



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE SÍNTESE INORGÂNICA E BIOINORGÂNICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CÁDMIO(II) COM
BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS**

Sérgio Macêdo Soares

Orientador

Sebastião de Souza Lemos

**Brasília-DF
2009**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CÁDMIO(II)
COM BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS

SÉRGIO MACÊDO SOARES
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

FEVEREIRO, 2009

*A Deus e a minha mãe, Izabel, fontes de
inspiração e força para continuar lutando.*

Ao Prof. Sebastião de Souza Lemos pelo acolhimento, paciência, amizade e exemplos de profissionalismo e honestidade.

Muito obrigado

AGRADECIMENTOS

Aos professores: Dr. José A. Dias, Dra. Claudia C. Gatto e Dr. Silvia Cláudia L. Dias, pelas contribuições como membros da banca examinadora;

Ao Dr. Davi F. Back e ao prof. Dr. Ernesto S. Lang, pela determinação da estrutura cristalina e molecular apresentada nesse trabalho;

Ao prof. Karl E. Bessler pelos reagentes cedidos e disposição em sempre nos ajudar;

À profa. Dra. Maria José A. Sales e à profa. Dr. Jussara A. Durães, pelas interpretações e análises Termogravimétricas realizadas nesse trabalho;

À profa. Dra. Silva Cláudia L. Dias, ao prof. Dr. José A. Dias e ao aluno Fellipe Garcia pelas Microanálises realizadas nesse trabalho;

À profa. Dra. Inês Sabione por contribuir com as análises de RMN e estar sempre disposta a ajudar;

À colega e amiga Viviane Aparecida Falcomer pela “co-orientação”, incentivo, companheirismo, ajuda, conselhos e boas risadas;

Aos colegas de laboratório e do Instituto de Química: Elizeu, Vinner, Pedro, Marianne, Waléria, Valéria, Fernanda, Bárbara, Ernani, Lucília, Thiago, Fellipe e Júnia, por mostrarem que além do trabalho e da frieza dos laboratórios também há calor humano nesse ambiente;

Aos meus familiares, em especial aos meus irmãos: Paulo, Júlio, Julival, Fábio, Mano, Jaime, Efraim, Roberto, Débora e Tiago pelo amor fraternal, incentivo e orações a mim direcionadas;

Aos anjos: tia Só, tio Vadinho e tia Neuza pelas orações e amizade;

Aos meus amigos “Made in Bahia”: Vagno, André, Lane, Feka, Gilda, Sirlene, Tâmara, Ciro, Caline, Bia, Gabriel, Daniel e Nenguinha (*in memoriam*) pela certeza de que sempre terei um ombro e uma palavra de amiga em qualquer momento da vida (a recíproca também é verdadeira);

Aos meus amigos “*Made in Brasília*”: Dyego, Emilia, Jorjão e Dedé, pelos momentos de descontração e companheirismo;

A todos os funcionários do IQ, em especial ao Júnior, Thiago, “Inó” e D. “Cleta”,
que muito contribuíram para o bom andamento desse trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

δ	Deslocamento químico em ppm
ν	Vibração de estiramento
1·3H ₂ O	[Cd ₂ (Nq) ₄ (H ₂ O) ₄]·3H ₂ O
2	[Cd(trop) ₂]
3	[Cd ₂ (aliz) ₄ (H ₂ O) ₆]
4	[Cd ₂ (cris) ₄ (H ₂ O) ₄]
5	Cd(L ₁)(H ₂ O) ₄ (Cd ^{II} + L-metionina e salicilaldeído) <i>in situ</i>
6	Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + β -alanina e salicilaldeído) <i>in situ</i>
7	Cd(L ₃)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + L-alanina e salicilaldeído) <i>in situ</i>
8	Cd(L ₄)(H ₂ O) ₂ (Cd ^{II} + L-histidina e salicilaldeído) <i>in situ</i>
9	Cd(L ₁)(H ₂ O) ₄ (Cd ^{II} + L-metionina e naftaldeído) <i>in situ</i>
10	Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + β -alanina e naftaldeído) <i>in situ</i>
11	Cd(L ₃)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + L-alanina e naftaldeído) <i>in situ</i>
12·H ₂ O	[Cd(BSMETSAL)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O
13	Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + β -alanina + Salicilaldeído) “template”
14	Cd(L ₁)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + L-alanina + Salicilaldeído) “template”
15·H ₂ O	[Cd(BSMET2HN)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O
16	Cd(L ₁)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + β -alanina + naftaldeído) “template”
17	Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ (Cd ^{II} + L-alanina + naftaldeído) “template”
18	Cd(L ₁)(H ₂ O) ₂ (Cd ^{II} + L-histidina + naftaldeído) “template”
19	Cd(BSBALA2HN) ₂ (H ₂ O) ₂]
ala	L-alaninato
BSALASAL	Base de Schiff derivada da L-alanina e salicilaldeído
BSBALASAL	Base de Schiff derivada da β -alanina e salicilaldeído
BSCISSAI	Base de Schiff derivada da L-cisteína e salicilaldeído
BSHISSAL	Base de Schiff derivada da L-histidina e salicilaldeído
BSMETSAL	Base de Schiff derivada da L-metionina e salicilaldeído
BSALA2HN	Base de Schiff derivada da L-alanina e naftaldeído
BSBALA2HN	Base de Schiff derivada da β -alanina e naftaldeído
BSHISSAL	Base de Schiff derivada da β -histidina e naftaldeído
BSMET2HN	Base de Schiff derivada da L-metionina e naftaldeído
C ₅ H ₅ NO	Piridol

ClO_4^-	Íon perclorato
dd	Duplo dubleto
ddd	dubleto de dubleto de dubleto
DHA	Ácido Dihidroacético
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
EDTA	Ácido Etilenodiaminatetracetíco
en	Etilenodiamina
gli	L-glicinato
HALiz	Alizarina
HCris	Crisazina
Hnq	2-hidroxi-1,4-naftoquinona
HTrop	Tropolona
im	Imidazolato
IV	Infravermelho
L-Met	L-metionina
m	Multipleteo
MeOH	Metanol
NMet	N-2-piridilmetil-DL-metionina
P. F.	Ponto de Fusão
phe	L-fenilalaninato
pz	pirazolato
pro	L-prolinato
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singleto
S_2CNEt_2	dietilcarbamato
t	Tripleto
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação da estrutura da β -alanina.....	02
Figura 02	Representação esquemática da formação das ligações: (A) peptídica e (B) ponte de dissulfeto.....	02
Figura 03	Representação esquemática das reações (A) esterificação no grupo carboxílico, (B) reações de acilação no grupo amina e (C) reações com a ninidrina.....	03
Figura 04	Representação esquemática da reação 2-hidróxi-1,4-naftoquinona com aminoácidos.....	04
Figura 05	Representação ORTEP dos complexos (a) $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$, (b) $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]_n$, (c) $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$, (d) $[\text{Cu}(\mu\text{-gli})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$, (e) $[\text{Cu}(\mu\text{-gli})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$, (f) $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$	05
Figura 06	Figura 06. Representação estrutural dos complexos: (A) $[\text{V}(\text{O})(\text{NMe})_2(\mu\text{-OMe})]_2 \cdot \text{MeOH}$ e (B) $[\text{V}(\text{O})(\text{Ntre})(\mu\text{-OMe})]_2 \cdot \text{MeOH}$	06
Figura 07	Isômeros cis e trans do complexo $[\text{Pt}(\text{glio})_2]$	07
Figura 08	Representação estrutural do complexo $\text{Na}[\text{Cr}(\text{Cis})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	07
Figura 09	Representação estrutural dos complexos $[\text{Zn}(\text{L-met})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cd}(\text{L-Met})_2]$	08
Figura 10	Representação geral da formação de base de Schiff derivada de um aminoácido.....	09
Figura 11	Representação da reação de redução da base de Schiff derivada da condensação do 2-hidroxinaftaldeído com a β -alanina.....	10
Figura 12	Representação das reações de obtenção dos complexos (A)- $[\text{Zn}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2]$ e (B)- $[\text{Cd}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2]$	13
Figura 13	Representação estrutural do complexo $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4^-)_4$, onde H_2L é a N',N'^2 -bis[(1E)-1-(2-piridil)etilideno]propanodihidrazida.....	15
Figura 14	Estrutura da cinoxacina e representação EUCLID do complexo $[\text{Cd}_2(\text{Cx})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	16
Figura 15	Representação da estrutura do complexo Bis(μ -o-hidroxibenzoato)bis(o-hidroxibenzoato)tetraaquodicádmio(II).....	16

Figura 16	Figura 16. RMN de ^{113}Cd referenciado com uma solução de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1M ($\delta = 0$); a) solução aquosa de Cd^{II} , b, c e d soluções aquosas de Cd^{II} com etilenodiamina na proporção 1:1, 1:2 e 1:3 respectivamente.....	17
Figura 17	Representação estrutural da Htrop, Hnq, Hcris e Haliz.....	21
Figura 18	Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a naftoquinona.....	23
Figura 19	Curva de TG/DTG do complexo 2	25
Figura 20	Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com alizarina.....	25
Figura 21	Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a crisazina.....	26
Figura 22	Espectro de IV da Hnq e do complexo 1 ·3H ₂ O.....	28
Figure 23	Espectro de RMN de ^{113}Cd - (A) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (B) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 1 ·3H ₂ O (1-1) e (C) 1 ·3H ₂ O.....	30
Figura 24	Formas redox da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e derivados.....	34
Figura 25	a) Espectro UV/Vis Hnq e b) Espectro UV/Vis 1 ·3H ₂ O.....	35
Figura 26	Espectro de UV/Vis da Htrop.....	35
Figura 27	Espectro UV/Vis do complexo 2	36
Figura 28	Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo 1 ·3H ₂ O.....	37
Figura 29	Estrutura proposta do complexo 4	39
Figura 30	Representação esquemática da reação de síntese de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do salicilaldeído preparadas <i>in situ</i>	40
Figura 31a	Espectro de IV da L-metionina em KBr.....	41
Figura 31b	Espectro de IV do complexo de Cd^{II} com a L-metionina em KBr.....	42
Figura 32	Representação esquemática da reação de síntese de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do naftaldeído preparadas <i>in situ</i>	43
Figura 33	Representação esquemática da reação síntese dos complexos de Cd^{II} seguindo o método “template”.....	45
Figura 34	Curva TG/DTG do complexo 12 ·H ₂ O.....	47
Figura 35	Representação esquemática da reação síntese dos complexos de Cd^{II} seguindo o método “template”.....	49
Figura 36	Curva TG/DTG do complexo 15 ·H ₂ O.....	51
Figura 37	Representação esquemática das formas fenol-imina e ceto-amina das bases de Schiff.....	53

Figura 38	Representação esquemática da reação de síntese da BSCISSAL.....	54
Figura 39	Representação das estruturas dos conformeros formados em solução a partir da BSCISSAL.....	55
Figura 40	Representação esquemática da reação de síntese da BSMETSAL.....	56
Figura 41	Representação esquemática da reação de síntese da BSBALA2HN.....	57
Figura 42	Espectro de IV da BSBALA2HN em KBr.....	58
Figura 43	Representação esquemática da reação de síntese da BSHIS2HN.....	59
Figura 44	Representação esquemática da reação de síntese do complexo 19	60
Figura 45	Curvas de TG/DTG do complexo 19	60
Figura 46	Figura 46. Espectro de IV do complexo 19	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 Representação da estrutura e características de alguns aminoácidos.....	01
Tabela 02 Deslocamento químico de ^{113}Cd de alguns complexos.....	18
Tabela 03 Dados de RMN de ^{113}Cd de soluções de Cd^{II} com aminoácidos..	20
Tabela 04 Dados de TG relativos aos complexos de Cd^{II} com os ligantes Hnq, Htrop, Haliz e Hcris.....	22
Tabela 05 Principais bandas de absorção no IV (cm^{-1}) dos complexos de Cd^{II} os ligantes ceto-hidroxi quelatos.....	27
Tabela 06 Dados espectroscópicos de UV/Vis para os ligantes e os correspondentes complexos de Cd^{II}	33
Tabela 07 Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
Tabela 08 Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação para o complexo $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
Tabela 09 Bandas de IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do salicilaldeído preparadas <i>in situ</i>	41
Tabela 10 Bandas de IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do naftaldeído preparadas <i>in situ</i>	44
Tabela 11 Dados de TG dos complexos de Cd^{II} com BSMETSAL.....	47
Tabela 12 Bandas de IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff obtidos pelo método “template”.....	48
Tabela 13 Dados de TG do complexo de Cd^{II} com BSMET2HN.....	51
Tabela 14 Valores das bandas de IV dos complexos de Cd^{II} preparados pelo método “template”.....	53

RESUMO

Neste trabalho retratamos a síntese e a caracterização de complexos de Cd^{II} com ligantes ceto-hidroxi quelatos e bases de Schiff derivadas da condensação de cinco aminoácidos (L-cisteína, L-metionina, L-alanina, L-histidina e β -alanina) com dois aldeídos (salicilaldeído e naftaldeído). Das dez bases de Schiff que são formadas pela combinação desses aldeídos com os aminoácidos citados (síntese e caracterização já descritos nos meios de divulgação científicos) apenas quatro bases de Schiff foram sintetizadas (*o*-hidroxibenzil-L-cisteína, *o*-hidroxibenzil-L-metionina, *o*-hidroxinaftil-L-histidina e *o*-hidroxinaftil- β -alanina). Para a síntese dos complexos de Cd^{II} com as bases de Schiff derivadas de aminoácidos foram usados três métodos de preparação: complexação do íon Cd^{II} com a base preparada *in situ*, síntese “template” e reação do Cd^{II} com a base de Schiff previamente formada. Os complexos obtidos pelos dois primeiros métodos citados apresentaram-se na proporção 1:1 (metal: base de Schiff) e na proporção 1:2 pela reação direta do Cd^{II} com a base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o naftaldeído. Já os complexos de Cd^{II} com ligantes ceto-hidroxi quelatos (2-hidroxi-1,4-naftoquinona, tropolona, alizarina e crisazina) apresentaram-se todos na proporção 1:2 (metal/ligante). A estrutura cristalina e molecular do complexo bis[(μ -2-naftoquinonato)bis(naftoquinonato- κ (O,O)-diaquocádmio(II))] foi determinada por difração de raios X, revelando um complexo dinuclear onde cada íon Cd^{II} está heptacoordenado apresentando uma geometria bipirâmide de base pentagonal distorcida. Os complexos obtidos foram caracterizados por ponto de fusão, microanálise (C, H, N), análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e no Ultravioleta (IV e UV-Vis) e Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e ^{113}Cd .

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of complexes with chelating keto-hydroxy-compounds and Schiff bases derived from condensation of five amino acids (L-cysteine, L-methionine, L-alanine, L-histidine and β -alanine) with two aldehydes (salicylaldehyde and naphthaldehyde). Ten Schiff bases are formed by the combination of aldehydes with the cited amino acids. Although they have already been reported, we succeeded to prepare only four of them (o-hydroxybenzyl-L-cysteine, o-hydroxybenzyl-L-methionine, hydroxynaphthyl-L-histidine and hydroxynaphthyl- β -alanine). For the synthesis of Cd^{II} complex with Schiff bases derived from amino acids were used three methods of preparation: the ion Cd^{II} complexation with the base prepared *in situ*, synthesis "template" and the direct reaction of Cd^{II} with base-Schiff previously formed. The complex obtained by the first and the second methods showed the proportion 1:1 (metal: Schiff base) and the ratio of 1:2 by Cd^{II} reaction with Schiff base derived from condensation of β -alanine with naphthaldehyde respectively. However the complexes of Cd^{II} with chelating keto-hydroxy-compounds (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, tropolone, alizarine and crisazine) were all in the ratio 1:2. The molecular and crystalline structure of the complex bis[(μ -2-naftoquinonato)bis(naftoquinonato-k(O, O)-diaquocadmium(II))] was determined by X-ray diffraction, revealing a dinuclear structure where each cadmium atom adopts a distorted pentagonal-bipyramidal geometry. The compounds were characterized by melting point, microanalysis (C, H, N), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformation Infrared Spectroscopy, Ultraviolet-Visible Spectroscopies (UV-Vis and FTIR) and spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) of ¹H, ¹³C and ¹¹³Cd.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Os aminoácidos: estrutura e características.....	1
1.1.1. Reatividade dos aminoácidos.....	2
1.1.2. Compostos de coordenação com aminoácidos.....	4
1.2. Bases de Schiff (síntese, estrutura e aplicações).....	8
1.2.1. “Template” como metodologia de síntese de compostos de coordenação com bases de Schiff.....	11
1.3. A Química de coordenação dos metais do grupo 12.....	11
1.4. A Química de coordenação do cádmio.....	14
1.5. RMN de ¹¹³ Cd.....	16
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
2.1. Estudo da interação Cd ^{II} -aminoácidos em solução aquosa.....	20
2.2. Síntese e caracterização do complexo Cd ^{II} com ligantes ceto-hidroxi quelatos (2-hidroxi-1,4-naftoquinona, Hnq), 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrieno-1-one (tropolona, Htrop), 1,2-dihidroxi-9,10-antracenediona (Alizarina, Haliz), 1,8-dihidroxi-9,10-antracenediona (Crisazina, Hcris).....	21
2.2.1. Análise termogravimétrica dos complexos de Cd ^{II} com os ligantes ceto-hidroxi quelatos.....	22
2.2.2. Espectroscopia no IV.....	27
2.2.3. Espectroscopia de RMN.....	29
2.2.4. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	33
2.2.5. Difração de Raios X em monocristais do complexo bis[(μ ₂ -naftoquinonato)bis(naftoquinonato-K (O,O)-diaquocadmio(II))].....	36
2.3. Síntese e caracterização de complexos de Cd ^{II} com bases de Schiff, preparada <i>in situ</i> , derivadas da condensação dos aminoácidos L-metionina, L-histidina, L-alanina e β-alanina com o salicilaldeído.....	40
2.3.1. Espectroscopia no IV.....	40
2.3.2. Espectroscopia de RMN.....	42
2.4. Síntese e caracterização de complexos de Cd ^{II} com bases de Schiff, preparadas <i>in situ</i> : condensação dos aminoácidos L-metionina, L-histidina, L-alanina e β-alanina com o naftaldeído.....	43

2.4.1. Espectroscopia no IV.....	43
2.4.2. Espectroscopia de RMN.....	44
2.5. Síntese de complexos de cádmio com bases de Schiff derivadas da condensação de aminoácidos com o salicilaldeído aplicando-se o método “template”	45
2.5.1. Análise elementar e termogravimétrica.....	46
2.5.2. Espectroscopia no IV.....	47
2.5.3. Espectroscopia de RMN.....	49
2.6. Síntese de complexos de cádmio derivados da condensação de aminoácidos com o naftaldeído aplicando-se o método “template”	49
2.6.1. Análise elementar e Termogravimétrica.....	50
2.6.2. Espectroscopia no IV.....	51
2.6.3. Espectroscopia de RMN.....	53
2.7. Preparação e caracterização das Bases de Schiff.....	54
2.7.1. Síntese e caracterização da <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)-L-cisteína.....	54
2.7.1.1. Espectroscopia no IV.....	54
2.7.1.2. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	54
2.7.2. Síntese e caracterização da <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)-L-metionina (BSMETSAL).....	56
2.7.2.1. Espectroscopia no IV.....	56
2.7.3. Síntese e caracterização da <i>N</i> -(2-hidroxinaftil)-β-alanina.....	57
2.7.3.1. Espectroscopia no IV.....	57
2.7.3.2. Espectroscopia de RMN.....	58
2.7.4. Síntese e caracterização da <i>N</i> -(2-hidroxinaftil)-L-histidina.....	58
2.7.4.1. Espectroscopia no IV.....	59
2.7.4.2. Espectroscopia de RMN.....	59
2.8. Síntese dos complexos de cádmio(II).....	59
2.8.1. Reação da BSBALA2HN com o acetato de cádmio(II).....	59
2.8.1.1. Análise elementar e termogravimétrica.....	60
2.8.1.2. Espectroscopia no IV.....	61
2.8.1.3. Espectroscopia de RMN.....	62
2.9. Tentativa de síntese de complexos de Cd ^{II} com as bases de Schiff BSCISSAL, BSMETSAL, BSHIS2HN.....	63
3. CONCLUSÕES.....	64

4. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
4.1. Instrumentação e técnicas experimentais.....	66
4.1.1. Pontos de Fusão (P.F.).....	66
4.1.2. Análise elementar (C, H, N).....	66
4.1.3. Análise Termogravimétrica.....	66
4.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	66
4.1.5. Espectroscopia na região do UV/Vis.....	66
4.1.6. Espectroscopia de ressonância magnética multinuclear (RMN).....	66
4.1.7. Difração de raios X em monocristais	67
4.2. Síntese de complexos de Cd ^{II} com ligantes ceto-hidroxi quelatos.....	67
4.2.1. Preparação do complexo de cádmio com a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.....	67
4.2.2. Preparação do complexo de cádmio com a tropolona.....	68
4.2.3. Preparação do complexo de cádmio com a alizarina.....	68
4.2.4. Preparações do complexo de cádmio com a antralina (1,8-dihidroxi-9,10-antracenediona).....	69
4.3. Síntese de complexos de Cd ^{II} com a base de Schiff derivada do salicilaldeído e aminoácidos, preparada <i>in situ</i>	69
4.3.1. Procedimento geral de síntese dos complexos.....	69
4.3.2. L-metionina	70
4.3.3. β-alanina	70
4.3.4. L-alanina.....	70
4.3.5. L-histidina	71
4.4. Síntese de complexos de Cd ^{II} com a base de Schiff derivada do naftaldeído e aminoácidos, preparada <i>in situ</i>	71
4.4.1. L-metionina.....	71
4.4.2. β-alanina.....	72
4.4.3. L-alanina	72
4.4.4. L-histidina	72
4.5. Síntese de complexos de Cd ^{II} utilizando a metodologia “template” de acetato de cádmio com aminoácidos e salicilaldeído.....	73
4.5.1. L-metionina	73
4.5.2. β-alanina	73

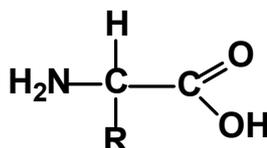
4.5.3. L-alanina.....	73
4.6. Síntese de complexos de Cd ^{II} utilizando a metodologia “template” de acetato de cádmio com aminoácidos e naftaldeído.....	74
4.6.1. L-metionina	74
4.6.2. L-alanina	74
4.7. Síntese de bases de Schiff derivadas de aminoácidos com salicilaldeído.....	75
4.7.1. <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)-L-cisteína (BSCISSAL).....	75
4.7.2. <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)-L-metionina (BSMETSAL).....	75
4.8. Síntese de bases de Schiff derivadas de aminoácidos com o naftaldeído.....	76
4.8.1 <i>N</i> -(2-hidroxinaftil)-β-alanina (BSBALA2HN).....	76
4.8.2. <i>N</i> -(2-hidroxinaftil)-L-histidina (BSHIS2HN).....	76
4.9. Síntese de complexos de Cd ^{II} através da reação das bases de Schiff com o acetato de cádmio.....	77
4.9.1. Reação da BSCISSAL com o Acetato de cádmio.....	77
4.9.2. Reação da BSMETSAL com o Acetato de cádmio.....	77
4.9.3. Reação da BSBALA2HN com o Acetato de cádmio.....	77
5. Referências Bibliográficas.....	79
Anexo 01: Espectros de Absorção no IV e Espectros de Ressonância Magnética Nuclear.	

