Além disso, para os complexos de cobre e níquel, foi realizado estudo de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os resultados dessas análises serão discutidos a seguir, exceto pelos dados de CHNS, já abordados na Parte Experimental do trabalho.

O ponto de fusão dos compostos de coordenação não pode ser determinado visto que estes se carbonizam antes de fundir. Todos os complexos são solúveis em DMSO a quente e parcialmente solúveis em metanol. O composto **1** é totalmente solúvel em água destilada, à temperatura ambiente.

4.2.1 Espectroscopia vibracional (IV)

Os espectros IV de **1**, **2** e **3** encontram-se representados, respectivamente, nas Figuras 31, 32 e 33 As características espectrais dos compostos são bastante próximas daquelas mostradas pelo ligante, indicando a sua presença nos complexos isolados. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes aos três compostos (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro; m/F, banda média para forte).

Composto 1: 3459 (F), 3071 (f), 3039 (f), 3001 (f), 2925 (f), 2309 (f), 2064 (f), 1817 (f), 1729 (o), 1635 (F), 1557 (m), 1451 (f), 1410 (f), 1329 (f), 1283 (o), 1240 (o), 1190 (F), 1153 (m/F), 1081 (f), 1042 (F), 989 (o), 934 (f), 900 (f), 873 (f), 811 (f), 774 (f), 729 (f), 693 (f), 660 (f), 607 (f), 576 (f), 542 (f), 518 (f), 491 (o), 459 (f) cm⁻¹.

Composto 2: 3736 (f), 3440 (F), 3068 (o), 2997 (f), 2928 (f), 2857 (o), 2405 (f), 2042 (f), 1637 (F), 1563 (m/F), 1453 (f), 1407 (f), 1342 (f), 1312 (o), 1240 (F), 1175 (F), 1154 (F), 1091 (f), 1038 (m/F), 978 (f), 959 (o), 884 (f), 857 (f), 802 (f), 769 (f), 724 (f), 693 (f), 666 (f), 613 (f), 591 (f), 556 (f), 534 (f), 510 (o), 481 (f), 453 (f) cm⁻¹.

Composto 3: 3523 (m), 3487 (m), 3362 (m/F), 3252 (m), 3011 (o), 2933 (f), 2875 (o), 2805 (f), 2249 (f), 2184 (f), 2056 (f), 1643 (F), 1627 (F), 1552 (F), 1450 (f), 1433 (f), 1411 (m/F), 1350 (m), 1312 (f), 1282 (f), 1244 (m/F), 1187 (m/F), 1157 (F), 1080 (f), 1058 (f), 1030 (F), 1000 (f), 891 (f), 828 (f), 772 (f), 737 (f), 706 (f), 608 (f), 595 (f), 570 (f), 530 (f), 508 (f), 468 (f) cm⁻¹.



Figura 33. Espectro vibracional do complexo binuclear 1 (amostragem: pastilha de KBr).



Figura 34. Espectro vibracional do complexo binuclear 2 (amostragem: pastilha de KBr).



Figura 35. Espectro vibracional do complexo binuclear 3 (amostragem: pastilha de KBr).

Em todos os complexos, podem ser observadas bandas largas e fortes na região de 3400 cm⁻¹ (3459, 3440 e 3362 cm⁻¹, para os compostos **1**, **2** e **3**, respectivamente), associadas aos estiramentos O-H provenientes do solvente de hidratação. No composto **3**, aparece em 3252 cm⁻¹ a freqüência relacionada à vibração de estiramento O-H das moléculas de água de coordenação.

As freqüências associadas ao estiramento v(C=N) da função imina podem ser observadas como uma banda fina e intensa em 1635 (1), 1637 (2) e 1627 cm⁻¹ (3). Esta banda está presente em 1639 cm⁻¹ no espectro do ligante livre. O composto 3 apresenta uma banda fina e intensa em 1643 cm⁻¹, relacionada ao estiramento v(C=O) de aldeído. Esta banda não se encontra presente no espectro do ligante e sim no de seu precursor, o Hdfmp, a 1682 cm⁻¹. A absorção se encontra deslocada para menor número de ondas, novamente devido à coordenação. A presença desta banda sugere a quebra parcial (hidrólise) do ligante durante a complexação, perdendo um de seus braços coordenantes e regenerando, em seu lugar, a função aldeído original.