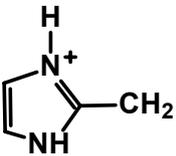
1. INTRODUÇÃO

1.3. Os aminoácidos: estrutura e características

Os aminoácidos são compostos orgânicos que possuem na mesma molécula o grupo amina e o grupo carboxila. Os aminoácidos que possuem o grupo amina no carbono adjacente ao grupo carboxila são conhecidos como α -aminoácidos e possuem fórmula geral $H_2NCHR\text{COOH}$, onde R é um substituinte orgânico que dependendo de sua natureza confere ao aminoácido diferentes propriedades, tais como solubilidade e propriedades ácido-base.¹ Na tabela 01 encontram-se alguns aminoácidos bem como algumas propriedades dos mesmos.

Tabela 01. Representação da estrutura e propriedades de alguns aminoácidos



R	Aminoácido	Polaridade	pKa		
			-COOH	-NH ₂	Grupo R
-CH ₂ -SH	Cisteína (Ácido 3-tiol-2-amino-propanóico)	Polar	1,96	10,28	8,28
-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	Metionina (Ácido 2-amino-3-metiltio-n-butírico)	Apolar	2,28	9,21	-
-CH ₃	Alanina (Ácido 2-aminopropiônico)	Apolar	2,34	9,69	-
	Histidina (Ácido 2-amino-3-imidazolpropiônico)	Polar	1,82	9,17	6,00
-CH ₂ OH	Serina (Ácido 2-amino-3-hidroxi-propiônico ou Ácido 2-amino-3-hidroxi-propanóico)	Polar	2,21	9,15	-

A existência de um centro estereogênico confere aos aminoácidos a propriedade de formar esteroisômeros devido à formação de diferentes arranjos espaciais opticamente ativos.²

Quando o grupo amina de um determinado aminoácido encontra-se ligado ao carbono beta em relação ao grupo carboxila, esse é dito um β -aminoácido. Um conhecido exemplo desse tipo de aminoácido é a β -alanina, ácido 3-aminopropiônico, (Figura 01).

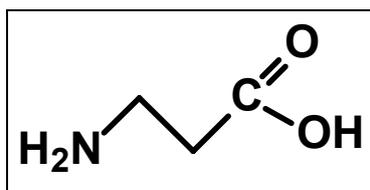


Figura 01. Representação da estrutura da β -alanina.

1.3.1. Reatividade dos aminoácidos

Os aminoácidos com seus grupos carboxilas, grupos amins primários e os grupos presentes nas cadeias laterais podem sofrer diferentes reações químicas. Duas reações são de grande importância para que as estruturas de diversas proteínas venham a ser formadas: a ligação peptídica (o grupo carboxilo (C=O) alfa de um aminoácido une-se à amina (NH₂) alfa de outro) e a oxidação da cisteína (formação de pontes de dissulfeto). Na Figura 02 estão representadas as equações químicas dessas duas reações.

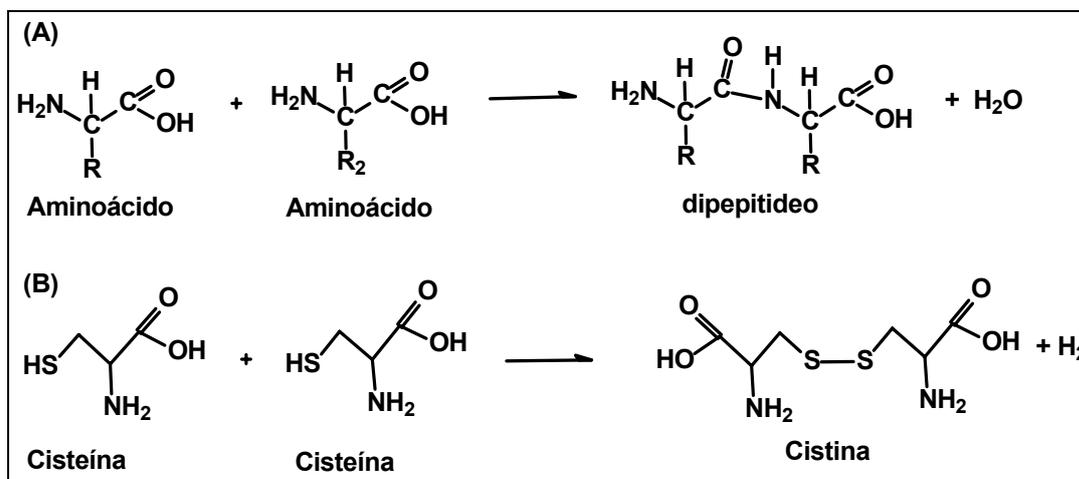


Figura 02. Representação esquemática da formação das ligações: (A) peptídica e (B) ponte de dissulfeto.

Os aminoácidos são moléculas que podem reagir de diferentes formas dando produtos muito interessantes do ponto de vista químico e biológico. Por exemplo: os aminoácidos reagem com o ácido nitroso produzindo nitrogênio e um hidroxi-ácido. Uma aplicação desta reação é a dosagem de aminoácidos, no sangue medindo-se o volume de nitrogênio produzido.

Os aminoácidos podem sofrer reação de esterificação no grupo carboxílico, reações de acilação no grupo amina, reações com a ninidrina para formar um derivado imínico colorido (esse tipo de reação é feita para facilitar a identificação do aminoácido em papel cromatográfico) e reações com aldeídos ou cetonas para formar Bases de Schiff. Na Figura 03 encontram-se representadas as reações citadas dos aminoácidos.

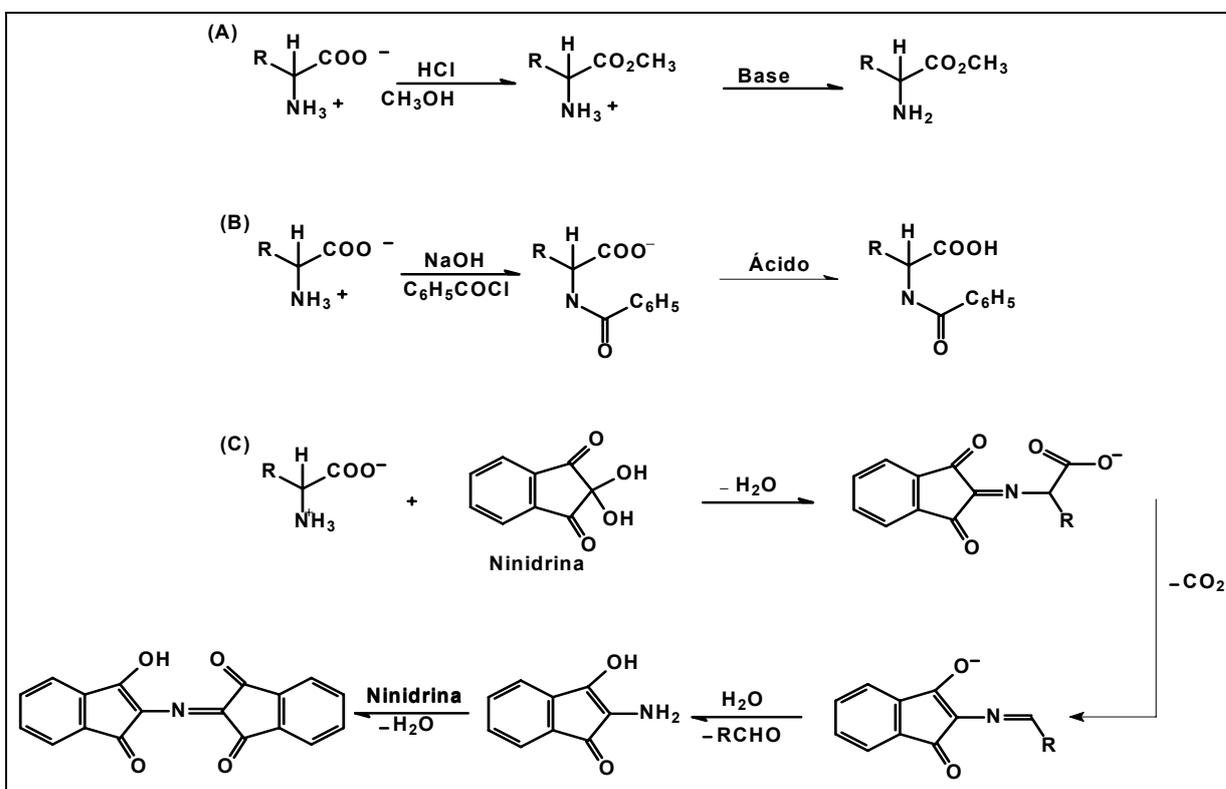


Figura 03. Representação esquemática das reações **(A)** esterificação no grupo carboxílico, **(B)** reações de acilação no grupo amina e **(C)** reações com a ninidrina.¹

¹ Greenstein, J. P; Winitz, M. *Chemistry of the amino acids*. John Wiley e Sons INC. New York, **1961**.

Pesquisas recentes têm demonstrado que alguns aminoácidos reagem com a 2-hidróxi-1,4-naftoquinona formando compostos altamente coloridos, similar ao que acontece na reação com a ninidrina, além de caracterizar alguns aminoácidos, essa reação (Figura 04) pode ser usada na identificação de impressões digitais.³

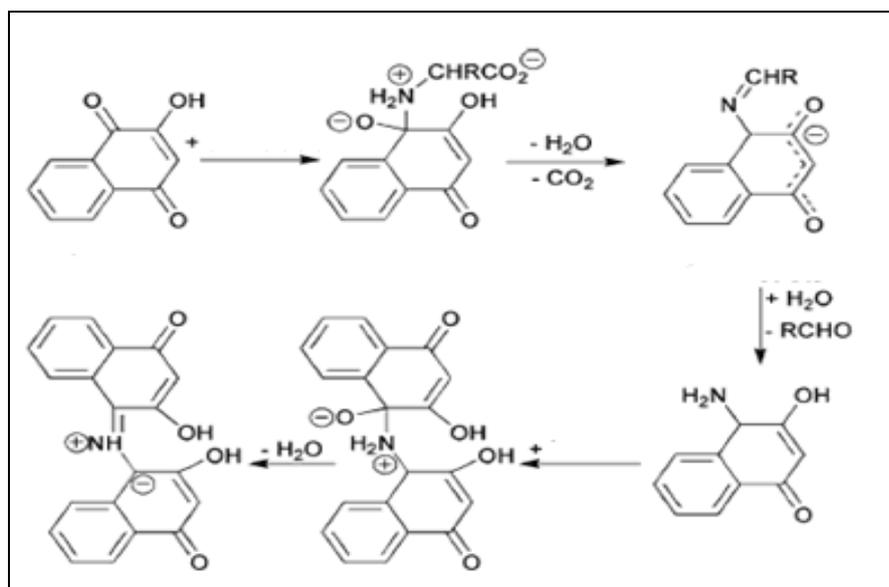


Figura 04. Representação esquemática da reação 2-hidróxi-1,4-naftoquinona com aminoácidos.²

1.3.2. Compostos de coordenação com aminoácidos

Complexos metálicos contendo aminoácidos como ligantes têm sido bastante estudados por conta desses sistemas facilitarem os estudos da coordenação de íons metálicos em metaloproteínas. Os aminoácidos geralmente atuam como ligante bidentado com o íon metálico por intermédio do átomo de nitrogênio do grupo amina e do átomo de oxigênio do grupo carboxila formando um anel de cinco membros (C-N-M-O-C).

O primeiro complexo com aminoácido foi preparado em 1854 por Gossmann que utilizou o íon Cu^{II} objetivando purificar o aminoácido L-leucina¹. Desde então, muitos complexos desse íon metálico com aminoácidos vêm

² Jelly, R.; Lewis, S. W.; Lennard, C.; Limw, K. F.; Almog, J. *Chem. Comm.* **2008**, 3513.

sendo estudados e descritos nos meios de divulgação científicos por conta dos mesmos apresentarem interessantes atividades biológicas.

Estrader et al (2008)⁴ relataram a síntese, a análise cristalográfica e estudos magnéticos de seis complexos de Cu^{II} de fórmula: (a) [Cu(μ-ala)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n, (b) [Cu(μ-ala)(pz)(μ-ClO₄)]_n, (c) [Cu(μ-phe)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n, (d) [Cu(μ-gli)(H₂O)(ClO₄)]_n, (e) [Cu(μ-gli)(pz)(ClO₄)]_n, (f) [Cu(μ-pro)(pz)(ClO₄)]_n. Onde ala=L-alaninato, phe: L-fenilalaninato, gli: L-glicinato, pro: L-prolinato, im: imidazolato, pz: pirazolato. Em todos os casos o aminoácido desprotonado age como um ligante quelato coordenando-se através dos átomos de N (amina) e O (carboxílico). Na Figura 05 está a representação estrutural dos complexos de Cu^{II} com os aminoácidos citados.

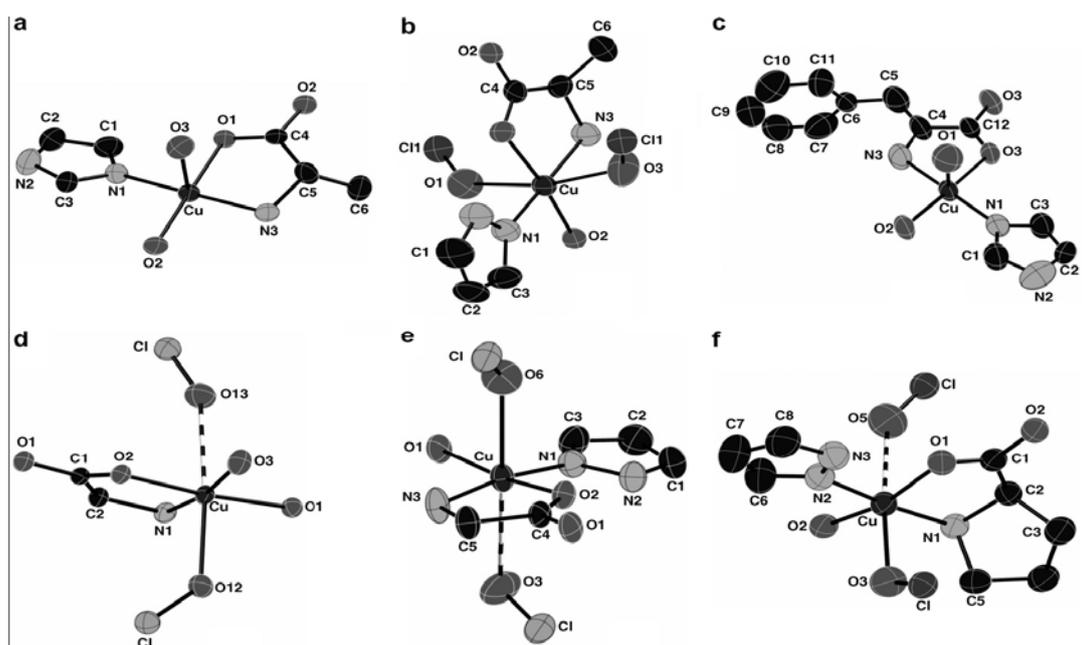


Figura 05. Representação ORTEP dos complexos (a) [Cu(μ-ala)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n, (b) [Cu(μ-ala)(pz)(μ-ClO₄)]_n, (c) [Cu(μ-phe)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n, (d) [Cu(μ-gli)(H₂O)(ClO₄)]_n, (e) [Cu(μ-gli)(pz)(ClO₄)]_n, (f) [Cu(μ-pro)(pz)(ClO₄)]_n.³

³ Estrader, M; Diaz, C.; Ribas, J.; Solans, X; Font-Bardía, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3963.

O cobalto(II) por não apresentar efeitos acumulativos no organismo e por seus complexos apresentarem baixa toxicidade, vem sendo complexado com aminoácidos (lisina, arginina, histidina e serina) no tratamento do vírus do herpes tipo I. Os complexos $[\text{Co}(\text{his})_4\text{O}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{arg})_2\text{O}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde his=histidina e arg=arginina foram os que melhor apresentaram atividades no tratamento desse vírus.⁵

Yue e colaboradores (2007)⁶ enfatizaram em seu artigo que os aminoácidos são potenciais ligantes que facilmente coordenam-se aos metais e permitem a condensação de vários grupos funcionais com N-terminal para formar uma variedade de ligantes multidentados. Os mesmos sintetizaram complexos de V^{IV} com bases de Schiff (N-2-piridilmetil-DL-metionina e N-2-piridilmetil-DL-treonina) derivadas da condensação do 2-piridinocarbaldeído com os aminoácidos DL-metionina e DL-treonina (Figura 06).

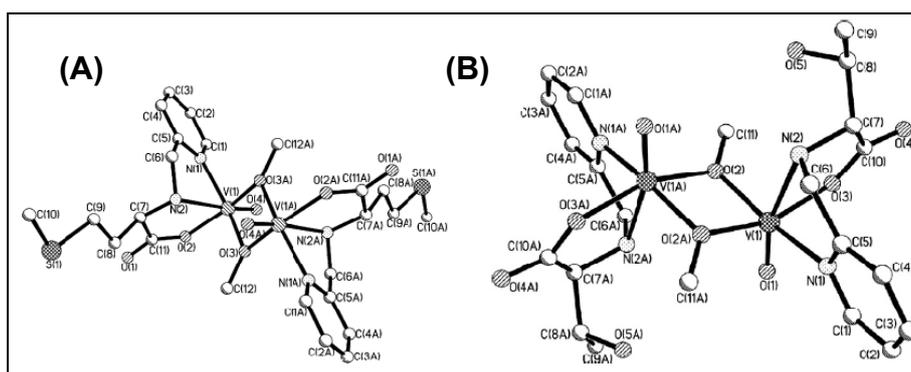


Figura 06. Representação estrutural dos complexos: **(A)** $[\text{V}(\text{O})(\text{NMet})(\mu\text{-OMe})]_2 \cdot \text{MeOH}$ e **(B)** $[\text{V}(\text{O})(\text{Ntre})(\mu\text{-OMe})]_2 \cdot \text{MeOH}$.⁴

Um íon metálico que vem sendo muito empregado no estudo da química de coordenação é a Pt^{II} . Quando Ley e Fiken (1912)⁷ reagiram o cloroplatinato de potássio com glicina obtiveram primeiramente o complexo amarelo $\text{K}[\text{Pt}(\text{glio})\text{Cl}_2]$ (onde glio=glicinato), e quando reagia-se o complexo formado com dois moles de glicina o produto obtido, $[\text{Pt}(\text{glio})_2]$, apresentava coloração branca. Mais tarde Grinberg e Ptizyn (1933)⁸ conseguiram isolar dois isômeros desse complexo (cis e trans). Na Figura 07 encontra-se a representação estrutural dos dois complexos isômeros de Pt^{II} com o glicinato.

⁴ Yue, H; Zhang, D; Shi, Z; Feng, S. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2681.

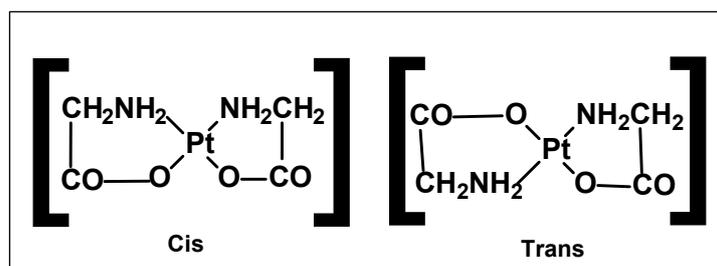


Figura 07. Isômeros cis e trans do complexo $[Pt(glio)_2]$.

A cisteína, em concentração adequada, age como um ligante capaz de formar complexos com metais pesados como chumbo, mercúrio e cádmio. A grande afinidade da cisteína por esses metais pode ser explicada pela presença do grupo tiól em sua molécula que torna a cisteína um potencial ligante usado no processo de desintoxicação por metais pesados.⁹

Meester e colaboradores (1977)¹⁰ sintetizaram e determinaram a estrutura do complexo $Na[Cr(Cis)_2] \cdot 2H_2O$, onde cis=L-cisteinato. Nesse complexo o íon Cr(III) está hexacoordenado por duas moléculas dianiônicas de cisteínas que agem como ligantes tridentados. A estrutura do desse complexo pode ser vista na Figura 08.

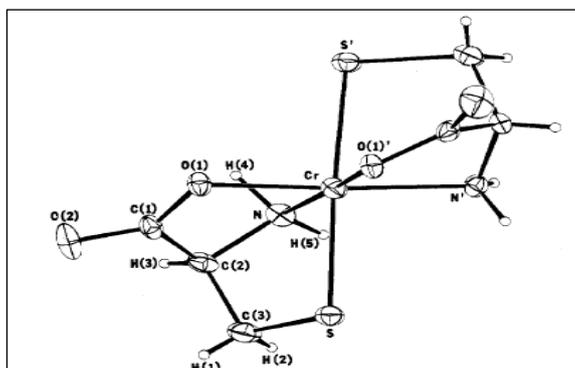


Figura 08. Representação estrutural do complexo $Na[Cr(Cis)_2] \cdot 2H_2O$.⁵

Wilson e colaboradores (ano)¹¹ sintetizaram e caracterizaram um complexo de Zn^{II} com a metionina e puderam observar que a coordenação com esse aminoácido se deu através do átomo de oxigênio do grupo carbonila e

⁵ Meester, P.; Hodgson, D. J.; Freeman, H. C.; Moore, C. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1494.

átomo de nitrogênio do grupo amina sem a participação do átomo de enxofre presente na cadeia. O mesmo tipo de coordenação foi encontrado quando Flook e colaboradores (1973)¹² conseguiram determinar por meio de difração de raios X a estrutura do complexo de $[\text{Cd}(\text{L-MET})_2]$. Na Figura 09 encontra-se a representação das estruturas desses complexos.

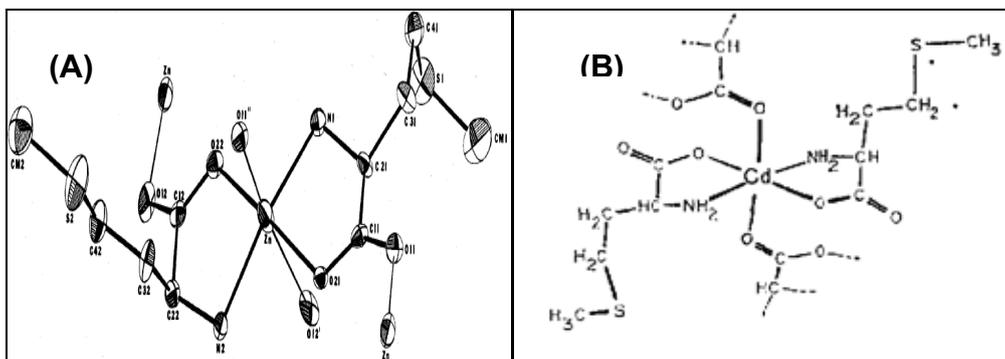


Figura 09. Representação estrutural dos complexos **(A)**: $[\text{Zn}(\text{L-MET})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e **(B)**: $[\text{Cd}(\text{L-Met})_2]$.^{6,7}

O interesse no estudo da interação de ligantes contendo átomos de enxofre com íons Cd^{II} advém de duas razões principais: do interesse nas propriedades ópticas e da preparação de materiais semicondutores obtidos pela decomposição térmica dos complexos.

1.4. Bases de Schiff (síntese, estrutura e aplicações)

Uma classe de agentes complexantes muito usada na química são as bases de Schiff que são compostos formados pela condensação de uma amina primária e um aldeído ou cetona, representadas pelo grupo funcional $\text{R}_1\text{HC}=\text{N}-\text{R}_2$. As bases de Schiff vêm desempenhando um papel muito importante no desenvolvimento da química de coordenação desde o século dezanove, ocupando espaço dentro do estudo de compostos organometálicos e vários aspectos dentro da química bioinorgânica.¹³

⁶ Wilson, R. B.; Meester, P.; Hodgson, D. *Inorg. Chem.* **1976**, 16, 1498.

⁷ Flook, R. J.; Freeman, H. C.; Moore, C. J.; Scudder, M. *Chem. Comm.* **1973**, 756.

Bases de Schiff derivadas de aminoácidos bem como os complexos de metais de transição obtidos pela complexação com essas bases têm recebido muita atenção por parte dos cientistas devido às propriedades fungicida, bactericida, antiviral e antituberculosa. Sakiyan e colaboradores (2004)¹⁴ testaram e comprovaram as propriedades bactericidas e fungicidas de complexos de Mn^{III} com Bases de Schiff obtidas pela condensação do 2-hidroxi-1-naftaldeído com cinco aminoácidos (glicina, alanina, fenilalanina, histidina e triptofano).

MacDonalds e colaboradores (1982)¹⁵ sintetizaram complexos de cobre com Bases de Schiff obtidas pela condensação do 2-hidroxi-1-salicildeído e 2-hidroxi-1-naftaldeído com vários aminoácidos e relataram que a síntese e a caracterização de Bases de Schiff com alguns aminoácidos (serina, histidina e triptofano) apresentaram vários problemas, tais como: insolubilidade dos produtos, que dificultava as análises de RMN e o processo de purificação, e a reação de hidrólise dos produtos já que o solvente utilizado na reação (água) favorecia a reversão nos materiais de partida. Porém, com os aminoácidos cisteína e penicilamina a síntese da base não apresentou nenhum problema de hidrólise obtendo-se assim o produto desejado. Na Figura 10 está a representação geral da reação de formação de uma base de Schiff derivada de aminoácido.

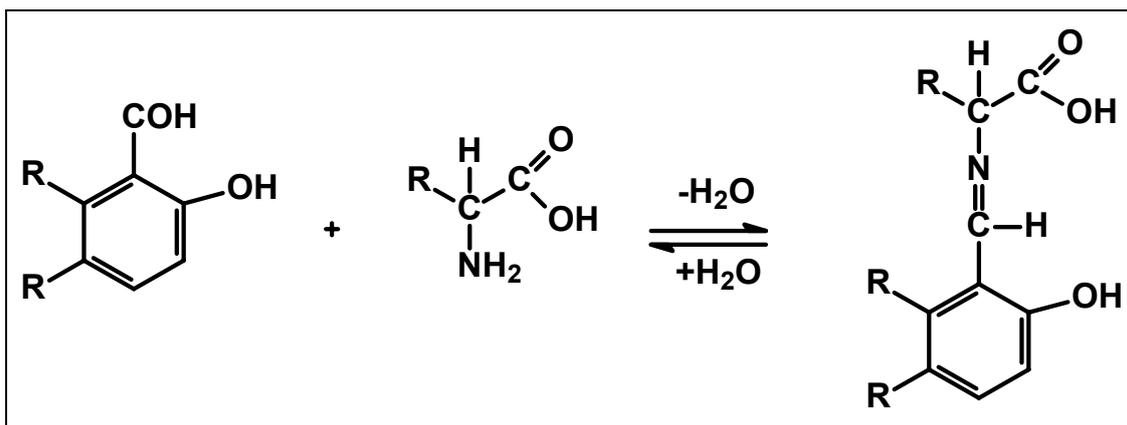


Figura 10. Representação geral da formação de uma base de Schiff derivada de um aminoácido.

Complexos de Ni^{II}, Co^{II}, Co^{III} com uma base de Schiff derivada da 2-piridinacarboxialdeído apresentaram propriedades fotoluminescentes e foram

detectados em suas estruturas a formação de arranjos supramoleculares.⁹ Chohan e colaboradores (2006)¹⁶ relataram a síntese, caracterização e atividade bactericida e fungicida de complexos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} com bases de Schiff derivadas da condensação do salicilaldeído com cinco aminoácidos (cisteína, metionina, glicina, alanina e fenilalanina).

Ligantes tetradentados, como a base de Schiff derivada da condensação do salicilaldeído com a etilenodiamina (salen na forma dianiônica), são capazes de complexar vários íons metálicos dando ao complexo formado alta estabilidade termodinâmica e cinética. A geometria de coordenação desses complexos depende principalmente da configuração eletrônica, do tamanho do íon metálico, da repulsão entre átomos não ligados e da presença de interações supramoleculares que podem ser do tipo ligação de hidrogênio ou do tipo $\pi \rightarrow \pi$ que ocorre quando há interações entre anéis aromáticos.

Existe um considerável número de publicações de síntese e investigação estrutural de complexos metálicos com bases de Schiff derivadas da condensação de *o*-hidroxialdeídos aromáticos e aminoácidos. Porém, a estabilidade das bases de Schiff depende diretamente do pH do meio, solvente, temperatura e da natureza do aminoácido, bem como do hidroxialdeído utilizado nas reações.¹⁷ Alguns metais, na reação de complexação das bases de Schiff derivadas de aminoácidos, podem catalisar algumas reações características destes, tais como: deaminação, transaminação ou eliminação. Uma das formas de evitar que essas reações possam ocorrer é transformando a base de Schiff, por meio da redução com borohidreto de sódio, num derivado mais estável, como pode ser visto na Figura 11.

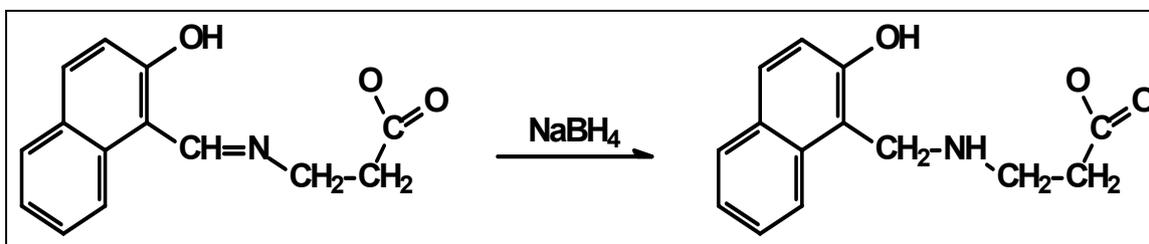


Figura 11. Representação da reação de redução da base de Schiff derivada da condensação do 2-hidroxinaftaldeído com a β -alanina.⁸

⁸ Tascioglu, S.; Yalcin, B.; Nasrullayeva, T. M.; Andac, Ö.; Buyukgungor, O.; Aydin, A.; Medjidov, A. A. *Polyhedron*. **2006**, *25*, 1279.

1.2.1. “Template” como metodologia de síntese de compostos de coordenação com bases de Schiff

Outra metodologia utilizada para obtenção de complexos de metais de transição com bases de Schiff derivadas de aminoácidos é a reação “template”.¹⁸ Esse método é aplicado na síntese de complexos com bases de Schiff quando a tentativa de sintetizá-los através da reação da base previamente formada com o cátion metálico de interesse é fracassada¹⁹, ou quando tentativas de sintetizar ligantes do tipo bases de Schiff são infrutíferas.²⁰

Ilhan e colaboradores (2008)¹⁹ sintetizaram e caracterizaram seis complexos de Cu^{II}, Co^{II} e Ni^{II} através da reação template de derivados do salicilaldeído com a 1,4-bis(3-aminopropoxi)butano e nitratos dos metais em questão.

Após tentativas fracassadas de sintetizar uma base de Schiff pela condensação do 2-aminoetanol com a 2-acetoacetico-2-piridilamina, Saad e colaboradores (1997)²⁰ sintetizaram e determinaram a estrutura de um complexo octaédrico de Cu^{II} com a base de Schiff desejada através da reação template. O complexo foi preparado reagindo o 2-aminoetanol com a 2-acetoacetico-2-piridilamina com haletos e nitrato de Cu^{II} na proporção 1:1:1. Salehzadeh e colaboradores (2008)²¹ sintetizaram e caracterizaram dois complexos, um de Cd^{II} e outro de Mn^{II}, com uma base de Schiff derivada da condensação da 2-piridinocarboxilaldeído com o HN(CH₂CH₂NHCH₂C₅H₄N)₂.3HCl. Os números de coordenação encontrados para os íons Cd^{II} e Mn^{II} foram oito e sete respectivamente.

1.3. A Química de coordenação dos metais do grupo 12

Metais que possuem configuração d^{10} não se comportam como metais de transição típicos, embora os metais do grupo 12 sejam divalentes, eles demonstram pouca semelhança com os metais do grupo II. O zinco e o cádmio são razoavelmente parecidos entre si na maioria de suas propriedades, o

contrário do mercúrio, que dentre outras características é o único metal do grupo que apresenta número de oxidação +1.

O Zn^{II} e Cd^{II} formam complexos preferencialmente com ligantes contendo O, N, S e X (X=haletos ou pseudo-haletos) como átomos doadores ($[Zn(Et)_2]$, $[Zn(S_2CNEt_2)_2]$, $[Zn(en)_3]^{2+}$, $[Cd(Cl)_4]^{2-}$, $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$). Já o Hg^{II} tem uma grande tendência para formar complexos com ligantes N, P e S-doadores $[Hg(SCN)_2]$, $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$, sendo também conhecidos vários complexos com ligantes O-doadores ($[Hg(Me_2SO)_6]^{2+}$, $[Hg(C_5H_5NO)_6]^{2+}$, $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$).^{22,23,24}

Complexos de Zn^{II} geralmente são incolores, mas complexos de Hg^{II} e Cd^{II} são freqüentemente coloridos por causa das transições de transferência de carga. São conhecidos muitos complexos tetraédrico e octaédricos contendo Zn^{II} e Cd^{II} como centros metálicos, porém os complexos octaédricos de Cd^{II} são muito mais estáveis do que os de zinco, devido ao tamanho desse íon, que minimiza o problema de efeito estérico provocado pelo ligante.²⁵

Na tentativa de caracterizar as diferenças estruturais entre dois complexos, um de Zn^{II} e outro de Cd^{II} , com a 3-acetil-2-hidroxi-6-metil-4-pirona (DHA), Chalaça e colaboradores (2002)²⁶, encontraram significantes diferenças na esfera de coordenação dos dois metais. O poliedro de coordenação dos dois complexos, $[Zn(DHA)_2(DMSO)_2]$ e $[Cd(DHA)_2(DMSO)_2]$, foram descritos como octaedros distorcidos, com uma diferença fundamental entre eles: quando submetidos ao processo de aquecimento, o complexo de partida de zinco, $[Zn(DHA)_2(H_2O)_2]$, facilmente perde as duas moléculas de água coordenadas formando o complexo tetracoordenado $[Zn(DHA)_2]$ fenômeno esse, que não é observado para o complexo de partida de cádmio, $[Cd(DHA)_2(H_2O)_2]$. Na Figura 12 encontra-se a representação das reações em questão.

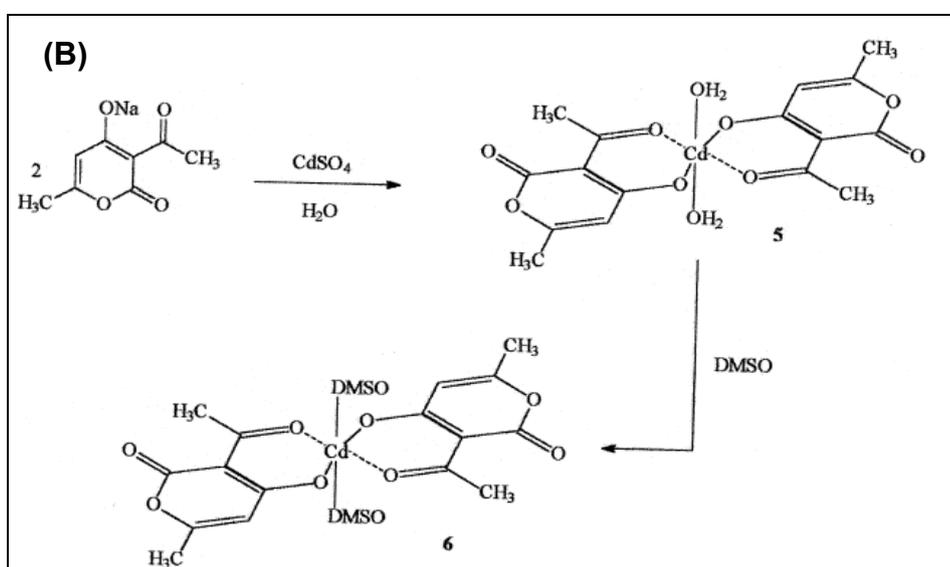
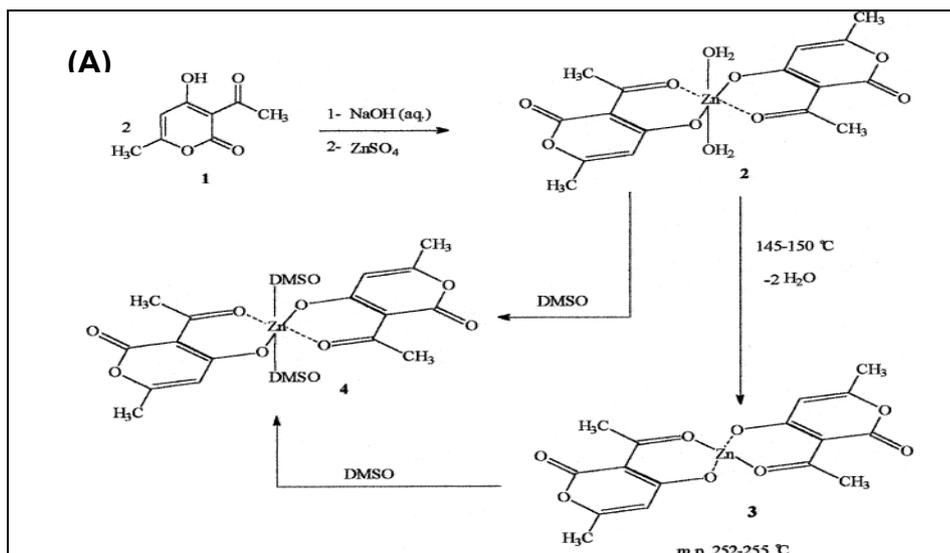


Figura 12. Representação das reações de obtenção dos complexos **(A)**: [Zn(DHA)₂(DMSO)₂] e **(B)**: [Cd(DHA)₂(DMSO)₂].⁹

Chakraborty e colaboradores (2007)²⁷ relataram em seu artigo que o íon Cd^{II} permite uma gama de poliedros e número de coordenação sendo muito conhecidos os complexos hexacoordenados desse metal. Apesar de complexos heptacoordenados de Cd^{II} não serem muito numerosos, esse metal é o que apresenta, dentro do grupo 12, a maior tendência em formar complexos com o número de coordenação sete.²⁸

⁹ Chalaça, M. Z.; Figueroa-Villar, J. D.; Ellena, J. A.; Castellano, E. E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 328, 45.

1.4. A Química de coordenação do cádmio

É bem relatado na literatura que o cádmio é um metal altamente tóxico e um potencial carcinogênico, porém seu mecanismo de ação é ainda desconhecido. O estudo de complexos metálicos com ligantes biológicos é muito importante, pois permite conhecer melhor os processos que ocorrem nos organismos vivos.

A investigação da atividade antitumoral de complexos de Cd^{II} tem sido pouco pesquisada devido ao conhecimento e classificação, pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, dos sais desse metal como potencial carcinogênico humano. Porém, complexos de Cd^{II} com a 2-formilpiridina e 3-acetilpiridina bis(tiocarbodiazona) mostrou uma significativa atividade inibitória de linfomas e leucemias, tal qual, contra a atividade citotóxica de células tumorais do ovário resistentes à cisplatina.²⁹

A elucidação da estrutura dos compostos de coordenação de Cd^{II} tem demonstrado muita utilidade, os mesmos vêm apresentando aplicações industriais e medicinais, como por exemplo, na vulcanização de borrachas e tratamento do hipertireoidismo.³⁰

Apesar do pouco interesse no estudo dos complexos de Cd^{II} e Hg^{II} , os mesmos vêm se mostrando muito interessantes do ponto de vista estrutural por causa da habilidade que esses cátions têm de modificar o número de coordenação e a geometria na formação dos complexos.³¹

Filipovic e colaboradores (2008)²⁹ sintetizaram, caracterizaram e testaram a atividade antitumoral do complexo de Cd^{II} com o ligante $\text{N}',\text{N}'^2\text{-bis}[(1\text{E})\text{-1-(2-piridil)etilideno}]propanodihidrazida$ (H_2L) uma vez que complexos desse ligante com Zn^{II} , Fe^{II} (octaédricos) apresentaram boa atividade citotóxica. Para o complexo de Cd^{II} com esse ligante um número de coordenação maior que seis era esperado já que o raio iônico desse íon (0,97Å) é maior que o do Zn^{II} (0,74Å) e bem maior que o do Fe^{II} (0,67Å). O ligante neutro (H_2L) é tridentado e coordena-se ao íon Cd^{II} através dos átomos O, N e N. O complexo formado, $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4^-)_4$, é dinuclear e cada íon Cd^{II} está heptacoordenado por dois ligantes tridentados H_2L e uma molécula de água. Na Figura 13 está a representação da estrutura do complexo formado.