Há também o desaparecimento, nos espectros dos complexos, da absorção em 1389 cm⁻¹, δ (C-O-H), o que é indício de que o fenol é desprotonado no

processo de coordenação. Além disso, a banda em 1259 cm⁻¹, $v(C-O)_{fenol}$, se vê deslocada para 1240 cm⁻¹, tanto no composto **1** quanto em **2**, e deslocada para 1244 cm⁻¹ no composto **3**, confirmando assim o envolvimento do grupo fenolato na coordenação.

No espectro do ligante livre, observam-se duas bandas finas e de forte intensidade em 1047 e 1195 cm⁻¹, referentes às vibrações de estiramento v(SO₃⁻) dos grupos sulfonato. Para todos os complexos, esses estiramentos aparecem, respectivamente, em 1042 e 1153 cm⁻¹ (1), em 1039 e 1154 cm⁻¹ (2) e em 1030 e 1157 cm⁻¹ (3). Observa-se que as absorções encontram-se deslocadas para regiões de menores números de ondas se comparadas com a absorção correspondente no ligante livre devido à coordenação, que reduz a frequência do movimento vibracional da ligação.

Nos compostos 1 e 2, as bandas observadas em 1451 e 1557 cm⁻¹ (1) e 1407 e 1563 cm⁻¹ (2), ausentes no espectro do ligante não coordenado, encontramse associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico, v_s (COO) e v_{as} (COO), do ânion acetato. A diferença numérica entre as freqüências dessas vibrações dá indícios sobre o modo de coordenação do acetato. Assim sendo, pode-se concluir que, em 1, este ânion está coordenado na forma bidentada em ponte, enquanto que em 2 ele se encontra coordenado na forma monodentada em ponte ($\Delta_1 = 106$ cm⁻¹ e $\Delta_2 = 156$ cm⁻¹) [51].

Assim, propõe-se que, nos compostos 1 e 2, o ligante, binucleante, coordena-se a dois íons metálicos, zinco(II) e cobre(II), respectivamente, com NC=4 para todas as espécies centrais. Cada centro metálico se liga através do sítio tridentado constituído pelo nitrogênio imínico, o oxigênio do sulfonato e pelo oxigênio fenólico. Este último atuaria como ponte endógena entre os metais. Cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena acetato completando a esfera de coordenação. Esta ponte seria, como mencionado acima, bidentada para o composto 1 e monodentada para o composto 2.

Já para o composto **3**, propõe-se que duas moléculas do ligante, na sua forma parcialmente hidrolisada, coordenam-se a dois íons metálicos níquel(II) numa espécie de dímero altamente simétrico. Cada metal teria NC=6, com o plano equatorial da esfera de coordenação formado pelo nitrogênio imínico de um ligante, o oxigênio aldeídico do outro (em posições relativas *cis*) e duas pontes endógenas fenolato, uma proveniente de cada ligante. Nas posições apicais, uma

molécula de água e um oxigênio de grupamento sulfonato completariam a esfera de coordenação de cada centro metálico (Figura 30).

Complexos binucleares de cobre(II) e níquel(II) da forma parcialmente hidrolisada de LIT já foram sintetizados anteriormente por Xiu-Ying Quin *et al.* [45], conforme descrito na Introdução. Porém, são diferentes dos relatados neste trabalho. No complexo de cobre aqui apresentado, **2**, não há a quebra de um dos braços coordenantes do ligante. Já em **3**, diferentemente do composto de Xiu-Ying Quin, há o envolvimento dos grupos sulfonato na coordenação, o que fica em evidência após análise dos espectros IV. As bandas referentes aos estiramentos v(SO₃⁻) para o complexo da literatura são 1175 e 1041 cm⁻¹, enquanto que para **3** são 1157 e 1030 cm⁻¹. Assim, as absorções encontram-se deslocadas para regiões de menores números de ondas para o composto **3**, o que foi atribuído ao efeito da coordenação. Ambos os complexos possuem NC=6. Existem quatro moléculas de água completando a esfera de coordenação em [Ni₂(C₁₁H₁₁NO₅S)₂(H₂O)₄]·2 H₂O e apenas duas em **3**, devido ao fato dos oxigênios de sulfonato participarem da complexação aos centros metálicos. Isso será mais bem apresentado na discussão da análise termogravimétrica, a seguir.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A curva TG do composto 1 encontra-se na Figura 34. Na Tabela 6, estão todas as perdas correspondentes a esse composto.



Figura 36. Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) para **1**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min⁻¹.

Etapa	ΔT (°C)	%	Massa exp. (calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	25 - 120	8,79	54,44 (54,06)	3 H ₂ O
2	120 - 490	30,25	187,34	-
3	490 - 850	33,86	209,69	-
Resíduo final	>850	26,74	165,60 (162,74)	2 ZnO

Tabela 6. Análise termogravimétrica do composto

A decomposição térmica de 1 ocorre em três etapas, sendo a última delas, possivelmente, constituída de vários processos. No intervalo de 25 a 120 °C, acontece a perda de 8,79% da massa inicial de complexo, correspondendo à saída de três moléculas de água de hidratação (teórico: 8,73%). Não foi possível se efetuar atribuições para as outras duas perdas de massa. Entretanto, após 850 °C, é formado um resíduo estável correspondente a 26,74% da massa inicial de

complexo, o qual foi atribuído a dois equivalentes de ZnO (teórico: 26,29%). Esta constitui uma maneira alternativa de se obter a porcentagem de metal na amostra.

A curva TG do complexo 2 encontra-se na Figura 35. Na Tabela 7, estão todas as perdas correspondentes a esse composto.



Figura 37. Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) para **2**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min⁻¹.

Etapa	ΔT (°C)	%	Massa exp. (calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	25 - 100	2,41	13,92 (16,02)	½ CH₃OH
2	100 - 450	41,07	237,18	-
3	450 - 805	28,84	166,55	
Resíduo final	>805	26,89	155,29 (159,08)	2 CuO

Tabela 7. Análise termogravimétrica do composto 2

A decomposição térmica de **2** também ocorre em três etapas, sendo a última delas, possivelmente, constituída de vários processos. Na faixa de temperatura de 25 a 100 °C, há a perda de 2,41% da massa inicial de complexo,

correspondendo à perda de meia molécula de metanol de solvatação (teórico: 2,77%). Não foi possível se efetuar atribuições para as outras duas perdas de massa. Entretanto, após 805 °C, é formado um resíduo estável correspondente a 26,89% da massa inicial de complexo, o qual pode ser atribuído à presença de dois equivalentes do composto CuO (teórico: 27,55%).

A curva TG do composto **3** encontra-se na Figura 36. Na Tabela 8, estão todas as perdas correspondentes a esse composto.



Figura 38. Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) para **3**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min⁻¹.

Etapa	ΔT (°C)	%	Massa exp. (calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	25 - 80	2,77	20,16 (18,02)	1 H ₂ O
2	80 - 140	2,63	19,15 (18,02)	1 H ₂ O
3	140 - 250	4,74	34,51 (36,04)	2 H ₂ O
4	250 - 510	43,84	319,20	-
5	510 - 800	27,41	199,57	-
Resíduo final	>800	18,15	132,15 (149,42)	2 NiO

Tabela 8. Análise termogravimétrica do composto 3

A decomposição térmica de **3** ocorre em cinco etapas, sendo a última delas, possivelmente, constituída de vários processos. No intervalo de 25 a 250 °C ocorre a perda de 10,14% da massa inicial de complexo, que foi atribuída à saída de quatro moléculas de água no total (teórico: 9,89%). Essa perda de massa pode ser subdividida em três etapas independentes, muito bem visualizadas na curva DTG: na faixa de 25 a 140 °C há duas perdas de 2,77% e 2,63%, equivalentes a duas moléculas de água de hidratação (teórico: 2,47% por cada molécula de água) e, no intervalo de 140 a 250 °C observa-se uma perda de massa de 4,74%, equivalente a duas moléculas de água de coordenação por molécula de complexo (teórico: 4,95%).

Com isto, é demonstrado que somente duas moléculas de água completam a esfera de coordenação dos centros de níquel(II) no complexo **3**, uma por centro metálico, diferentemente do que acontece em $[Ni_2(C_{11}H_{11}NO_5S)_2(H_2O)_4]\cdot 2 H_2O$ [45], onde são necessárias quatro moléculas de água para completar a esfera de coordenação dos metais.

Não foi possível se efetuar atribuições para a quarta e quinta etapas de perda de massa. Contudo, após 800 °C é formado um resíduo estável correspondente a 18,15% da massa inicial de complexo. Esse resíduo pode ser

atribuído a dois equivalentes de NiO (teórico: 20,52%) que restariam, uma vez decomposta a parte orgânica de **3**.