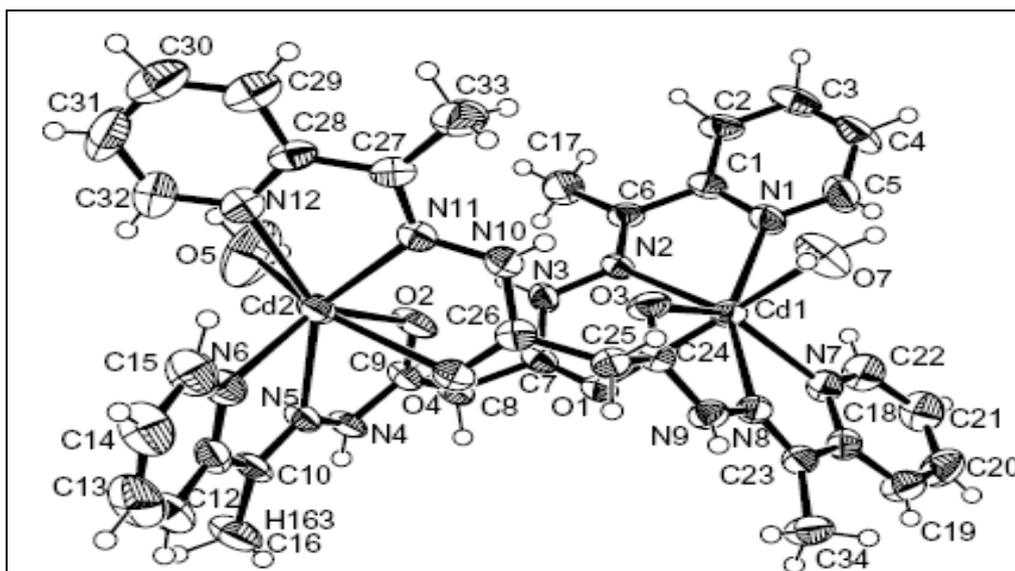
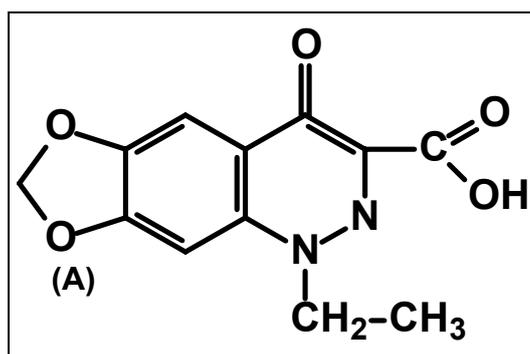


Figura 13. Representação estrutural do complexo $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_4$, onde H_2L é a N',N'^2 -bis[(1E)-1-(2-piridil)etilideno]propanodihidrazida.¹⁰

Ruiz e colaboradores (1998)³² determinaram a estrutura cristalina e testaram a atividade bactericida de complexos de íons divalentes com o ligante cinoxacina. O Complexo formado, $[\text{Cd}_2(\text{Cx})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Cx= íon cinoxacinato), apresentou-se dinuclear onde cada íon metálico está heptacoordenado. Nas Figura 14 encontra-se a representação estrutural do ligante cinoxacina (A) e do complexo $[\text{Cd}_2(\text{Cx})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (B).



¹⁰ Filipovic, N. R.; Bacchi, A.; Lazic, M.; Pelizzi, G.; Radulovic, S.; Sladic, D. M.; Todorovic, T. R.; Katarina, K.; elkovic. *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, 11, 47

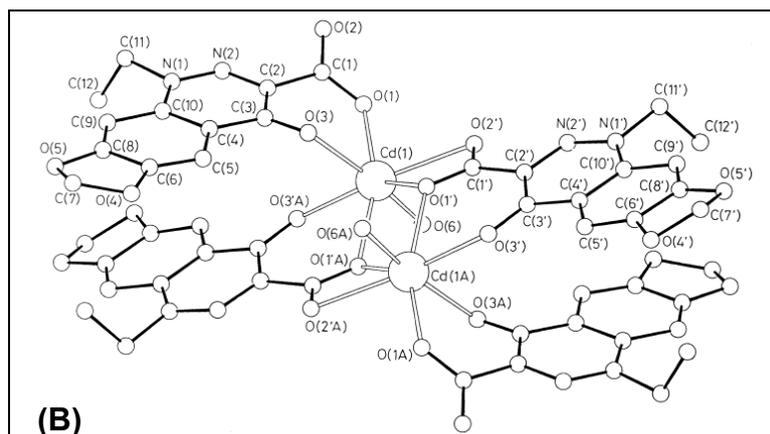


Figura 14. (A) estrutura da cinoxacina e (B) representação EUCLID do complexo $[\text{Cd}_2(\text{Cx})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.¹¹

Outro complexo de Cd^{II} dinuclear, onde cada íon metálico está heptacoordenado, foi sintetizado e caracterizado por Charles e colaboradores (1983).³³ O complexo formado foi o Bis(μ -*o*-hidroxibenzoato)bis(*o*-hidroxibenzoato)tetraaquodicádmio(II). Os dados de difração de raios X mostraram que a geometria desse complexo consiste de uma bipirâmide pentagonal com os íons Cd^{II} heptacoordenados. A representação da estrutura desse complexo pode ser vista na Figura 15.

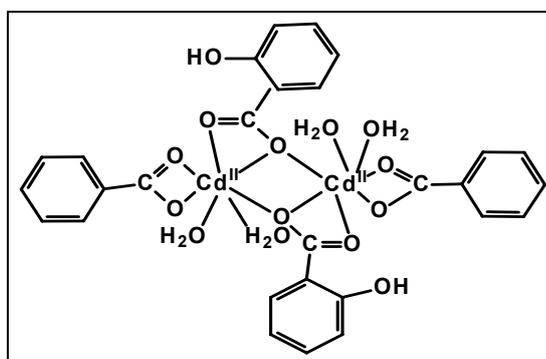


Figura 15. Representação da estrutura do complexo Bis(μ -*o*-hidroxibenzoato)bis(*o*-hidroxibenzoato)tetraaquodicádmio(II).¹²

1.5. RMN de ^{113}Cd

¹¹ Ruiz, M.; Perelló, L.; Server-Carrió, J.; Ortiz, R.; Garcia-Granda S.; Díaz, M.R.; Cantón E. *J. Inorg. Chem.* **1998**, 69, 231.

¹² Charles, N. G.; Griffith, E. A. H.; Rodesiler, P. F.; Amma E. L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2717.

Várias técnicas podem ser utilizadas na elucidação das estruturas de complexos de Cd^{II}. Porém, quem vem se destacando como uma ferramenta importante nesse intuito é a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹¹³Cd, que é uma técnica sensível para o número e o tipo de grupos coordenados ao íon cádmio, podendo ser aplicada especialmente ao estudo de proteínas.

A RMN de ¹¹³Cd tem sido usada como uma técnica “spin-espião” no estudo de proteínas contendo zinco²². O estudo da natureza de coordenação do átomo de zinco presente em proteínas não é usualmente feito usando a RMN, pois o ⁶⁷Zn é um núcleo de baixa receptividade, altamente quadrupolar ($Q=0.16 \times 10^{-29} \text{ m}^2$), possui baixa abundância natural (4,11%) e baixa razão giromagnética ($1,6768 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diferente do ¹¹³Cd que é relativamente abundante (12,26%) possui um spin=1/2, e uma maior razão giromagnética ($\gamma=-5,96 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)²⁷.

Ma e colaboradores (2005)³⁴ fizeram um estudo de RMN de ¹¹³Cd em solução e comprovaram a existência de três complexos de Cd^{II} com etilenodiamina. As soluções aquosas dos complexos foram preparadas variando-se a proporção metal/ligante (1:1, 1:2 e 1:3). Os espectros de RMN de ¹¹³Cd podem ser vistos na Figura 16.

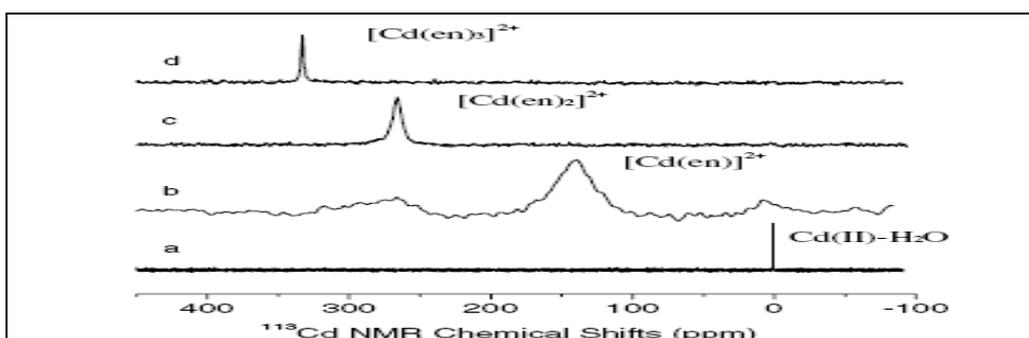


Figura 16. RMN de ¹¹³Cd referenciado com uma solução de Cd(ClO₄)₂ 0,1M ($\delta = 0$); a) solução aquosa de Cd^{II}, b, c e d soluções aquosas de Cd^{II} com etilenodiamina na proporção 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente. ¹³

¹³ Ma, G.; Fischer, A.; Nieuwendaal, R.; Ramaswamy, K.; Hayes, S. E. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3165.

Com o intuito de observar as mudanças que ocorrem no espectro de RMN de ^{113}Cd devido a variação da espécie coordenada bem como a interferência do solvente e o pH do meio, Haberkorn e colaboradores (1976)³⁵ fizeram um estudo de RMN de ^{113}Cd em solução com vários tipos de ligantes, em especial os que contêm enxofre, oxigênio e nitrogênio como potenciais átomos doadores. Na Tabela 02 podem ser vistos os deslocamentos químicos (δ), o número de coordenação e as características de alguns complexos de cádmio(II) estudados por esses cientistas.

Tabela 02. Deslocamento químico de ^{113}Cd de alguns complexos³⁴

Composto/[]	Solvente	Átomos doadores	Geometria dos complexos	δ (ppm)*	δ' (ppm)
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]/0,1\text{M}$	$\text{NH}_3\text{-D}_2\text{O}$	N e Cl	Octaédrica	-355,9	287
$[\text{Cd}(\text{EDTA})]^{2-}/0,5\text{M}$	H_2O , pH=5	N, O	Octaédrica	-557,7	85,2
$[\text{Cd}(\text{exan})_3]\text{Et}_4\text{N}/0,5\text{M}$ (tetraetilamonio tris(o-ethylxantato)cadmato(II))	CHCl_3	S	BPBQ**	-365,9	277
$\text{Cd}^{\text{II}}\text{-glutaciona}/0,5\text{M}$	H_2O , H=9,5	S	Tetraédrica	-325,9	318
$[\text{Cd}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]/0,08\text{M}$ N,N'dietilditiocarbamatocádmio(II)	DMSO	S, O	Octaédrica	-428	215

*Valores transformados da referência original, δ' referenciada ao $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ($\delta=0$), onde: $\delta=\delta'-642,9$ com referência ao $\text{Cd}(\text{Me})_2$ ($\delta=0$), **Bipirâmide de base quadrada

O estudo de complexos de Cd^{II} é ainda pouco explorado e o mesmo vem demonstrando ser bastante interessante do ponto de vista estrutural e aplicativo. Considerando a grande afinidade desse íon por ligantes que contenham átomos de enxofre em suas estruturas e a grande facilidade que

bases de Schiff derivadas de aminoácidos têm de coordenar-se aos íons de metais de transição, este projeto teve por objetivo:

- Sintetizar Bases de Schiff derivadas de aminoácidos L-cisteína, L-metionina, L-histidina, L-alanina e β -alanina e caracterizá-las por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C ;
- Sintetizar complexos de Cd^{II} com aminoácidos e bases de Schiff derivadas dos mesmos.
- Sintetizar complexos de Cd^{II} utilizando a metodologia “template”;
- Caracterizar os complexos por ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{113}Cd e difração de raios X em monocristais (quando possível).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Estudo da interação Cd^{II}-aminoácidos em solução aquosa

Com o intuito de avaliar o comportamento do sinal de cádmio por meio de RMN de ¹¹³Cd, foram preparadas soluções aquosas 0,5 M de CdI₂ com os aminoácidos L-cisteína (L-cis) e L-metionina (L-met) nas proporções 1:1 e 1:2. Na Tabela 03 encontram-se sumarizados os resultados obtidos através dessa análise.

Tabela 03. Dados de RMN de ¹¹³Cd de soluções de Cd^{II} com aminoácidos

Soluções	Característica	δ (ppm)	Largura (Hz)
CdI ₂ /referência	Solução incolor	-587,8	15
CdI ₂ + L-cis (1:1)	Solução incolor	-362,10	74
CdI ₂ + L-cis (1:2)	Solução incolor	-312,00	95
CdI ₂ + L-met (1:1)	Solução incolor	-537,61	47
CdI ₂ + L-met (1:2)	Solução incolor	-570,34	76

De acordo com os dados da Tabela 03 percebe-se que há diferenças entre a coordenação do íon Cd^{II} pela cisteína e pela metionina e nos dois casos percebe-se que há um grande deslocamento químico do sinal de Cd^{II} das soluções Cd-L-aminoácidos em relação ao mesmo sinal na solução de referência.

A diferença entre os deslocamentos químicos das soluções Cd-L-aminoácidos pode ser explicado através das diferentes formas de coordenação dos ligantes aqui utilizados. A L-cisteína pode atuar como um ligante bidentado coordenando-se ao íon Cd^{II} através dos átomos de nitrogênio do grupo amina e do átomo de oxigênio da carbonila (coordenação N,O). O mesmo tipo de coordenação pode ocorrer com o aminoácido L-metionina, que coordena-se ao íon Cd^{II} através do mesmos átomos doadores (N, O). Porém, a L-cisteína tem

em sua cadeia um grupo tiól que também pode coordenar-se facilmente ao centro metálico mudando a forma de coordenação ao centro metálico para o sistema (Cd^{II}-N, O, S) o que explicaria a diferença dos deslocamentos químicos dos sinais de Cd^{II} nos dois complexos.

Haberkorn e colaboradores (1976)³⁵ demonstraram em seu trabalho que os sinais de Cd^{II}, que aparecem no espectro de RMN de ¹¹³Cd, relativo à coordenação desse íon com ligantes que possuem átomos de oxigênio e nitrogênio como doadores, aparecem na faixa de -572,9 a -352,9 ppm, o que está condizente com os resultados encontrados nessa análise. No mesmo trabalho, os pesquisadores também estabelecem uma faixa de deslocamento químico relativa à coordenação do íon Cd^{II} com ligantes contendo o enxofre como átomo doador (-342,9 a -142,9 ppm). Apesar de possuir enxofre em sua cadeia, a L-metionina não coordena-se ao íon Cd^{II} através desse átomo¹², o que explica a maior distância da posição do sinal de Cd^{II} no complexo com esse aminoácido da faixa de coordenação com átomos de enxofre.

2.2. Síntese e caracterização de complexos Cd^{II} com agentes complexantes ceto-hidroxi quelatos (2-hidroxi-1,4-naftoquinona, Hnq), 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrieno-1-ona (tropolona, Htrop), 1,2-dihidroxi-9,10-antracenediona (Alizarina, Haliz), 1,8-dihidroxi-9,10-antracenediona (Crisazina, Hcris)

Na Figura 17 pode ser observada a representação da estrutura molecular, bem como a numeração da cadeia carbônica da Hnq, Htrop, Haliz e Hcris.

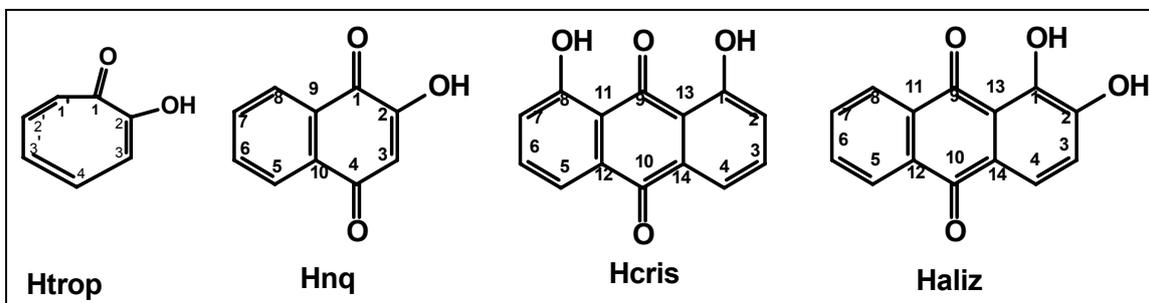


Figura 17. Representação estrutural da Htrop, Hnq, Hcris e Haliz.

Todos os complexos foram sintetizados reagindo-se o acetato de cádmio(II) com os ligantes ceto-hidroxi quelatos na proporção 1:2.

2.2.1. Análise termogravimétrica dos complexos de Cd^{II} com os ligantes ceto-hidroxi quelatos

Na Tabela 04 encontram-se sumarizados os dados da análise de TG dos complexos de Cd^{II} com os ligantes Hnq, Htrop, Haliz e Hcris

Tabela 04. Dados de TG relativos aos complexos de Cd^{II} com os ligantes Hnq, Htrop, Haliz e Hcris.

Complexo	T ₀ e T _f (°C)	Massa decomp. calculada (%)	Massa decomp. observada (%)	Atribuição	Temp. Máxima de decomp. (°C)
Complexo de Cd ^{II} com a Hnq	94-113	5,18	5,42	3H ₂ O _{crist.}	109
	290-309	6,91	6,86	4H ₂ O _{coord}	300
	331-474	66,37	67,74	4C ₁₀ H ₆ O ₃	412
Complexo de Cd ^{II} com a Htrop	431-481	68,30	68,99	2C ₇ H ₅ O ₂	465
	219-268	8,38	7,77	3H ₂ O _{coord.}	256
Complexo de Cd ^{II} com a Haliz	369-473	37,09	36,56	C ₁₄ H ₇ O ₄	426
	539-633	-	13,43	-	591
	821-884	-	19,12	-	872
Complexo de Cd ^{II} com a HCriz	240-280	5,75	5,74	2H ₂ O _{coord.}	267
	526-585	38,16	38,01	C ₁₄ H ₇ O ₄	560

Pela curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a Hnq (Figura 18) pode-se perceber que mesmo aquecendo esse material à temperatura de 900 °C, não houve decomposição total do ligante (a curva não está estabilizada) não

sendo possível assim, determinar a porcentagem de cádmio presente no complexo.

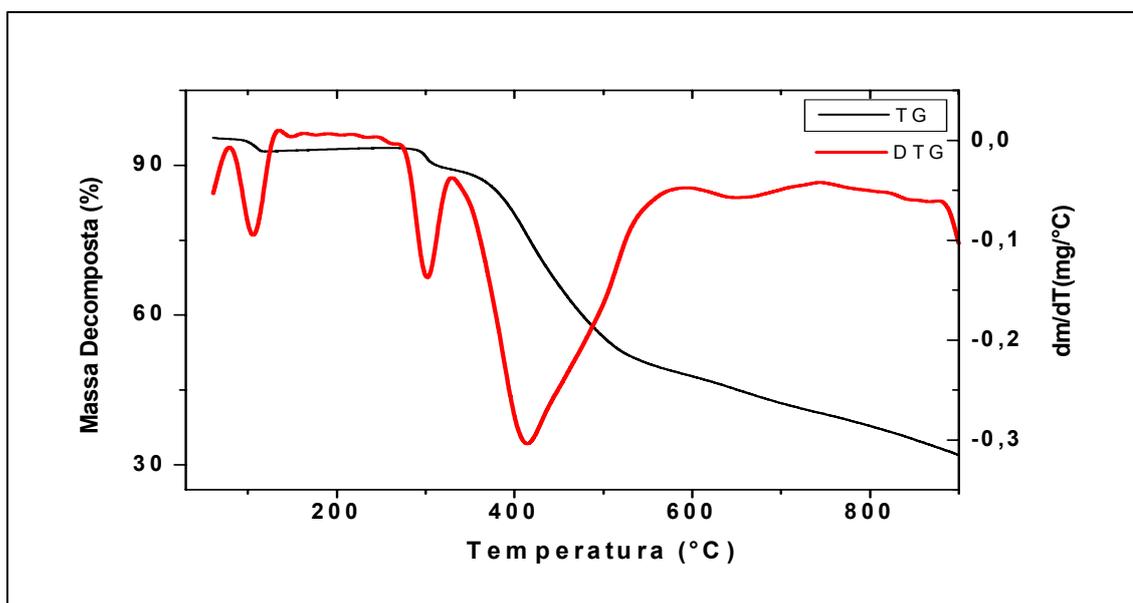


Figura 18. Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a 2-hidróxi-1,4-naftoquinona.

O primeiro estágio da decomposição (93-118 °C) corresponde à saída de três moléculas de água no complexo, que pela faixa de temperatura e pelos cálculos da porcentagem de massa é possível inferir que as mesmas estejam como água de cristalização no complexo.

O segundo estágio (290-310 °C) corresponde à saída de quatro moléculas de água coordenadas ao íon Cd^{II}. Essa faixa de temperatura indica que estas moléculas estão fortemente associadas no complexo, sejam como ligantes, interagindo somente com o centro metálico, ou interagindo entre si através das ligações de hidrogênio quando também estão coordenadas ao centro metálico.^{36,37}

Através da comparação da porcentagem de massa decomposta observada (67,74 %) com a porcentagem de massa decomposta calculada (66,37 %) observadas no terceiro estágio (331-474 °C), pode-se inferir que se trata da decomposição do íon naftoquinonato. Khandangale e colaboradores (2005)³⁸ ao analisarem vários complexos de naftoquinona com lantanídeos (Ce, La, Nd, Gd, entre outros) por análise termogravimétrica relataram que altas temperaturas de decomposição dos complexos com esse ligante sugerem a

formação de espécies dinucleares, pois essas são mais estáveis e conseqüentemente possuem uma maior estabilidade térmica.