Os resultados obtidos com a termogravimetria confirmam o fato dos três compostos serem binucleares, visto que deles, ao fim do ensaio, só restaram dois equivalentes do óxido do respectivo metal.

No termograma do ligante LIT observa-se um maior número de etapas de decomposição térmica quando comparado ao dos seus compostos de coordenação. Foi observado que a maior perda de massa (13,40%) de LIT ocorreu na faixa de temperatura de 200-340 °C, enquanto para os seus complexos a etapa de maior perda de massa ocorre na faixa de 350-450 °C, mostrando que é necessária uma maior temperatura para a decomposição da amostra devido à coordenação.

4.2.3

Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível constitui uma técnica eficaz para fornecer informações sobre a estrutura eletrônica de complexos metálicos e compostos puramente orgânicos. Nos espectros UV-Vis de complexos metálicos, as principais bandas de absorção registradas são atribuídas basicamente a três tipos de transições eletrônicas. As absorções relacionadas às transições internas dos ligantes, LT ($n \rightarrow \pi^* e \pi \rightarrow \pi^*$), onde n é o orbital não ligante, π é o orbital ligante e π^* é orbital anti-ligante, tendo a transição n $\rightarrow \pi^*$ um valor baixo de absortividade molar (ϵ), enquanto a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ possui elevado valor para ε. As bandas relacionadas às transições de transferência de carga, CT. Em uma transição, um elétron é movido entre orbitais que são predominantemente ligantes e orbitais que são predominantemente metálicos. A transição é então classificada como transição de transferência de carga do ligante para o metal, LMCT $(\pi \rightarrow d\pi)$ ou como transferência de carga do metal para o ligante, MLCT $(d\pi \rightarrow \pi^*)$. Este tipo de transição é normalmente mais observada em complexos que possuem orbitais π^* semipreenchidos, especialmente nos complexos de ligantes aromáticos. O outro tipo de transição, de menor intensidade, são as transições d-d, [52].

As Figuras 37, 38 e 39 mostram o espectro eletrônico do ligante (linha preta) superposto aos dos seus complexos 1, 2 e 3 (vermelha), respectivamente. A análise dos complexos foi feita em soluções de DMSO, nas concentrações de 9,1 x 10^{-5} mol L⁻¹ (1); 9,7 x 10^{-5} mol L⁻¹ (2) e 7,6 x 10^{-5} mol L⁻¹ (3). Decorrida uma semana, essas soluções foram novamente ensaiadas e os complexos se mostraram estáveis em DMSO, sendo obtidos os mesmos espectros.



Figura 39. Espectros eletrônicos de LIT (preto, 8,0 x 10^{-5} mol L⁻¹) e do composto **1** (vermelho, 9,1 x 10^{-5} mol L⁻¹) em solução de DMSO.

O espectro do composto **1** apresentou uma banda de absorção bem definida em 420 nm. A absortividade molar (ϵ) calculada para esta banda é 18680 L mol⁻¹ cm⁻¹; o valor elevado refere-se a uma transição permitida, possivelmente uma banda de transferência de carga zinco(II) \Rightarrow ligante. Há ainda uma pequena absorção em 485 nm (1100 L mol⁻¹ cm⁻¹).



Figura 40. Espectros eletrônicos de LIT (preto, 8,0 x 10^{-5} mol L⁻¹) e do composto **2** (vermelho, 9,7 x 10^{-5} mol L⁻¹) em solução de DMSO.

O espectro do composto **2** apresentou uma banda de absorção bem definida em 380 nm. A absortividade molar desta banda é de 7730 L mol⁻¹ cm⁻¹, o valor elevado refere-se a uma transição permitida. Essa banda foi atribuída à transição de transferência de carga do ligante para os orbitais vazios ou semi-preenchidos dos íons metálicos.

As bandas provenientes das transições d-d do metal não puderam ser observadas, uma vez que apresentam baixos valores de absortividade molar, sendo necessário um grande aumento de concentração da solução, para além dos limites impostos pela solubilidade do composto.



Figura 41. Espectros eletrônicos de LIT (preto, 8,0 x 10^{-5} mol L⁻¹) e do composto **3** (vermelho, 7,6 x 10^{-5} mol L⁻¹) em solução de DMSO.

O espectro do composto **3** apresentou uma banda de absorção bem definida em 440 nm. A absortividade molar desta banda é de 21710 L mol⁻¹ cm⁻¹, o valor elevado refere-se a uma transição permitida. Essa banda foi atribuída à uma possível transição de transferência de carga do ligante para os orbitais vazios ou semi-preenchidos dos íons metálicos.

As bandas provenientes das transições d-d do metal não puderam ser observadas, uma vez que apresentam baixos valores de absortividade molar, sendo necessário um grande aumento de concentração da solução, para além dos limites impostos pela solubilidade do composto.

4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR dos compostos 2 e 3 foram medidos em colaboração com o Prof. Dr. Odivaldo Cambraia Alves, do Departamento de Química da UFF, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As amostras foram estudadas no estado sólido, à temperatura ambiente. Ambos os complexos mostraram-se

silenciosos ao EPR; este resultado é atribuído à proximidade dos centros metálicos, juntamente com a presença das pontes, que faz com que os spins dos elétrons desemparelhados apresentem forte acoplamento antiferromagnético (via pontes fenolato, principalmente, embora em 2 a participação da ponte acetato não possa ser completamente descartada).

4.2.5 Cálculos de modelagem computacional

Com o objetivo de auxiliar na proposição estrutural dos complexos 1, 2 e 3, foram realizados cálculos de otimização em fase gasosa, para a obtenção de parâmetros estruturais a partir das conformações mais estáveis para esses compostos. A abordagem seguida foi a mesma utilizada para o ligante, em que um processo iterativo de cálculo e posterior comparação dos espectros vibracionais simulados e experimentais permitiu decidir qual a melhor estrutura/conformação para cada complexo. As estruturas em fase gasosa otimizadas para os compostos 1, 2 e 3 são mostradas nas Figuras 40, 41 e 42 e os dados relacionados às principais freqüências vibracionais (IV), teóricas e experimentais, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação encontram-se listados, respectivamente, nas Tabelas 9, 10 e 11 (complexo 1); 12, 13 e 14 (complexo 2); 15 e 16 (complexo 3).



Figura 42. Estrutura otimizada para **1** em fase gás (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Banda	Valor experimental (cm ⁻¹)	Valor teórico (cm ⁻¹)
N(C–O) _{fenol}	1240	1253
$\mathrm{N}(C=N)_{imina}$	1635	1641
$v_s(COO)_{acetato}$	1451	1453
$v_{as}(COO)_{acetato}$	1557	1564
v(SO ₃ ⁻)	1042 1153	1031 1181

 Tabela 9. Principais bandas no IV, experimentais e teóricas, para o composto 1

Ligação	Distância interatômica (Å)
C(8)=N(1)	1,289
N(1)–C(10)	1,470
C(11)–S(1)	1,838
S(1)–O(6)	1,560
Zn(1)–O(6)	1,924
Zn(1)–O(8)	1,940
Zn(1)–N(1)	2,001
Zn(1)–O(1)	1,994
C(9)=N(2)	1,289
N(2)–C(12)	1,471
C(13)–S(2)	1,838
S(2)–O(7)	1,559
Zn(2)–O(7)	1,924
Zn(2)–O(9)	1,942
Zn(2)–N(2)	2,004
Zn(2)–O(1)	1,995
Zn(1)…Zn(2)	3,309

Tabela 10. Principais distâncias de ligação calculadas para o composto 1

Ligações	Ângulos (°)
O(1)–Zn(1)–O(6)	108,25
O(1)–Zn(1)–N(1)	92,79
N(1)–Zn(1)–O(6)	98,88
O(6)–Zn(1)–O(8)	108,25
O(8)–Zn(1)–O(1)	102,66
N(1)–Zn(1)–O(8)	129,19
O(1)–Zn(2)–O(7)	127,64
N(2)–Zn(2)–O(1)	92,69
O(1)–Zn(2)–O(9)	103,00
O(9)–Zn(2)–O(7)	107,94
O(7)–Zn(2)–N(2)	98,86
N(2)–Zn(2)–O(9)	129,28
Zn(1)-O(1)-Zn(2)	112,10

 Tabela 11. Principais ângulos de ligação calculados para a esfera de coordenação de 1