As larguras dos picos mostrados no DTG (curva em vermelho) nos fornecem uma informação muito importante acerca do material que está sendo decomposto num determinado estágio. Picos estreitos significam que apenas um tipo de material pode estar sendo decomposto naquele estágio e bandas largas sugerem a decomposição de mais um tipo de composto. Observando a DTG do complexo de Cd^{II} com a naftoquinona, podemos ver claramente que nos dois primeiros estágios de decomposição (picos bem estreitos) somente ocorre a saída de moléculas de água (de cristalização e coordenadas respectivamente).

Com os dados obtidos pela análise de TG e análise elementar foi possível propor que o complexo de Cd^{II} com a naftoquinona apresenta-se na forma de um dímero cuja fórmula molecular é: $[Cd_2(Nq)_4(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**1**·3H₂O).

Os dados de microanálise do complexo de Cd^{II} com a Htrop mostraram que a fórmula geral do mesmo é $[Cd(trop)_2]$ (**2**). A análise térmica do complexo confirmou essa fórmula, não sendo detectados tanto picos de saída de moléculas água coordenada ao íon Cd^{II}, quanto de moléculas de água de cristalização.

Pela curva de TG/DTG (Figura 19) é possível verificar que na faixa de temperatura de (431-481 °C) aparece uma única banda de decomposição que é atribuída à saída de duas moléculas de tropolonato.

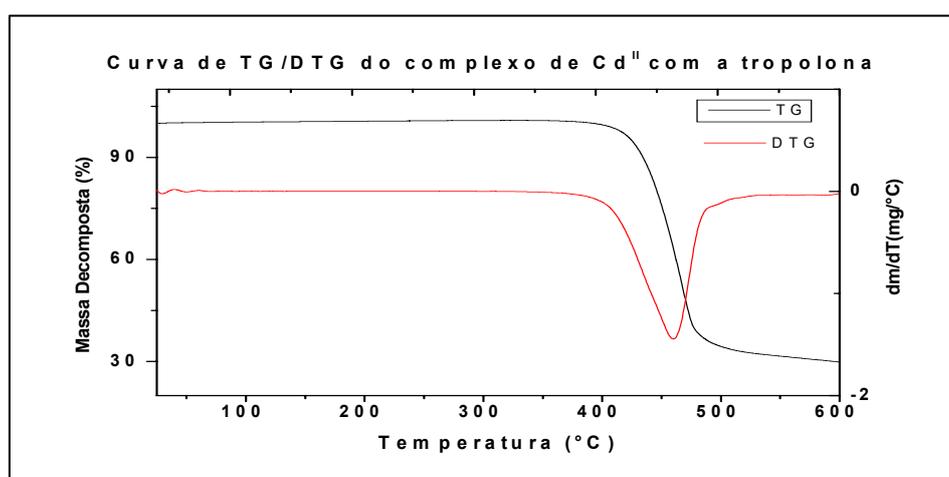


Figura 19. Curva de TG/DTG do complexo **2**.

Foi possível ainda determinar a porcentagem de cádmio no complexo (2) devido à total decomposição da matéria orgânica e conseqüente formação do de cádmio metálico (% de Cd calc.: 31,70 e % de Cd enc.: 31,01). A proximidade desses valores confirmou ainda mais a composição do complexo formado.

Assim como para o complexo $1 \cdot 3H_2O$, não foi possível determinar a porcentagem de cádmio nos complexos de Cd^{II} com a Haliz e Hcris, devido a não decomposição total do ligante e obtenção do resíduo final (cádmio metálico). Isso pode ser visto na curva de TG/DTG (Figura 20) para o complexo de Cd^{II} com Haliz.

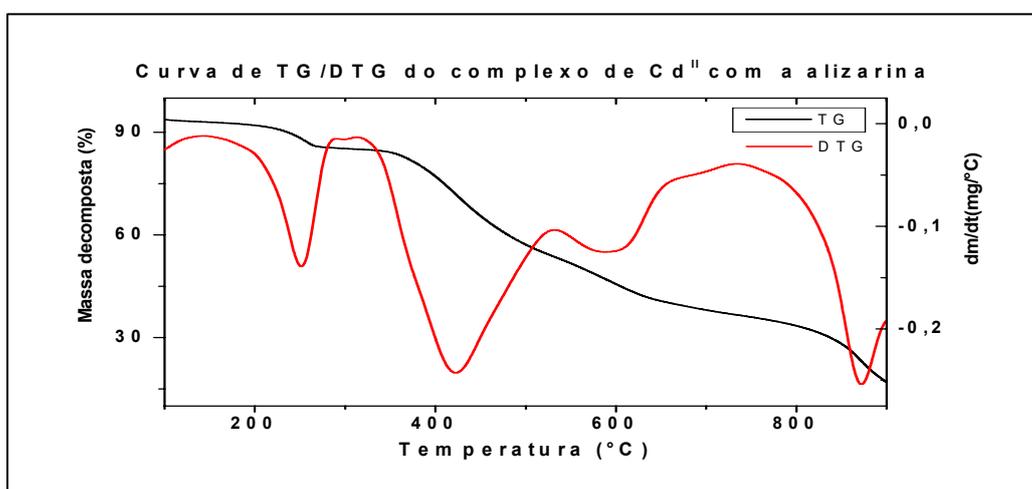


Figura 20. Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a alizarina.

Pela Figura 20 pode-se perceber que não existem moléculas de água de hidratação no complexo. No primeiro estágio de decomposição (219-268°C) o que se vê é a perda de massa (% calc. 8,38 e a % observ. 7,77) relativas à três moléculas de água ligadas fortemente no complexo formado, o que sugere que as mesmas atuam como ligantes coordenadas ao íon Cd^{II} . No segundo estágio a porcentagem de massa decomposta (36,56%) é relativa à decomposição de uma molécula do ligante alizarinato. Ainda na curva de TG/DTG pode perceber o aparecimento de mais dois picos de decomposição que, somadas as porcentagens de material decomposto, correspondem a (32,55%), valor esse, muito próximo ao valor calculado para o íon alizarinato (37,09).

Comparando os resultados obtidos através análise de TG junto com os dados de microanálise desse complexo com os mesmos resultados obtidos para o complexo de $1 \cdot 3H_2O$, pode-se propor que a fórmula do complexo de Cd^{II} com a Haliz é $[Cd_2(aliz)_4(H_2O)_6]$ (**3**).

Na Figura 21 encontra-se a curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a Hcris.

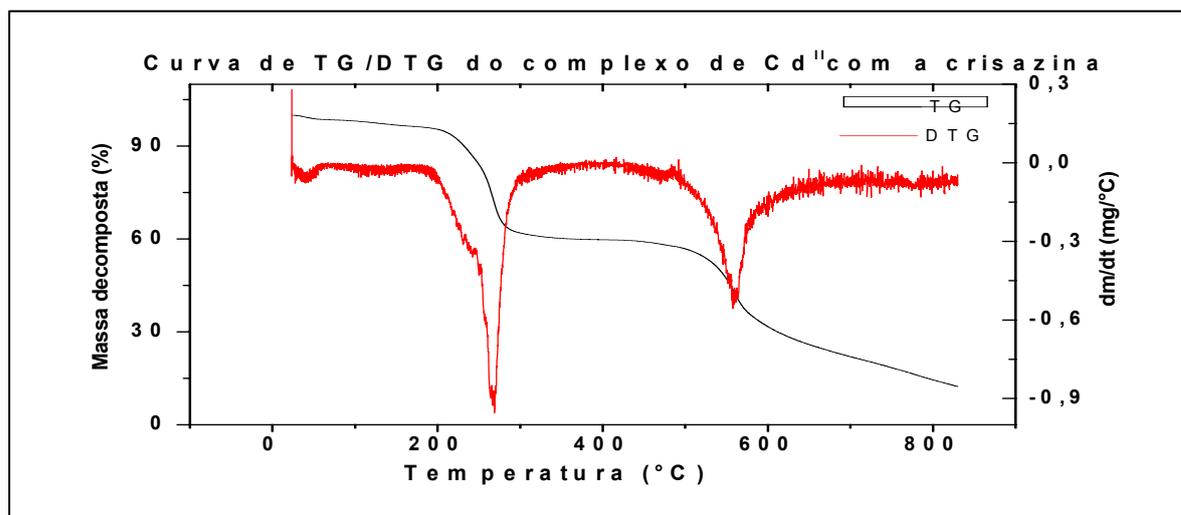


Figura 21. Curva de TG/DTG do complexo de Cd^{II} com a crisazina.

O primeiro estágio da decomposição do complexo de Cd^{II} com a crisazina (240-280 °C) corresponde à saída de duas moléculas de água que pela faixa de temperatura (219-437) indicam que essas moléculas encontram-se coordenadas ao íon metálico. O segundo estágio, onde a massa de decomposição do material é maior (36,56%), é correspondente à decomposição do íon crisazinato.

Por uma questão de limitação do aparelho (temperatura máxima de análise de 900 °C) e de características próprias do ligante não foi possível verificar a degradação total do complexo e conseqüentemente calcular a porcentagem de cádmio. Christianopoulou e colaboradores (1986)³⁹ ao analisarem termicamente complexos de vários metais de transição com a quinizarina (1,4-dihidroxi-antraceno-diona) afirmaram que em apenas dois casos, de vinte e dois complexos analisados por essa técnica, chegou-se ao resíduo puro no final da análise (metal). Os outros compostos apresentaram ao final

uma mistura de “resíduos do metal” com fragmentos das unidades de hidroxiquinonas.

Similarmente ao complexo de Cd^{II} com a alizarina é possível também propor que a fórmula desse complexo seja [Cd₂(cris)₄(H₂O)₄] (**4**).

2.2.2. Espectroscopia no IV

Na Tabela 05 encontram-se sumarizadas as principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos e dos ligantes livres

Tabela 05. Principais bandas de absorção no IV (cm⁻¹) dos complexos

Complexo	ν (O-H)	ν (C=O)	ν (C-O)
1·3H ₂ O	3362	1655 e 1591	1269
2*	-	1592-1505	1249-1224
3	3439	1618 e 1509	1260 e 1211
4	3447	1616 e 1522	1305 e 1287

*Espectro feito em Nujol

Ao compararmos os espectros de IV do complexo 1·3H₂O com o mesmo tipo de espectro da Hnq livre (Figura 22), podemos observar muitas mudanças que confirmam a reação de complexação desse ligante ao íon Cd^{II}. No espectro do ligante livre a banda relativa ao estiramento O-H (3164 cm⁻¹) é menos intensa que a mesma banda que é observada no espectro do complexo de Cd^{II} onde a intensidade bem como a largura dessa (3200-3400 cm⁻¹) sofreu um aumento significativo. A permanência dessa banda está coerente com os dados obtidos pela análise elementar do complexo que detectou a presença de moléculas de água no produto formado.

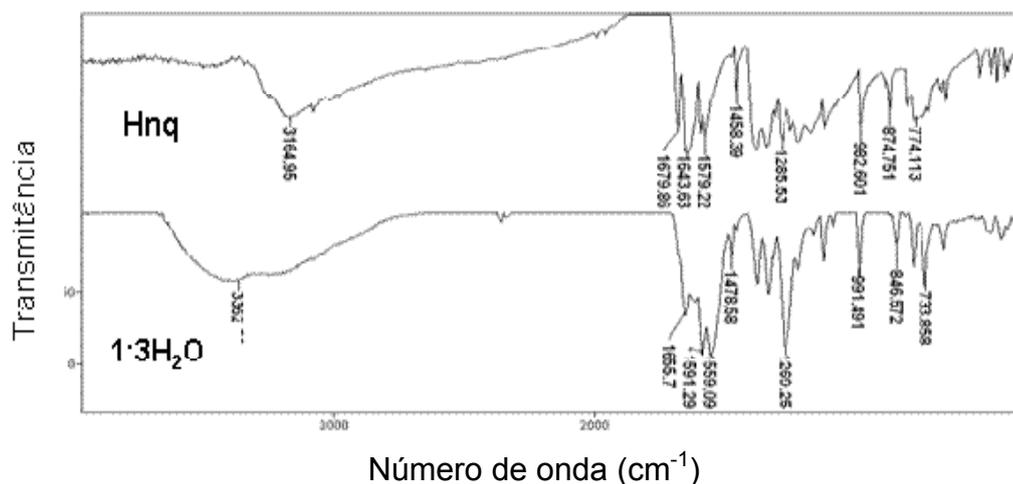


Figura 22. Espectro no IV da Hnq e do complexo 1·3H₂O.

Um Deslocamento significativo também pode ser percebido na região das carbonilas, onde as duas bandas relacionadas com o estiramento C=O do ligante livre (1680 e 1644 cm⁻¹) sofrem um deslocamento de aproximadamente 30 cm⁻¹ para a região de mais baixa freqüência. Deslocamento semelhante foi observado no complexo bis(naftoquinonato)bis(aquo)ferro(II) sintetizado por Garge e colaboradores (1989).³⁶ Os mesmos relataram que a banda da carbonila 1 no espectro de IV do ligante livre sofre um deslocamento de aproximadamente 40 cm⁻¹ para a região de mais baixa energia quando essa está complexado com o íon Fe^{II}. Outro estiramento que sofre um considerável deslocamento é o C-O fenólico, que na quinona livre aparece em 1285 cm⁻¹ deslocando-se para 1270 cm⁻¹ no espectro do complexo de Cd^{II}.

O espectro no IV do complexo **2** feito em KBr mostrou somente uma pequena banda na região de 3415 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento C=C, o que poderia indicar a possibilidade de não haver moléculas de água no produto formado. Procedeu-se então a análise de IV do material em nujol que comprovou a ausência da banda relativa ao estiramento OH mostrando ainda que a banda encontrada no espectro de IV do material em KBr está relacionada realmente ao estiramento C=C do anel da tropolona.

Ainda no espectro de IV do complexo **2** (anexo 1a) pode-se perceber mudanças relativas à complexação do ligante ao íon Cd^{II}. A banda de 1613 cm⁻¹ relativa ao estiramento C=O que aparece no ligante livre desloca-se para 1505 cm⁻¹ no espectro do complexo indicando a interação desse grupo com íon Cd^{II} no complexo formado. A banda referente ao estiramento C-O fenólico

(banda forte) que aparece no ligante livre em 1267 e 1236 cm^{-1} é observada no espectro do complexo como duas bandas fracas em 1249 e 1224 cm^{-1} .

Nos espectros de IV dos complexos **3** e **4** pode-se perceber mudanças relativas à complexação dos ligantes livres. No espectro da alizarina livre podemos verificar o aparecimento de duas bandas referentes aos estiramentos C=O, que aparecem em 1663 cm^{-1} (carbonila da posição 10) e 1633 cm^{-1} (carbonila da posição 9). Essas bandas no espectro de IV do complexo aparecem bastante deslocadas (carbonila não coordenada na faixa de 1610-1650 cm^{-1}) e por conta da complexação com o íon Cd^{II} a frequência do estiramento da carbonila coordenada desloca-se para comprimentos de ondas mais baixos (entre 1510-1530 cm^{-1}).⁴⁰

2.2.3. Espectroscopia de RMN

A espectroscopia de RMN de ^{113}Cd tem sido uma técnica empregada para analisar a natureza da coordenação desse íon metálico, incluindo átomos doadores, número de coordenação e geometria dos complexos.⁴⁰ Isso tem sido possível devido ao núcleo de ^{113}Cd ter uma ampla janela espectral (aproximadamente 850 ppm) que permite a identificação de diferentes grupos funcionais envolvidos na ligação com o íon Cd^{II} .⁴²

Comparando-se os espectros de RMN de ^1H do complexo $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (anexo 2a) com o espectro do ligante livre pode se observar modificações bastante interessantes. No espectro de ^1H do ligante livre os picos dos átomos de hidrogênios aparecem na seguinte ordem: um ddd relativo ao átomo de hidrogênio 6 (7,99 ppm), um ddd relativo ao átomo de hidrogênio 7 (7,93 ppm), um multiplete relativo aos átomos de hidrogênios 8 e 5 (7,69-7,75 ppm), e um singlete relativo ao átomo de hidrogênio 3 (6,18 ppm). Já no espectro do complexo de Cd^{II} esses picos além de estarem todos deslocados apresentaram-se em posições diferentes: um multiplete relativo aos átomos de hidrogênios 8 e 5 (7,95-7,92 ppm), um ddd relativo ao átomo de hidrogênio 6 (7,80 ppm), um ddd relativo ao átomo de hidrogênio 7 (7,67) e um singlete relativo ao átomo de hidrogênio 3 (5,70 ppm). Outra modificação observada no espectro do complexo foi o desaparecimento do pico largo em 11,63 ppm

relativo grupo OH presente na Hnq comprovando a coordenação desse grupamento ao centro metálico.

No espectro de RMN de ^{13}C do complexo (Anexo 2b) todos os picos apareceram bastante deslocados em relação ao mesmo espectro do ligante livre e através dele pode-se confirmar a coordenação das duas carbonilas no complexo com o Cd^{II} . Os picos relativos aos carbonos das carbonilas nas posições 1 e 4 aparecem no ligante livre em 181,17 e 184,58 ppm respectivamente, no espectro de ^{13}C do complexo esses mesmos picos aparecem em 182,77 e 187,32 ppm. Outra mudança que pode ser percebida é com relação ao pico relativo ao carbono da posição 2 que no ligante livre aparece em 159,4 ppm e no complexo aparece deslocado em 166,90 ppm, comprovando a participação do oxigênio fenólico na complexação do íon Cd^{II} .

Pelo espectro de RMN de ^{113}Cd (anexo 2c) pode-se confirmar a presença do íon Cd^{II} na estrutura do produto obtido. Um sinal relativamente estreito (31,91 Hz) foi detectado em -651,49 ppm.

Devido as similaridades (largura na meia altura e deslocamento químico) do sinal de cádmio no espectro de RMN de ^{113}Cd do complexo $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com o sinal de Cd^{II} do acetato de cádmio (14,19 Hz e -662,58 ppm respectivamente) analisado sob as mesmas condições, resolvemos avaliar o comportamento do sinal de cádmio adicionando-se acetato de cádmio à solução de DMSO-d_6 do complexo (Figura 23).

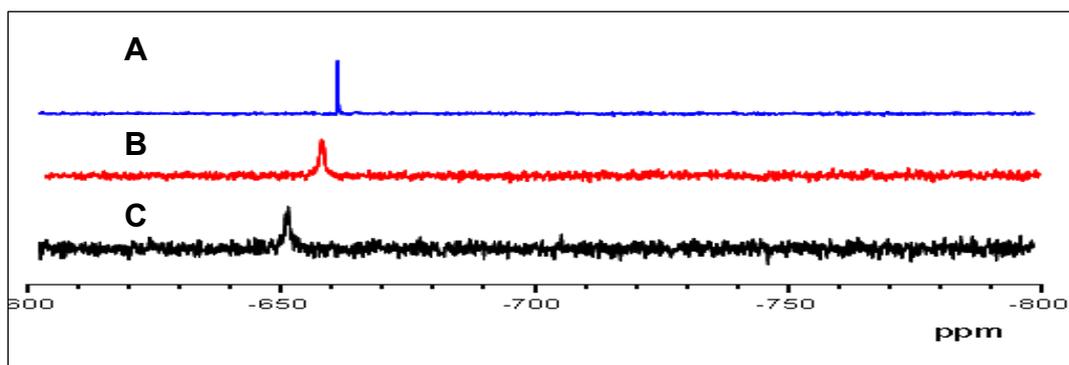


Figura 23: Espectro de RMN de ^{113}Cd : (A) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (B) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:1) e (C) $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O espectro de RMN de ^{113}Cd dessa solução mostrou apenas um sinal em -657,88 ppm (mais próximo do sinal do acetato de cádmio) o que indicou que nessas condições (solvente, temperatura, concentração) observamos um sinal médio entre o complexo e o material de partida. Essa observação nos alerta

para o importante fato de que o espectro RMN de ^{113}Cd não deve ser utilizado como critério de pureza, tendo em vista as características dinâmicas desse íon em solução.⁴³

No espectro de RMN de ^1H de **2** foi possível perceber apenas o aparecimento de três conjuntos de sinais. Um multipletto em 7,5-7,8 ppm, um multipletto em 7,0-7,2 ppm e outro multipletto em 6,29-6,6 ppm. Esse espectro contrasta com o espectro do ligante livre onde o que se observa é o aparecimento de dois conjuntos de sinais (multiplettos). O espectro de RMN de ^{13}C do complexo é similar ao mesmo espectro pré-livre (aparecem apenas quatro sinais). Porém, os sinais relativos aos carbonos 1 e 2 (carbonila e carbono que contém o grupo OH) encontram-se deslocados cerca de 10 ppm em relação a posição dos mesmos carbonos analisados no espectro de RMN de ^{13}C do pré-ligante o que indica a participação desses grupos na complexação com íon cádmio.

A confirmação da formação do complexo de cádmio veio com a RMN de ^{113}Cd que detectou um sinal relativo à esse núcleo em -563,55 ppm.

Comparando-se o espectro de RMN de ^1H da Haliz livre com o espectro de ^1H do complexo **3** pode-se perceber muitas mudanças. No espectro de ^1H do ligante livre aparecem quatro conjuntos de sinais: dois dubletos em 7,24 e 7,67 ppm referentes aos átomos de hidrogênios 3 e 4, um multipletto em 7,87-7,97 referente aos átomos de hidrogênios 6 e 7 e outro multipletto em 8,14-8,26 ppm referente aos átomos de hidrogênios 5 e 8. Já no espectro do complexo todos os sinais, relativos aos seis átomos de hidrogênios aromáticos, aparecem como singletto largos (8,23, 8,16, 7,92, 7,64, 7,21 e 6,70 ppm) e em 11,9 ppm pode se verificar o aparecimento de um sinal largo relativo ao grupo OH que não aparecia no espectro do ligante livre analisado sob as mesmas condições. O sinal que aparece no espectro de ^1H do complexo em 1,92 ppm é relativo aos átomos de hidrogênios do grupo metila do acetato. A integração do espectro mostrou que esse sinal corresponde a menos 1% do valor esperado para esses átomos de hidrogênios confirmando que esse material está apenas como uma impureza no produto formado.