Figura 43. Estrutura otimizada para **2** em fase gás (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Banda	Valor experimental (cm ⁻¹)	Valor teórico (cm ⁻¹)
v(C–O) _{fenol}	1240	1267
v(C=N) _{imina}	1637	1635
vas(COO)acetato	1563	1662
$v_{s}(COO)_{acetato}$	1407	1437
v(SO ₃ ⁻)	1038 1154	1062 1151

|--|

Ligação	Distância Interatômica (Å)
C(8)=N(2)	1,289
N(2)–C(12)	1,472
C(13)–S(2)	1,828
S(2)–O(7)	1,556
Cu(1)–O(7)	1,951
Cu(1)–O(1)	1,996
Cu(1)–O(8)	1,947
Cu(1)–N(2)	1,943
C(7)=N(1)	1,288
N(1)–C(10)	1,472
C(11)–S(1)	1,827
S(1)–O(6)	1,552
Cu(2)–O(6)	1,924
Cu(2)–O(1)	1,996
Cu(2)–O(8)	1,969
Cu(2)–N(1)	1,919
Cu(1)…Cu(2)	3,122
O(8)–C(15)	1,348

Tabela 13. Principais distâncias de ligação calculadas para o composto 2

C(15)–O(9)	1,227

Ligações	Ângulos (°)
N(2)–Cu(1)–O(7)	95,61
N(2)–Cu(1)–O(1)	90,80
O(1)–Cu(1)–O(8)	75,82
O(8)–Cu(1)–O(7)	99,18
N(1)-Cu(2)-O(6)	98,06
N(1)-Cu(2)-O(1)	92,92
O(1)–Cu(2)–O(8)	75,35
O(8)–Cu(2)–O(6)	100,06
Cu(1)–O(1)–Cu(2)	102,88
Cu(1)–O(8)–Cu(2)	105,72

 Tabela 14. Principais ângulos de ligação calculados para a esfera de coordenação de 2



Figura 44. Estrutura otimizada para **3** em fase gás (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Ligação	Distância Interatômica (Å)
C(18)=N(2)	1,328
C(8)–O(2)	1,323
N(2)–C(21)	1,432
C(22)–S(2)	1,783
S(2)–O(10)	1,648
C(16)=O(4)	1,297
Ni(1)–N(2)	1,911
Ni(1)–O(12)	2,544
Ni(1)–O(2)	1,718
Ni(1)–O(1)	1,724
Ni(1)–O(10)	2,182
Ni(1)–O(4)	1,887
C(17)=O(3)	1,292
C(4)–O(1)	1,326
N(1)–C(19)	1,423
C(20)–S(19)	1,798
S(1)–O(9)	1,653
C(15)=N(1)	1,327

Tabela 15. Principais distâncias de ligação calculadas para o composto 3

Ni(2)–N(1)	1,882
Ni(2)–O(11)	2,549
Ni(2)–O(1)	1,717
Ni(2)–O(2)	1,729
Ni(2)–O(9)	2,227
Ni(2)–O(3)	1,849
Ni(1)…Ni(2)	2,730

Ligações	Ângulos (°)
O(1)–Ni(1)–N(2)	171,48
O(2)–Ni(1)–O(4)	169,33
O(10)–Ni(1)–O(12)	173,05
O(1)–Ni(2)–O(3)	172,69
O(2)–Ni(2)–N(1)	169,49
O(9)–Ni(2)–O(11)	174,33
Ni(1)–O(1)–Ni(2)	104,99
Ni(1)–O(2)–Ni(2)	104,78

 Tabela 16. Principais ângulos de ligação calculados para a esfera de coordenação de 3

Os complexos não apresentaram grandes diferenças espectroscópicas entre as freqüências calculadas e aquelas obtidas experimentalmente. A maior discrepância foi encontrada para o estiramento assimétrico $v_{as}(COO)$ do grupo acetato para o composto 2 (experimental: 1563 cm⁻¹; teórico: 1662 cm⁻¹), uma diferença de 100 cm⁻¹, a qual pode ser explicada pelo possível envolvimento deste grupamento na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, que não são levadas em consideração no cálculo. Sendo assim, consideramos aceitáveis as propostas estruturais efetuadas.