Apesar de largos, todos os sinais de carbono detectados no espectro ^{13}C do complexo estavam deslocados cerca de 2 ppm em relação aos mesmos sinais no espectro de ^{13}C do pré-ligante.

A presença de cádmio no produto formado foi confirmado pela RMN de ^{113}Cd que detectou a presença de um sinal largo em -654,22 ppm.

Mudanças similares podem ser percebidas nos espectros de RMN do complexo **4**. Comparando-se o espectro de RMN de ^1H do ligante livre com o do complexo, podemos perceber que os três grupos de sinais que aparecem no ligante livre, correspondentes aos seis átomos de hidrogênios aromáticos (um multiplete e dois duplos dubletos), aparecem no espectro do complexo como dois singletos largos. Os sinais dos carbonos, no espectro de RMN de ^{13}C , também aparecem largos porém todos deslocados, cerca de 2 ppm, em relação aos mesmos sinais no espectro do pré-ligante.

A presença de cádmio no produto formado foi confirmado pela RMN de ^{113}Cd que detectou a presença de um sinal largo em -685,78 ppm.

É interessante observar que os deslocamentos químicos dos sinais no espectro de RMN de ^{113}Cd dos complexos, estão de acordo com os valores esperados para a coordenação $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-O}$ que se situa na faixa de -702,9 a -352,9 ppm.

Os três complexos **1**·3 H_2O , **3** e **4** apresentam deslocamentos químicos no espectro de RMN de ^{113}Cd muito próximos (-651,49 -685,78 e -654,22 respectivamente), o que permite afirmar que os complexos formados apresentam características bem semelhantes (número de coordenação, arranjo dos ligantes em torno do íon Cd^{II} e possivelmente a mesma geometria).

O complexo **2** apresentou um deslocamento químico bem diferente dos complexos de Cd^{II} com os outros ligantes ceto-hidroxi quelatos (-563,55 ppm), o que confirma que esse complexo apresenta um poliedro de coordenação diferente dos outros complexos. Isso está de acordo com as outras análises feitas para esse complexo (IV, análise elementar e termogravimetria) que indicaram que esse complexo além de ser anidro possui apenas dois íons tropolonatos coordenados ao íon Cd^{II} formando um complexo tetraédrico.

2.2.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Na Tabela 06 encontram-se os dados espectroscópicos de absorção no UV/Vis dos ligantes ceto-hidroxi quelatos livres bem como dos complexos de

Cd^{II} com esses ligantes analisados no mesmo solvente (DMSO para os complexos **2**, **3** e **4** e H₂O para o complexo 1·3H₂O).

Tabela 06. Dados espectroscópicos de UV/Vis para os ligantes e os correspondentes complexos de Cd^{II}.

Composto	λ_{\max} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Cor
Hnq	334	2183	Laranja
1·3H ₂ O	445	2683	Vermelho
Htrop	356	4521	Amarelo pálido
2	399	6541	Amarelo intenso
HAliz	434	2871	Amarelo pálido
3	575	4298	púrpura
Hcris	436	2150	Laranja pálido
4	572	3683	Vermelho

A Hnq (“Lawson”) é um pigmento laranja extraído da Henna (*Lawsonia Alba*) que vem sendo aplicado na composição de cosméticos.⁴⁴ A adição de acetato de cádmio à solução metanólica da Hnq provocou uma forte mudança de coloração do sistema (de laranja pálido para vermelho intenso). Isso ocorre porque o ligante desprotonado pode coordena-se ao íon metálico em três estados de oxidação: quinonato, semiquinonato e catecolato⁴⁵ (Figura 24) formando um sistema deslocalizado de elétrons.⁴⁶ No caso do complexo com cádmio o ligante apresenta-se apenas na forma quinonato, uma vez que o Cd^{II} não é um íon ativo em termos redox.

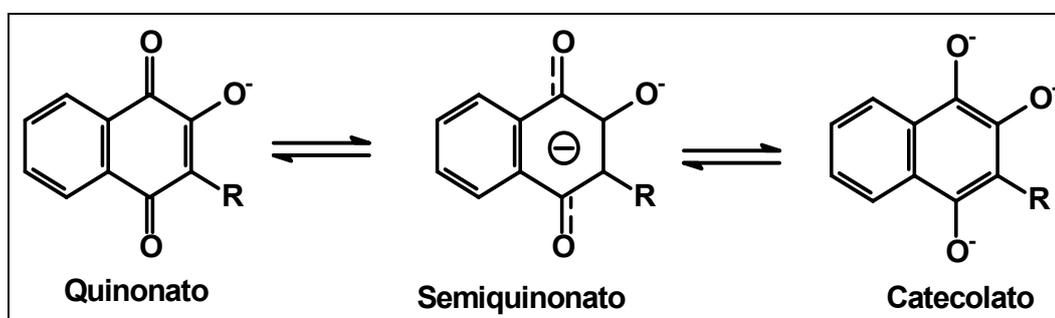
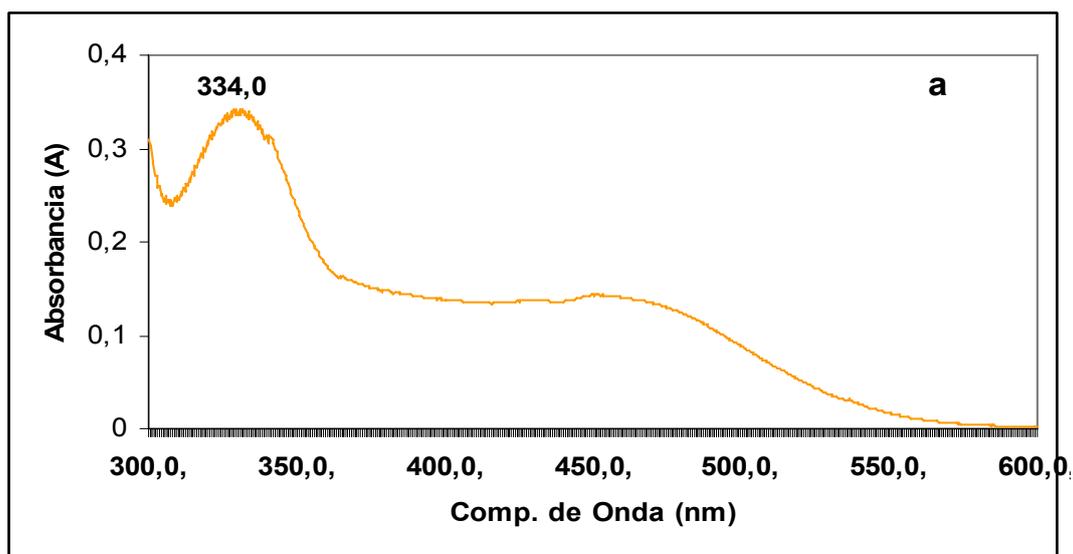


Figura 24. Formas redox da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e derivados.

No espectro de UV/Vis (Figura 25a) da Hnq pode se perceber o aparecimento de uma banda larga de absorção em 334 cm^{-1} atribuída à transição $\pi\rightarrow\pi^*$. Esse tipo de transição ocorre quando há grupos insaturados nas moléculas (no caso da Hnq, as carbonilas). Os valores das absorptividades molares (ϵ) para picos associados à transição $\pi\rightarrow\pi^*$ varia de 1000 a 10000 $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

No espectro de UV/Vis do complexo de $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 25b) pode-se perceber o aparecimento de uma banda larga deslocada para a região de maior comprimento de onda (445 cm^{-1}) em relação à banda do ligante livre. Esse tipo de deslocamento é conhecido como deslocamento batocrômico. E o valor de ϵ calculado para o complexo também aumentou ($2683\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), o que pode proporcionar uma aplicação interessante para o uso desse material como corante.



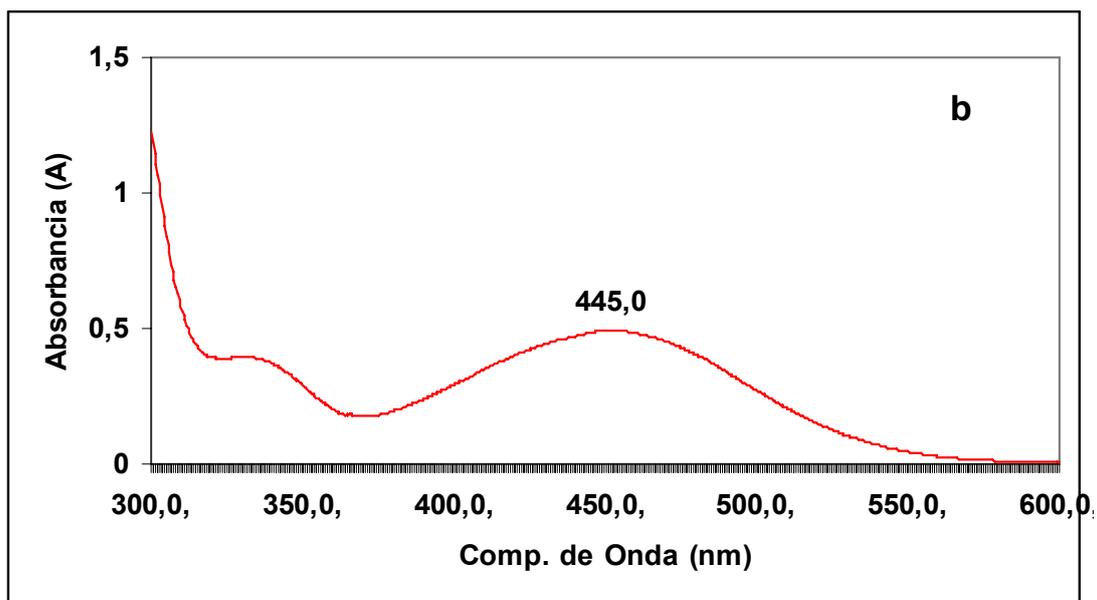


Figura 25. a) Espectro UV/Vis Hnq e b) Espectro UV/Vis 1·3H₂O.

No espectro de UV/Vis (Figura 26) da Htrop feito em DMSO pode se perceber o aparecimento de três bandas de absorção em 275, 325 e 356 nm. Espectros UV/Vis de hidrocarbonetos aromáticos são caracterizados por três conjuntos de bandas de absorção que se originam de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e geralmente essas bandas são estreitas devido à superposição de transições vibracionais. A presença de grupos substituintes no anel aromático (carbonila e hidroxilas) provoca o deslocamento batocrômico dessas bandas (para regiões de maiores comprimentos de onda).⁴⁷

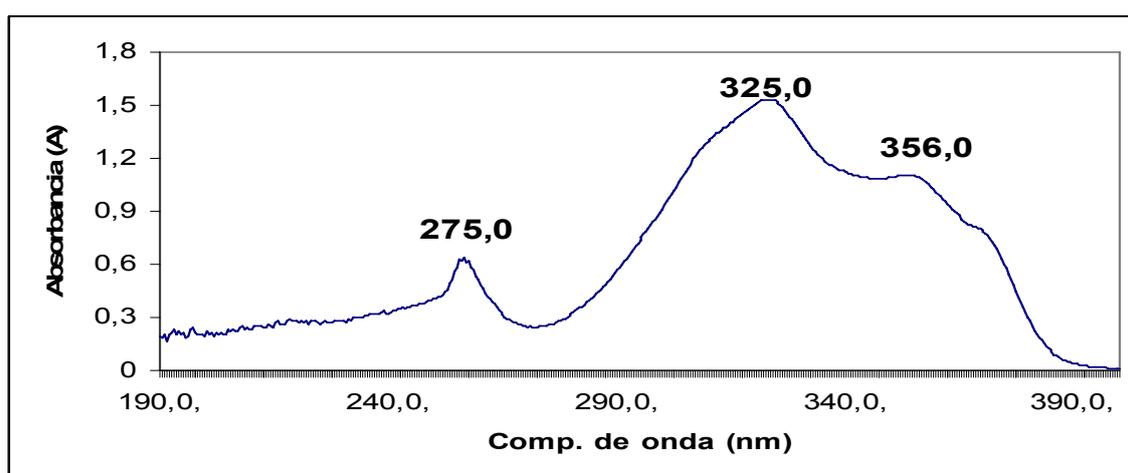


Figura 26. Espectro de UV/Vis da Htrop.

No espectro de UV/Vis de **2** (Figura 27) feito no mesmo solvente pode-se perceber que as bandas relativas ao ligante livre encontram-se todas deslocadas (259, 342 e 399 nm) sendo que a bandas de 356 nm sofre um deslocamento para região de maior comprimento de onda. Assim como no complexo $1 \cdot 3H_2O$, mudanças nas densidades eletrônicas parciais dos átomos, devido à complexação, contribuem para o deslocamento batocrômico. A complexação também provocou um aumento nos valores de absortividade molar (ϵ) 3856, 4232 e 6541 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

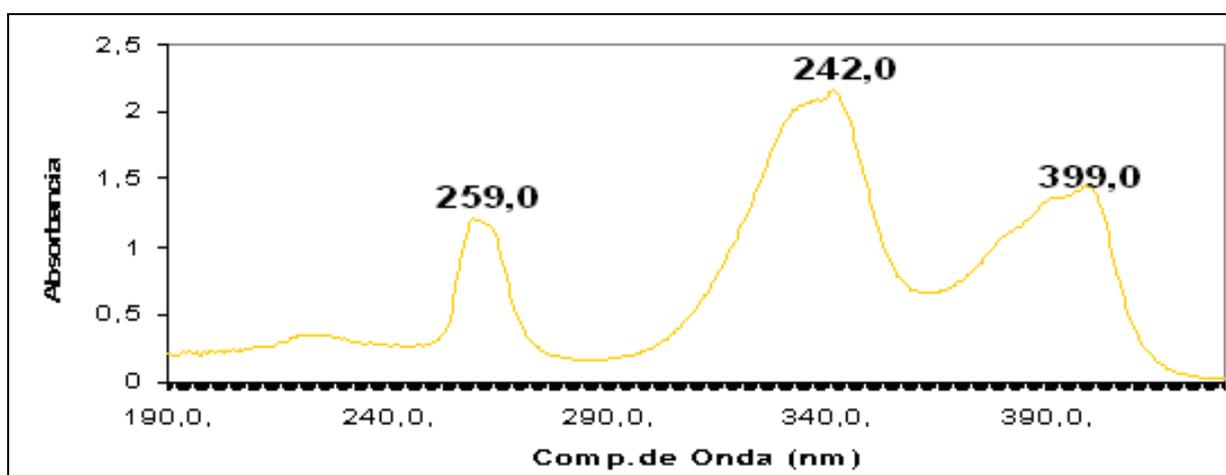


Figura 27: Espectro UV/Vis do complexo **2**

Assim como para o complexo de $1 \cdot 3H_2O$, os complexos **3** e **4** apresentaram cores intensas (lilás e vermelho), bem diferentes da coloração dos ligantes livres (laranja pálido).

Como pode ser visto na Tabela 06, o deslocamento para regiões de maior comprimento de onda (deslocamento batocrômico) bem como o aumento nos valores das absortividades molares foi observado para os dois complexos, o que sugere que os mesmos podem proporcionar uma aplicação interessante como corantes.

2.2.5. Difração de Raios X em monocristais do complexo bis[$(\mu_2$ -naftoquinonato)bis(naftoquinonato- κ (O,O)-diaquocadmio(II))] tri-hidratado

Os cristais foram obtidos através da evaporação lenta da solução aquosa utilizada na análise UV/Vis (solução 10^{-3} M) formando cristais vermelhos adequados para esse tipo de análise.

A análise de difração de raios X revelou que a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona atua como um ligante bidentado, como já era esperado, coordenando-se ao íon Cd^{II} por meio do átomo de oxigênio da carbonila e o do oxigênio fenólico. A análise mostrou ainda que o complexo formado é dinuclear, onde cada íon Cd^{II} está heptacoordenado por um átomo de O_{ceto} e um átomo de O_{fenol} do íon naftoquinonato terminal, dois átomos de O_{ceto} e dois átomos de O_{fenol} de dois íons naftoquinonato em ponte e dois átomos de $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ conforme mostrado na Figura 28.

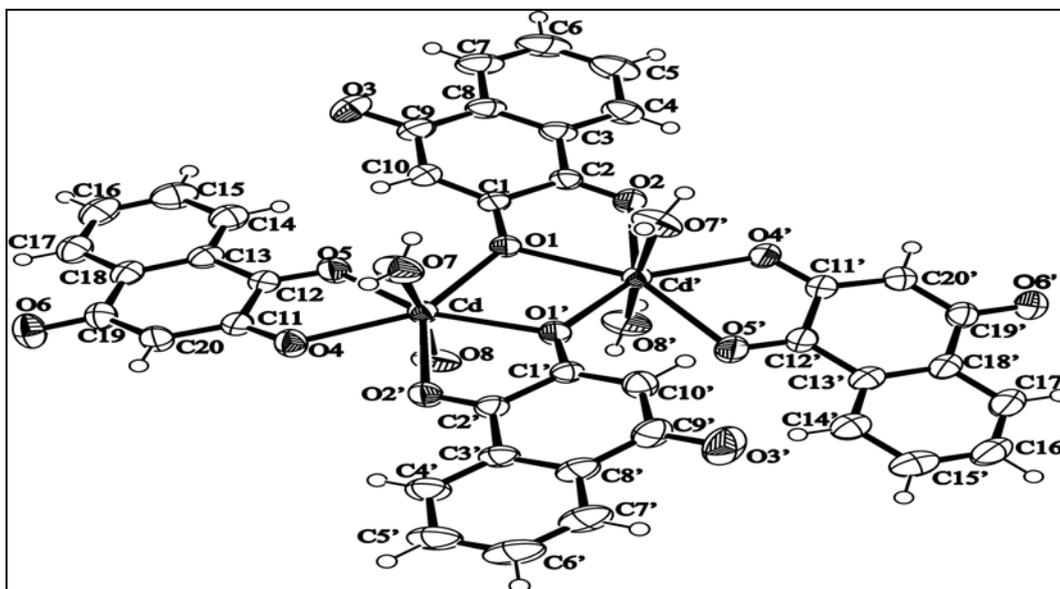


Figura 28. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por motivos de clareza, foram omitidas as moléculas de água livres presentes no composto.

Uma estimativa baseada no número de complexos de metais de transição encontrados no Cambridge Structural Database revelaram que apenas 1,8% das estruturas reportadas são de complexos heptacoordenados. A distribuição da heptacoordenação é bem peculiar entre os metais de transição. Complexos heptacoordenados são mais comuns para os metais dos grupos 3-6 e no grupo do zinco, o cádmio é o que apresenta o maior número de complexos heptacoordenados registrados.²⁸

Na Tabela 07 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos ao complexo 1·3H₂O.

Tabela 07. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 1·3H₂O.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₃₄ Cd ₂ O ₁₉
Peso Molecular	1043,47
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I 4 ₁ /a
Parâmetros de Cella	a= 16,3417(2) Å b= 16,3417(2) Å c= 29,2014(9) Å α=β=γ=90°
Z	8
Volume	7798,3(3) Å ³
Índice R final [$I > 2\sigma(I)/wR_2$]	0,0341/0,1056

Com o objetivo de fazer uma análise das características estruturais do complexo 1·3H₂O, na tabela 08 estão listados os comprimentos das ligações e ângulos mais relevantes.

Tabela 08. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 1·3H₂O. Desvios Padrão entre parênteses.

Cd—O(4)	2,309(4)	O4—Cd—O5	68,28(14)
Cd—O(5)	2,442(4)	O1—Cd—O1'	73,26(15)
Cd—O(1)	2,304(4)	O8—Cd—O1	92,58(17)
Cd—O(1')	2,341(4)	O1—Cd—O2'	141,16(13)
Cd—O(2')	2,427(4)	O4—Cd—O1	139,67(14)
Cd—O(7)	2,269(5)	O1—Cd—O5	80,40(14)
Cd—O(8)	2,311(5)	O4—Cd—O2	71,80(14)

Operação de simetria aplicada: -x+1,-y+1/2,z.

O comprimento da ligação Cd—O(4) (2.309 Å) é mais longo que os comprimentos de ligação encontrados em complexos dinucleares desse metal com ligantes do tipo caboxi-hidroxi quelatos, como por exemplo, o $[\text{Cd}_2(\text{Cx})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cd}_2(\text{AAS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde, Cx= cinoxacinato e AAS= ácido acetilsalicílico) que se ligam ao íon Cd^{II} através do sistema $\text{O}_2\text{O}^{32,33}$. A distância Cd—Cd' (3.2846 Å) encontrada para o complexo $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é um pouco menor que essa mesma distância nos complexos anteriormente citados (3,4235(2) e 3,5236(5) respectivamente). O que permite afirmar que não há interação direta entre esses dois núcleos.

O poliedro de coordenação de cada átomo de Cd^{II} no complexo $[\text{Cd}_2(\text{AAS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ é dito como uma bipirâmide de base pentagonal distorcida onde os ângulos Cd-O-H(H_2O) são de 112,3(1) e 122,5(3)°. No complexo $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ esses mesmos ângulos são de 114,7(4) e 123,0(4)° que conferem ao complexo uma geometria de bipirâmide de base pentagonal distorcida.