As estruturas otimizadas para 1 e 2 são muito semelhantes e mostram compostos de coordenação binucleares, contendo íons zinco(II) ou cobre(II), respectivamente, como espécies centrais. Os centros são tetracoordenados e encontram-se unidos, em ambos os complexos, por uma ponte exógena do tipo acetato. Entretanto, como já foi explicado na seção de espectroscopia vibracional, o padrão de coordenação desta ponte é diferente nesses compostos: enquanto o acetato se coordena de forma bidentada em 1, ele aparece ligado de maneira monodentada em 2. Uma explicação plausível para este fato reside nas diferentes

geometrias de coordenação em torno das espécies centrais. No composto 1, os centros metálicos apresentam geometria tetraédrica (Figura 43), afirmação que pode ser reforçada pelo valor médio dos ângulos da esfera de coordenação, igual a 106,7° para Zn(1) e a 110,0° para Zn(2), valores muito próximos aos esperados para um arranjo tetraédrico perfeito (109,5°). Esta disposição dos ligantes em torno dos íons zinco(II) abre espaço para a coordenação bidentada do ânion acetato [distância Zn(1)…Zn(2) de 3,309 Å]. Por outro lado, no composto 2, os centros metálicos possuem geometria quadrática planar; o valor médio dos ângulos de ligação na região de coordenação é de 90,3° para Cu(1) e de 91,6° para Cu(2), que são valores praticamente idênticos aos esperados para um arranjo quadrático perfeito (90°). Isto leva a uma redução forçada no ângulo "de mordida" disponível para a ponte, a qual se coordena então de forma monodentada [distância Cu(1)…Cu(2) de 3,122 Å]. Tanto em 1 quanto em 2, a esfera de coordenação de cada metal é completada por um nitrogênio imínico, um oxigênio do grupo sulfonato e o oxigênio de fenolato, que atua como ponte endógena entre as espécies centrais. A distância média de ligação zinco-átomo doador é igual a 1,966 Å, enquanto a distância média de ligação cobre-átomo doador é ligeiramente menor, de 1,956 Å.

Até onde temos conhecimento, 1 e 2 constituem os primeiros exemplos de complexos binucleares do ligante LIT (não-hidrolisado).



Figura 45. Visão poliédrica mostrando a geometria tetraédrica em torno dos centros metálicos de **1**. Acima, à esquerda, e abaixo: os dois centros metálicos; acima, à direita, apenas um dos centros metálicos na visão lateral. Átomos em vermelho correspondem ao oxigênio; em azul, ao nitrogênio; e o centro poliédrico em lilás corresponde aos íons zinco(II).

A estrutura otimizada para 3 mostra um composto de coordenação binuclear, contendo íons Ni(II) como espécies centrais, que não é propriamente do ligante LIT, mas de uma forma parcialmente hidrolisada do mesmo que denominamos LIT*. Mais exatamente, 3 é um dímero, em que dois íons níquel(II) associam-se a dois diânions LIT* e a duas moléculas de água, formando uma espécie neutra e altamente simétrica. Os centros metálicos são hexacoordenados e estão ligados por duas pontes endógenas do tipo fenolato (uma proveniente de cada ligante LIT*). Geometria octaédrica levemente distorcida é observada para os centros metálicos de 3 (Figura 44), com uma molécula de água e um oxigênio de sulfonato ocupando as posições axiais de cada centro de níquel(II). O plano de coordenação equatorial é composto por um nitrogênio imínico, um oxigênio de aldeído e dois oxigênios de fenolato, que atuam como pontes endógenas. A distância inter-metálica calculada para **3** é de 2,730 Å, o menor valor dentre todos os compostos sintetizados neste trabalho. Certamente, a dupla ponte fenolato presente na estrutura possui uma parcela importante de contribuição nesse parâmetro. Essa pequena distância inter-metálica é sustentada pelos resultados de EPR, que mostram a ocorrência de um forte acoplamento antiferromagnético entre os centros de níquel(II). A distância média das ligações Ni(1)–ligante equatorial, com seu respectivo desvio padrão, é $1,81 \pm 0,10$ Å. No caso das ligações Ni(2)–ligante equatorial, calculou-se um valor de $1,79 \pm 0,08$ Å. Conforme discutido acima, o ápice dos octaedros é comum para ambos os centros: um oxigênio de água e um de um dos grupos sulfonato. As respectivas distâncias de ligação são 2,544 e 2,182 Å para Ni(1) e 2,549 e 2,227 Å para Ni(2), ou seja, as moléculas de água encontram-se mais afastadas dos metais que os oxigênios dos grupamentos sulfonato. Finalmente, cabe novamente destacar que, embora um complexo binuclear de níquel(II) do ligante LIT* já tenha sido descrito na literatura [44,45] este é o primeiro composto dimérico de LIT* que apresenta envolvimento dos oxigênios de sulfonato na coordenação aos metais.



Figura 46. Visão poliédrica mostrando a geometria octaédrica em torno dos centros metálicos de **3**. Acima, à esquerda, e abaixo: os dois centros metálicos; acima, à direita, apenas um dos centros metálicos na visão lateral. Átomos em vermelho correspondem ao oxigênio; em azul, ao nitrogênio; e o centro poliédrico em azul corresponde aos íons níquel(II).

De maneira geral, algumas diferenças entre as distâncias de ligação calculadas para LIT e os correspondentes valores nos complexos sintetizados foram observadas. Por exemplo, as distâncias teóricas para as ligações imínicas C(8)=N(2) e C(7)=N(1) são, respectivamente, iguais a 1,274 e 1,280 Å no ligante LIT, mas mudam para 1,289 Å em 1 e para 1,288 e 1,289 Å em 2, mostrando que a complexação promove um pequeno aumento das distâncias e torna as ligações mais simétricas. Outra diferença observada é a distância de ligação C(4)-O(1), envolvendo o oxigênio fenólico: para LIT, temos o valor de 1,494 Å, enquanto que para 1 (1,327 Å) e 2 (1,317 Å) nota-se uma pronunciada diminuição dessa distância, certamente devido à complexação simultânea a dois centros metálicos. Estas comparações não são tão óbvias para o composto 3, uma vez que ele é constituído de uma forma parcialmente hidrolisada de LIT (LIT*), e não o próprio ligante.

Apesar de já existirem relatos na literatura de compostos de cobre e níquel de LIT*, os nossos complexos, como explicado acima, são diferentes. Essas diferenças podem ser reflexo da utilização de diferentes condições experimentais por ocasião das sínteses. No complexo de cobre(II), por exemplo, utilizamos acetato de cobre(II) enquanto CuSO₄ foi usado por Xiu-Ying Qin *et al.* [45]. Para o complexo de níquel(II) usamos acetato de níquel(II), diferentemente de Xiu-Ying Qin *et al.*, que usou NiCl₂·6H₂O. Outra diferença é o tempo reacional, utilizamos 6 horas de reação para ambos complexos enquanto que no artigo referido são utilizadas 12 horas para o composto de cobre(II) e 7 horas para o composto de níquel(II).

4.3 Ensaios preliminares de toxicidade aguda em *Artemia salina*

Como mencionado anteriormente, testes de toxicidade aguda em *Artemia* salina foram realizados, em colaboração com a Profa. Dra. Roberta L. Ziolli, apenas para o ligante LIT e o complexo 1, devido a ambos serem hidrossolúveis. A Figura 45 apresenta o resultado do ensaio efetuado com o composto 1.



Figura 47. Ensaio de toxicidade aguda em *Artemia salina* para **1**. Resultados expressos como número de indivíduos mortos (número de indivíduos total = 10) em função da concentração, em mg L⁻¹, de complexo **1**. Inset: o parâmetro x0 corresponde à LD_{50} para o composto em questão.

Foi observada, tanto para o ligante LIT (dados não mostrados na figura) quanto para o composto 1, uma atividade dependente da concentração. Os valores médios de LD_{50} para LIT e o seu complexo de zinco(II) são, respectivamente, 457 e 141 mg L⁻¹, o que corresponde a 970 (LIT) e 230 (1) μ mol L⁻¹. Assim, o complexo de zinco(II) de LIT é aproximadamente quatro vezes mais ativo que o

ligante livre, nas mesmas condições experimentais. De acordo com Meyer *et al*.[47], ambos os compostos são classificados como tóxicos (LD_{50} <1000 mg L⁻¹).

A toxicidade contra *A. salina* mostra boa correlação com a atividade citotóxica frente a alguns tumores sólidos humanos [48]. Portanto, propriedades antitumorais poderiam, a princípio, ser esperadas para o composto **1** e para LIT. Além disso, ambos são solúveis em água, o que poderá facilitar futuramente os ensaios de toxicidade *in vivo*. Recentemente, o nosso grupo de pesquisa publicou um trabalho sobre o complexo de zinco(II) do agente anti-tuberculose isoniazida [53]. O composto descrito nesse paper apresentou uma LD₅₀ igual a 174(3) mg L⁻¹ (desvio-padrão entre parênteses) em *A. salina*. Sendo assim, o complexo **1**, apresentado nesta dissertação, é ainda mais ativo que o publicado anteriormente pelo grupo do Prof. Nicolás A. Rey, com uma LD₅₀ próxima à do Lapachol, um composto de referência, que é igual a 281 μ mol L⁻¹.