Devido à baixa solubilidade dos complexos **3** e **4** em solventes e misturas de solventes diferentes do DMSO (MeOH, EtOH, clorofórmio, acetona e outros) a obtenção de cristais adequados para a análise de raios X não foi possível. Porém, os resultados alcançados para o complexo de Cd^{II} com a naftoquinona foram bem similares aos encontrados para os complexos de Cd^{II} com a alizarina e com a crisazina (principalmente os dados de análise elementar (C, H e termogravimétrica (TG) e RMN de ^{113}Cd) o que permite propor que esses complexos estejam arranjados da mesma forma que complexo $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 29 encontra-se a proposta da estrutura do complexo de cádmio com a crisazina.

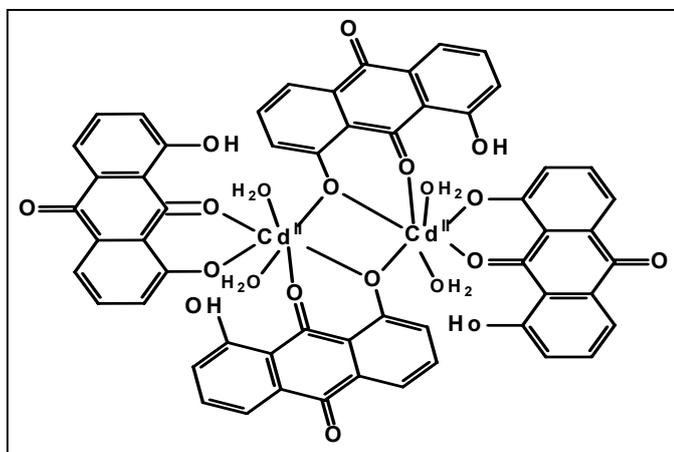


Figura 29. Estrutura proposta do complexo **4**.

2.3. Síntese e caracterização de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff, preparada *in situ*, derivadas da condensação dos aminoácidos L-metionina, L-histidina, L-alanina e β-alanina com o salicilaldeído.

Os complexos foram sintetizados pela reação dos L-aminoácidos com salicilaldeído e acetato de cádmio na proporção 1:1:1, conforme representado na Figura 30.

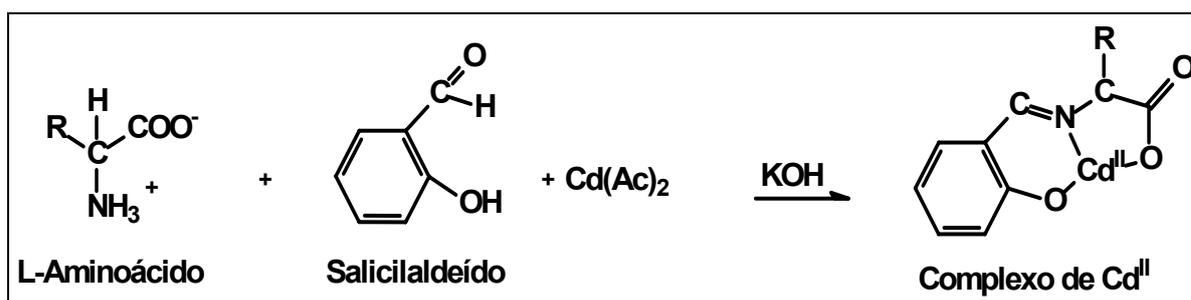


Figura 30. Representação esquemática da reação de síntese de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do salicilaldeído preparadas *in situ*.

O objetivo maior em se realizar esse tipo de síntese foi o de avaliar a influencia do pH do meio nos produtos obtidos uma vez que esse fator é tido como de grande importância quando se trata de reações envolvendo aminoácidos.⁴⁸

2.3.1. Espectroscopia no IV

As análises dos espectros de IV dos complexos obtidos mostraram a presença de bandas largas na região de 3300-3400 cm⁻¹ que indicam a presença de moléculas de água nos produtos obtidos. Na Tabela 09 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção dos complexos obtidos seguindo essa metodologia.

Tabela 09. Bandas no IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff preparadas *in situ*

Composto	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (COO _{sim})	ν (C=C)	ν (COO _{ass})
Cd(L ₁)(H ₂ O) ₄					
L ₁ =metioninato (5)	3467	1632	1574	1541	1365
Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃					
L ₂ =β-alaninato (6)	3451	1636	1559	1541	1384
Cd(L ₃)(H ₂ O) ₃					
L ₃ =alaninato (7)	3447	1634	1598	1542	1385
Cd(L ₄)(H ₂ O) ₂					
L ₄ =histidinato (8)	3442	1635	1595	1543	1387

O aparecimento das bandas de absorção relativas ao grupo imínico (1630-1640 cm⁻¹) nos produtos obtidos além de confirmar a formação da base de Schiff é um forte indício de que ocorreu a reação de complexação dessas bases com íon Cd^{II}.

Ao compararmos os espectros no IV da L-metionina livre (Figura 31a) com o do complexo **5**, obtido pela reação “*in situ*” desse aminoácido com o salicilaldeído (Figura 31b), podemos verificar mudanças bem significativas que comprovam a eficiência desse método para esse tipo de síntese.

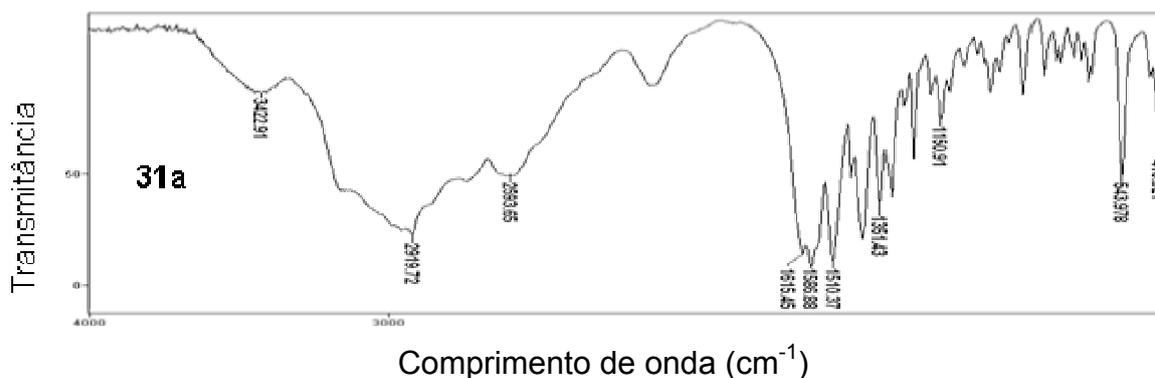


Figura 31a. Espectro de IV da L-metionina em KBr

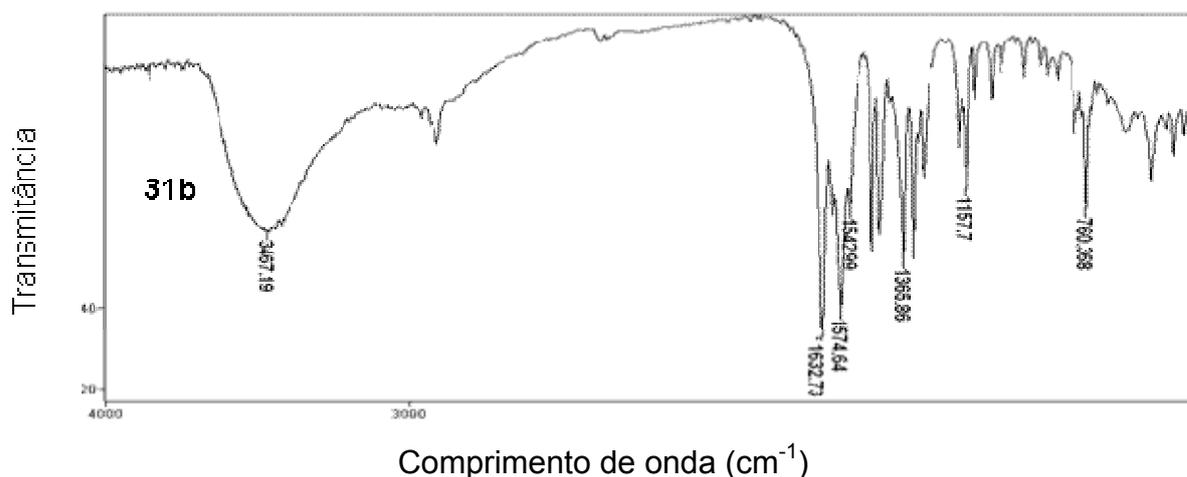


Figura 31b. Espectro de IV do complexo **5** em KBr

2.3.2. Espectroscopia de RMN

Apenas os complexo **5** e **6** apresentaram boa solubilidade em DMSO e foram analisados por RMN de ^1H , ^{13}C e ^{113}Cd .

O espectro de RMN de ^1H dos dois complexos mostraram que os átomos de hidrogênios do grupo imínico apareceram na região esperada, 8,13 e 8,20 ppm para os complexos **5** (anexo 3a) e **6** respectivamente. Geralmente esse hidrogênio aparece na região de 8.7-9.0 ppm, o que está condizente com dados encontrados em periódicos científicos que relatam sobre a síntese e caracterização de bases de Schiff derivadas de aminoácidos.^{14,15,49}

Os sinais dos átomos de hidrogênio aromáticos, no complexo **5**, aparecem como multipletos entre 6,18 e 7,21 ppm. Os picos relativos átomos de hidrogênios alquílicos da cadeia do aminoácido também apareceram como multipletos. A integração desse espectro está condizente com a base de Schiff pretendida.

Todos os picos no espectro de RMN de ^{13}C (anexo 3b) do complexo com a L-metionina apresentaram-se também largos e deslocados em relação aos materiais de partida o que permitiu inferir que se tratava do complexo de Cd^{II} .

Pelo espectro de RMN de ^{13}C do complexo com a β -alanina podemos confirmar a presença da base de Schiff devido aos deslocamentos sofridos pelos carbonos desse material em comparação aos materiais de partida. O carbono da carbonila da cadeia do aminoácido que aparece no espectro de ^{13}C em 181,03 ppm é observado no espectro do complexo em 178,30 ppm

indicando a participação desse grupo na complexação do íon Cd^{II} , e o carbono que está ligado ao grupo OH da cadeia do salicilaldeído sofre um deslocamento de 8 ppm, também caracterizando a participação desse grupo na reação de complexação.

A confirmação da presença de cádmio na estrutura desse complexo veio com a RMN de ^{113}Cd que detectou a presença de um sinal largo relativo à esse núcleo em -599,61 ppm (anexo 3c).

2.4. Síntese e caracterização de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff, preparadas *in situ*: condensação dos aminoácidos L-metionina, L-histidina, L-alanina e β -alanina com o naftaldeído.

Os complexos foram sintetizados pela reação dos L-aminoácidos com naftaldeído e acetato de cádmio na proporção 1:1:1, conforme representado na Figura 32.

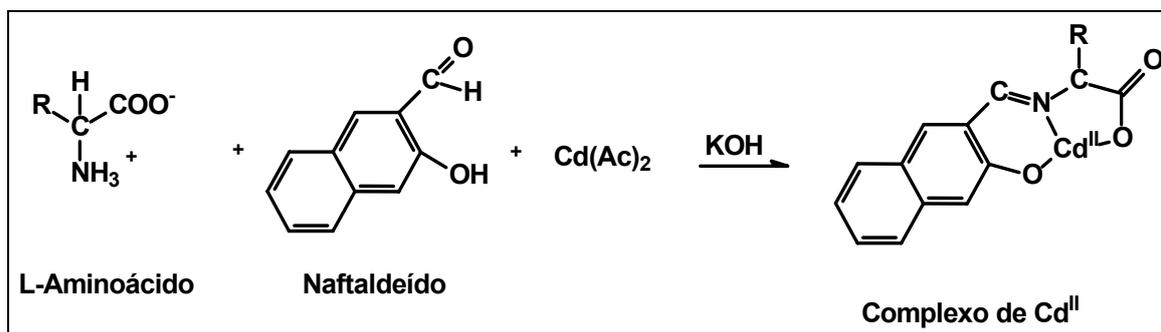


Figura 32. Representação esquemática da reação de síntese de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do naftaldeído preparadas *in situ*.

Os resultados observados para os complexos obtidos nessas reações foram bem similares aos das reações anteriores envolvendo o salicilaldeído.

2.4.1. Espectroscopia no IV

Na Tabela 10 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV dos produtos obtidos bem como os estiramentos a elas relacionados.

Tabela 10: Bandas no IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas do naftaldeído preparadas *in situ*

Composto	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (COO _{sim})	ν (C=C)	ν (COO _{ass})
Cd(L ₁)(H ₂ O) ₄					
L ₁ =metioninato (9)	3402	1619	1592	1542	1382
Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃					
L ₂ =β-alaninato (10)	3418	1638	1616	1574	1404
Cd(L ₃)(H ₂ O) ₃					
L ₃ =alaninato (11)	3455	1624	1583	1542	1416
Cd(L ₃)(H ₂ O) ₃					
L ₃ =alaninato (11)	3451	1645	1589	1542	1418

Observou-se que os espectros de IV dos produtos dessas reações foram parecidos com os das reações com o salicilaldeído, diferenciando apenas com relação às bandas de absorção relativas à cadeia do aldeído.

2.4.2. Espectroscopia de RMN

Somente os complexos **9** e **10** foram solúveis a ponto de permitir esse tipo de análise.

Pelo espectro de RMN de ¹H pode-se identificar a presença do átomos de hidrogênio imínico em 9,1 ppm para o complexo com a L-metionina. Os sinais relativos aos átomos de hidrogênios aromáticos, bem como os sinais relativos aos átomos de hidrogênios alquílicos, no complexo com a L-metionina, também apareceram largos, porém, deslocados em relação ao naftaldeído e o aminoácido analisados sob as mesmas condições.

Os picos dos carbonos no complexo de Cd^{II} com a base de Schiff derivada da L-metionina, detectados no espectro de RMN de ¹³C também apresentaram-se largos, porém, todos deslocados em relação aos matérias de partida.

No espectro de RMN de ^1H do complexo **10**, onde todos os picos apresentaram bem definidos e a integração coerente com a formação da base de Schiff. O átomo de hidrogênio imínico que caracteriza a presença da base de Schiff apareceu 9.05 ppm no espectro de ^1H do complexo com a β -alanina.

Se compararmos o espectro de RMN de ^1H desse material com o espectro de RMN de ^1H da BSBALA2HN (anexo 5a) previamente preparada, poderíamos chegar a conclusão de que a reação de síntese do complexo de Cd^{II} com a bases de Schiff derivada da β -alanina prepara da *in situ* não foi bem sucedida, uma vez que a posição dos picos relativos aos átomos de hidrogênio presentes na base livre quase que coincidem com a posição dos átomos de hidrogênios do suposto complexo. Porém, como vimos anteriormente, a comprovação de que não se trata da BSBALA2HN livre veio pela análise do espectro de RMN de ^{13}C que mostrou que todos os carbonos do complexo de Cd^{II} encontram-se deslocados em relação aos carbonos da base livre e que o carbono imínico é o que mais sofre esse deslocamento (cerca de 4 ppm).

Infelizmente no espectro de RMN de ^{113}Cd não foi possível detectar a presença de cádmio devido a baixa solubilidade do material que apenas permitiu a análise de RMN de ^1H e ^{13}C .

2.5. Síntese de complexos de cádmio com bases de Schiff derivadas da condensação de aminoácidos com o salicilaldeído aplicando-se o método “template”

O procedimento geral para a síntese dos complexos seguindo o método “template está representado na Figura 33.

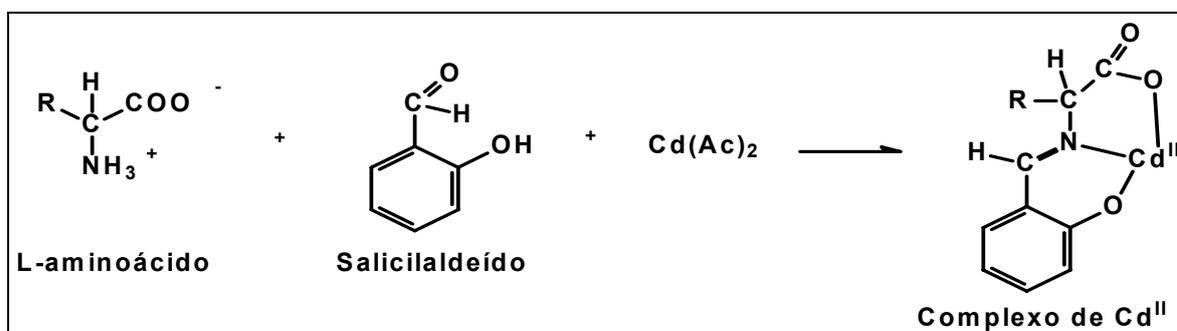


Figura 33. Representação esquemática da reação síntese dos complexos de Cd^{II} seguindo o método “template”.

Nessa reação foram usados os aminoácidos L-cisteína, L-metionina, L-histidina, L-alanina e β -alanina. A proporção utilizada na mesma foi 1:1:1 proporcionando rendimentos altos. Tentativas de síntese do complexo de Cd^{II} na proporção 2:2:1 (aminoácido, aldeído e Cd^{II}) foram realizadas, porém os dados de microanálise mostraram que o complexo formado estava na proporção 1:1 com relação à base de Schiff pretendida.

2.5.1. Análise elementar e termogravimétrica

Os dados de microanálises (C, H e N) dos complexos obtidos nessas reações sugeriram que a fórmula geral dos mesmos é $[\text{Cd}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_m]n \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde L é base de Schiff dianiônica. Para determinar a forma de interação das moléculas de água (coordenada ao Cd^{II} ou de cristalização) o complexo obtido pela síntese “template” do acetato de cádmio, L-metionina e naftaldeído foi analisado por TGA. Na Tabela 11 encontram-se sumarizados os resultados encontrados para esse produto.

Tabela 11. Dados de TG do complexos de Cd^{II} com BSMETSAL

Composto	T ₀ e T _f (°C)	Massa decomp. calculada (%)	Massa decomp. observada (%)	Atribuição	Temp. Média de decomp. (°C)
	146-176	4,68	4,33	H ₂ O _{cris.}	173
[Cd(BSMETSAL)(H ₂ O) _m].nH ₂ O	267-318	31,26	29,30	2H ₂ O _{coord.} +C ₇ H ₅ O	290
	257-382	-	50,66	-	385

O primeiro estágio (146-176 °C) corresponde à saída uma molécula de água que pela faixa de temperatura é de cristalização. No segundo estágio (267-318 °C) a perda de massa é equivalente a saída de duas moléculas de água e um fragmento que corresponde ao íon salicilato que veio da decomposição da base de Schiff.

No terceiro estágio (257-382 °C) observamos que a massa decomposta não é atribuída a nenhum dos materiais utilizados na síntese desse complexo (50,66%). Isso pode ser justificado pelo fato de que nesse estágio está ocorrendo a decomposição de vários compostos ou fragmentos de compostos, o que está de acordo com a largura dessa banda que pode ser vista na curva TG/DTG (Figura 34). Podemos propor então que a fórmula desse complexo é $[\text{Cd}(\text{BSMETSAL})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**12**·H₂O).

Devido à disponibilidade do aparelho, a análise termogravimétrica só pode ser feita para o complexo com a base de Schiff derivada da L-metionina permitindo que somente para ela a forma de interação das moléculas de água (cristalização ou coordenada) fosse definida e conseqüentemente a proposta de uma fórmula molecular do complexo.

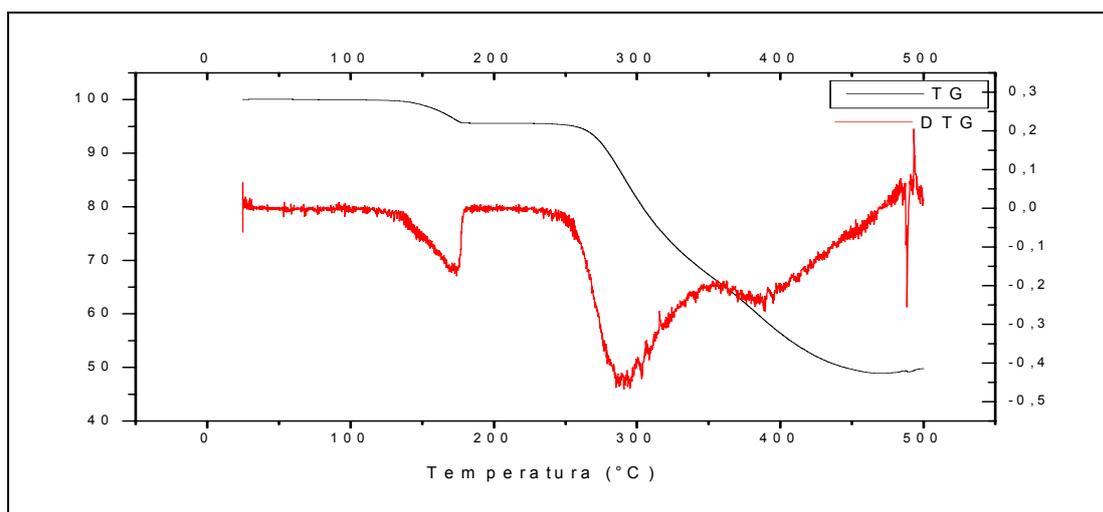


Figura 34. Curva TG/DTG do complexo **12**·H₂O.

2.5.2. Espectroscopia no IV

Os espectros no IV dos produtos obtidos pela reação “template”, exceto o do produto obtido a partir da L-cisteína, estavam condizentes com a formação dos complexos de Cd^{II} com a base de Schiff pretendida. Na Tabela 12 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV dos complexos sintetizados bem como os estiramentos atribuídos a elas.

Tabela 12. Bandas de IV dos complexos de Cd^{II} com bases de Schiff obtidos pelo método “template”

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{COO}_{\text{sim}})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{COO}_{\text{ass}})$
12 ·H ₂ O	3447	1617	1584	1559	1347
Cd(L ₁)(H ₂ O) ₃ L ₁ =β-alaninato (13)	3438	1651	1574	1509	1395
Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ L ₂ =alaninato (14)	3465	1634	1597	1545	1395

Todos os espectros mostraram bandas largas na região de 3300-3470 cm⁻¹ que são atribuídas ao estiramento OH, o que confirma a presença de água coordenada ou de cristalização nos complexos formados. Bandas de absorção características compreendidas entre 1600-1650, 1335-1385 e 1304-1311 cm⁻¹ que são atribuídas aos estiramentos vibracionais dos grupos C=N, COO simétrico e CO fenólico, respectivamente. Com isso pode-se inferir que todas as bases de Schiff estão coordenadas ao Cd^{II} como ligantes tridentados (ONO).

O produto obtido pela reação da L-cisteína, salicilaldeído e acetato de cádmio apresentou um espectro no IV bem diferentes dos outros produtos sintetizados pela reação “template”. No espectro pode-se perceber apenas o aparecimento de algumas bandas largas na região de 3300-3400, 1635 e 765 cm⁻¹ que não condizem com as bandas referentes ao complexo de Cd^{II} com a base de Schiff. A simplicidade do espectro no IV associado ao fato de que esse produto não é estável ao ar livre (mudança de coloração do produto que passa de amarelo para castanho em questão de poucas horas) permite inferir que houve uma decomposição do material de partida.

Tascioglu e colaboradores (2006)¹⁷ relataram em seu trabalho sobre a síntese e caracterização de complexos Co^{II} com bases de Schiff derivadas da β-lanina e afirmaram que alguns metais que estabilizam bases de Schiff também podem catalisar reações típicas de aminoácidos como deaminação,

transaminação, eliminação, entre outras. Anteriormente discutimos a complexidade e a dificuldade que alguns autores encontraram para trabalhar com aminoácidos sulfurados, em especial a L-cisteína, isso explica e justifica a formação do produto que encontramos.

2.5.3. Espectroscopia de RMN

Devido à baixa solubilidade dos produtos obtidos nas reações dos aminoácidos L-metionina, L-histidina L-alanina e β -alanina em solventes usuais, não foi possível a caracterização dos mesmos por RMN de ^1H , ^{13}C e ^{113}Cd .

2.6. Síntese de complexos de cádmio derivados da condensação de aminoácidos com o naftaldeído aplicando-se o método “template”

O procedimento geral para a síntese dos complexos seguindo o método “template” está representado na Figura 35:

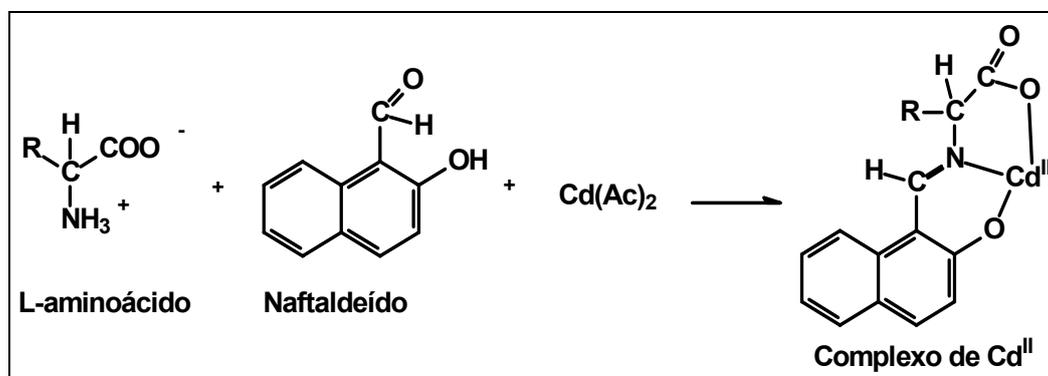


Figura 35. Representação esquemática da reação síntese dos complexos de Cd^{II} seguindo o método “template”.

Os resultados encontrados para os complexos obtidos nessa reação foram similares aos das reações “template” utilizando o salicilaldeído com os aminoácidos L-metionina, L-histidina, L-alanina e β -alanina. A grande diferença encontra-se na solubilidade desse material em comparação com o anterior, uma vez que os produtos dessas reações (derivados dos aminoácidos L-metionina e L-alanina) apresentaram-se solúveis em DMSO, o que permitiu a análise por RMN e tentativas de recristalização.

2.6.1. Análise elementar e Termogravimétrica

Os dados de microanálise dos complexos obtidos nessas reações sugeriram que a fórmula geral dos mesmos é $[Cd(L)(H_2O)_m]n \cdot H_2O$, onde L é base de Schiff dianiônica. Para determinar a forma de interação das moléculas de água (coordenada ao Cd^{II} ou de cristalização) o complexo obtido pela síntese “template” do acetato de cádmio, L-metionina e naftaldeído foi analisado por TGA. Na Tabela 13 encontram-se sumarizados os resultados encontrados para esse produto.

Tabela 13. Dados de TG do complexo de Cd^{II} com BSMET2HN

Composto	T_0 e T_f (°C)	Massa decomp. calculada (%)	Massa decomp. observada (%)	Atribuição	Temp. Média de decomp. (°C)
$[Cd(BSMET2HN)(H_2O)_n] \cdot nH_2O$ 15·H₂O	109-139	3,68	3,32	$H_2O_{cris.}$	132
	278-387	45.4	47,62	$4H_2O_{coord.} + C_5H_8O_2$	296
	285-387	-	52,80	-	307

No primeiro estágio (109-139 °C) houve uma perda massa equivalente a uma molécula de água que está presente no complexo como água de cristalização. No segundo estágio (278-387 °C) o que se vê é uma banda de decomposição cuja massa decomposta corresponde a quatro moléculas de água (de coordenação) e ao metioninato o que está de acordo com o esperado, uma vez que o naftaldeído apresenta uma cadeia de dois anéis aromáticos fundidos o que faz com que o processo de decomposição dele ocorra em temperaturas mais altas que a do aminoácido L-metionina.

No terceiro estágio (285-387 °C) podemos ver que não houve uma massa de fragmento dos materiais utilizados nessa que pudesse chegar próximo ao valor encontrado (52,80%), devido ao fato de nesse estágio estar ocorrendo a decomposição de vários fragmentos dos compostos utilizados, o que está de

acordo com a largura desse pico que pode ser vista na curva TG/DTG (Figura 36). Pode-se então propor que a fórmula desse complexo é $[\text{Cd}(\text{BSMET2HN})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($15\cdot\text{H}_2\text{O}$)

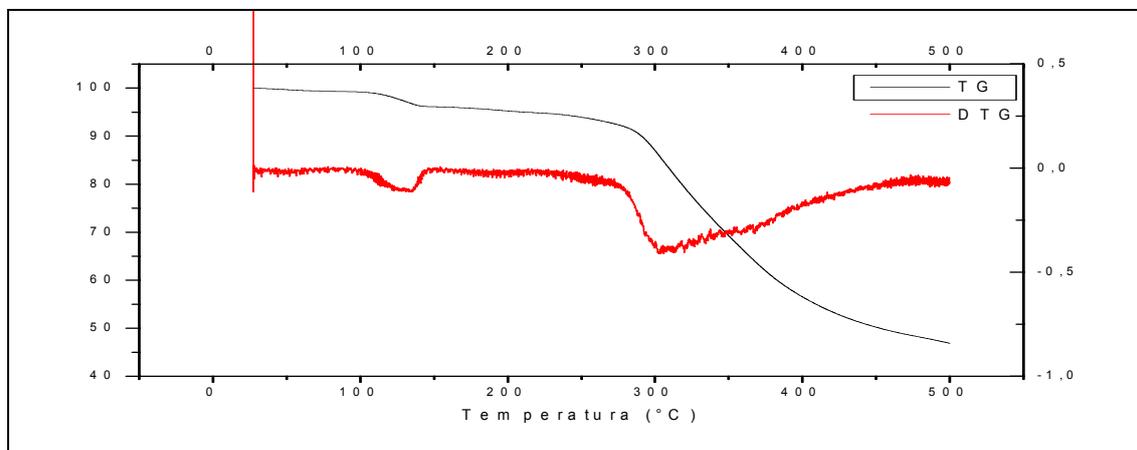


Figura 36. Curva TG/DTG do complexo $15\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Pelos mesmos motivos citados na análise de TG do complexo de Cd^{II} obtido pela reação “template” do salicilaldeído com L-metionina não foi feita a análise termogravimétrica para os outros complexos.

2.6.2. Espectroscopia no IV

Na Tabela 14 encontram-se sumarizadas as bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos, bandas essas que comprovam a formação dos complexos de Cd^{II} com as bases de Schiff e demonstram a eficiência do método “template” que pode ser aplicado quando se tem dificuldade para obtenção do complexo de interesse.

Tabela 14. Valores das bandas no IV dos complexos de Cd^{II} preparados pelo método “template”

Complexo	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (COO _{sim})	ν (C=C)	ν (COO _{ass})
15 ·H ₂ O	3442	1664	1581	1546	1352
Cd(L ₁)(H ₂ O) ₃ L ₁ =β-alaninato (16)	3428	1625	1600	1548	1395
Cd(L ₂)(H ₂ O) ₃ L ₂ =alaninato (17)	3422	1638	1571	1551	1404
Cd(L ₃)(H ₂ O) ₂ L ₃ =histidinato (18)	3438	1651	1600	1574	1395

A presença de moléculas de água no produto fica bem evidente quando se observa que em todos os espectros de IV dos complexos aparecem uma banda larga na região de 3400 cm⁻¹.

Comparando os espectros no IV das bases de Schiff livres com os espectros de IV dos complexos de Cd^{II} obtidos pelo método “template”, pode-se perceber que a banda larga que aparece na região de 1600-1660 cm⁻¹ dos espectros de IV das bases livres além de ser atribuída ao estiramento C=N, pode também ser atribuída ao estiramento C=O. Esta banda corresponde à forma ceto-amina da base de Schiff.

Quando a base está complexada com íons metálicos, esta banda se desloca geralmente para regiões de mais baixa frequência (1650-1620 cm⁻¹). Este fenômeno mostra que as bases de Schiff além de terem uma estrutura tautomérica¹⁴ (Figura 37), elas se apresentam em apenas uma das formas (fenol-imínica) nos complexos formados.

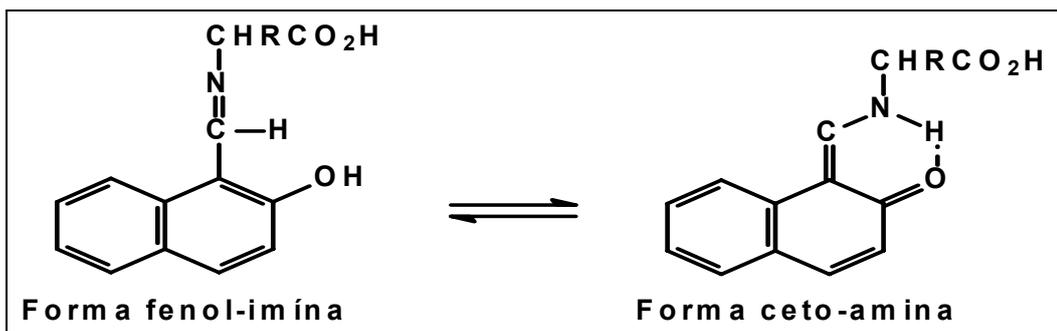


Figura 37. Representação esquemática das formas fenol-imina e ceto-amina das bases de Schiff.

2.6.3. Espectroscopia de RMN

Os produtos obtidos pela reação “template” do naftaldeído, acetato de cádmio e os aminoácidos L-metionina, L-histidina e β -alanina apresentaram-se insolúveis nos solventes usuais, não sendo possível a análise desses materiais por RMN.

Porém o complexo obtido a partir da L-alanina foi solúvel em DMSO deuterado o que permitiu a análise de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{113}Cd .

No espectro de RMN de ^1H (anexo 4a) do complexo de Cd^{II} com a L-alanina pode se verificar que a posição dos picos relativos aos átomos de hidrogênio, bem como a integração dos mesmos, comprovam a formação da base e conseqüentemente a formação do complexo de Cd^{II} .

O átomo de hidrogênio do grupo imínico aparece em 9,05 ppm, deslocamento esse que está dentro da região onde esse tipo de átomo de hidrogênio costuma aparecer. Todos os átomos de hidrogênio aromáticos estavam deslocados cerca de 1 ppm em relação aos átomos de hidrogênio do naftaldeído. Os hidrogênios alquílicos estavam deslocados 2 ppm em relação aos átomos de hidrogênio presentes na cadeia do aminoácido.

Pelo espectro de RMN de ^{13}C (anexo 4b) pode se confirmar a presença dos quatorze tipos de átomos de carbonos relativos à base de Schiff, estando todos eles deslocados em relação aos materiais de partida que a formaram.

A presença do íon Cd^{II} foi confirmada por RMN de ^{113}Cd (anexo 4c) que identificou um sinal largo em -664,2 ppm, dentro da região esperada para a coordenação desse íon por ligantes contendo N e O como átomos doadores.

2.7. Preparação e caracterização das Bases de Schiff

2.7.1. Síntese e caracterização da *N*-(2-hidroxibenzil)-L-cisteína (BSCISSAL):

Essa base foi obtida pela condensação da L-cisteína com o salicilaldeído na proporção 1:1, conforme a representação na Figura 38:

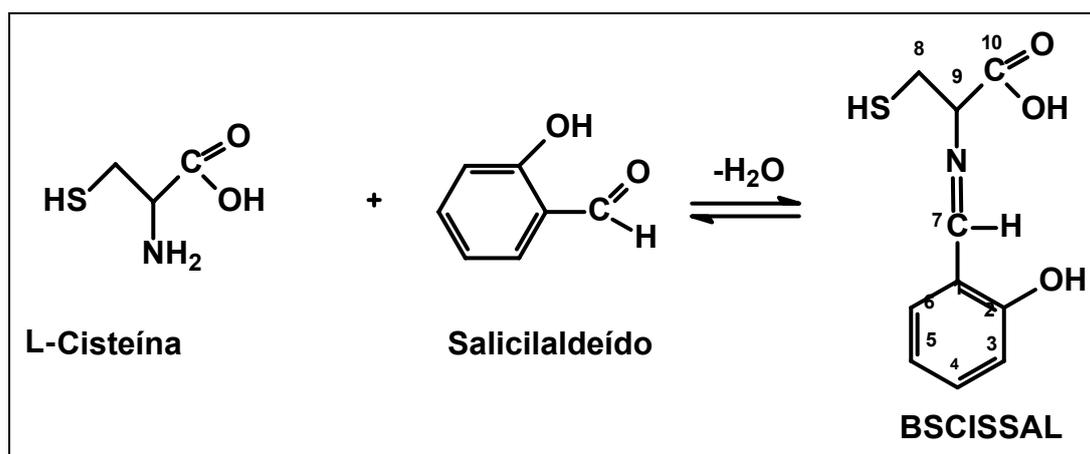


Figura 38. Representação esquemática da reação de síntese da BSCISSAL.

2.7.1.1. Espectroscopia no IV

O espectro no infravermelho do material obtido nessa reação apresentou uma banda larga na região de 3300-3439 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento O-H. A banda relativa ao estiramento C=N aparece em 1623 cm⁻¹ e a banda relativa ao grupo carboxilato do aldeído, que é observada em 1720 cm⁻¹, desaparece no espectro de IV da BSCISSAL o que representa um indicativo da reação de condensação entre os materiais de partida.

2.7.1.2. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de ¹H da BSCISSAL (anexo 5a) mostrou-se um tanto diferente do esperado. Os picos relativos aos átomos de hidrogênio aromáticos apareceram todos duplicados, o que dificultou, de certa forma, a definição desses na parte experimental, restando apenas a alternativa de definí-los como multipletos.

Porém o que se vê é o aparecimento na região dos átomos de hidrogênio aromático de dois duplo dubleto (dd) em 7,34 e 7,30 ppm relativos ao átomo de hidrogênio 6, dois dubleto de dubleto de dubleto (ddd) em 7,27 e 7,26 ppm relativo ao átomo de hidrogênio 4, na região compreendida entre 6,72-6,84 aparece um conjunto de picos que seria dois dd e dois (ddd) , referentes aos átomos de hidrogênios 5 e 3 (anexo 5b). Na região de alquila o mesmo fenômeno de duplicação dos sinais também pode ser percebido, em 4,22 e 3,38 ppm aparecem dois ddd referentes ao átomo de hidrogênio 9 e na região compreendida entre 2,92-3,35 um multiplete referente aos hidrogênio do grupo metileno do aminoácido (anexo 5c). Essa análise permitiu inferir a existência de mais de um composto no produto formado uma vez que a integração do espectro de RMN de ^1H desse material mostrou o dobro de átomos de hidrogênio esperado para a BSCISSAL.

Um fato muito interessante que também pode ser observado no espectro de RMN de ^1H foi que o pico relativo ao hidrogênio do grupo imínico, que aparece geralmente em torno de 9,5 ppm, apareceu duplicado em 5,84 e 5,65 ppm. Martell e colaboradores (1970)⁴⁷ propuseram a formação de anéis tiazolidínicos (Figura 39) para explicar esse fato. Macdonald e colaboradores (1982)¹⁵ após compararem os resultados de análises de bases de Schiff derivadas da cisteína com bases derivadas de outros aminoácidos (penicilamina e fenilalanina) inferiram que a formação de anel tiazolidínico ocorre regularmente em soluções de bases de Schiff derivada da cisteína e da penicilamina.

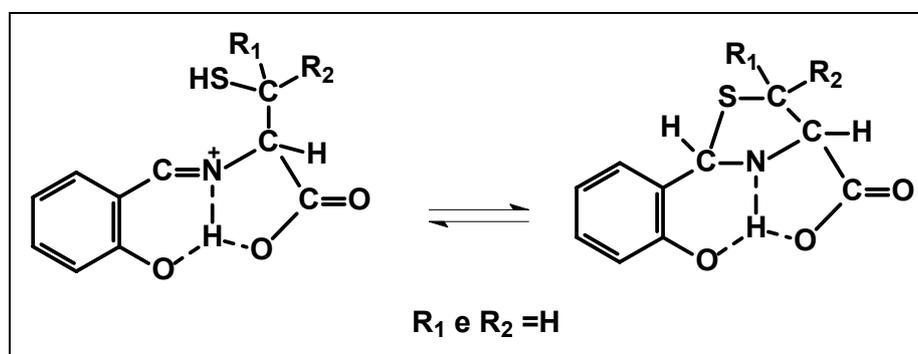


Figura 39. Representação das estruturas dos confôrmeros formados em solução a partir da BSCISSAL.

No espectro de RMN de ^{13}C (anexo 5d) pode-se perceber que todos os sinais também apareceram deslocados em relação aos materiais de partida e duplicados, o que confirma mais ainda a presença de dois compostos no produto obtido. A carbono referente à carbonila da cadeia do aminoácido, que aparece no espectro de RMN de ^{13}C em 182,09 ppm, é observado no espectro do produto obtido em 172,83 e 172,35 ppm.

Devido à insolubilidade desse material em solventes usuais (diferente do DMSO) não foi possível a separação e conseqüentemente a recristalização do produto obtido.

2.7.2. Síntese e caracterização da *N*-(2-hidroxibenzil)-L-metionina (BSMETSAL):

Essa base foi obtida pela condensação da L-metionina com o salicilaldeído na proporção 1:1, conforme representado na Figura 40:

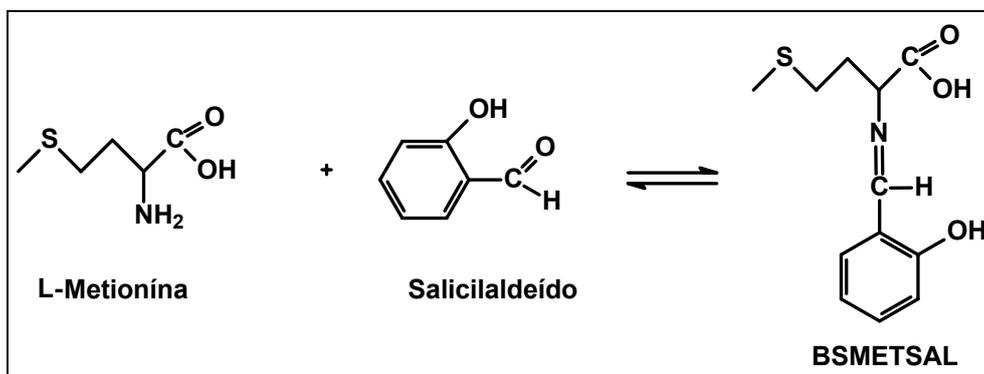


Figura 40. Representação esquemática da reação de síntese da BSMETSAL

2.7.2.1. Espectroscopia no IV

O espectro no infravermelho do material obtido nessa reação apresentou uma banda larga na região de 3300-3439 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H. A banda relativa ao estiramento C=N aparece em 1624 cm^{-1} e a banda relativa ao grupo carboxilato do aldeído que aparece em 1720 cm^{-1} , desaparece o que representa um indicativo da reação de condensação entre os materiais de partida.

Devido à insolubilidade desse material em solventes usuais não foi possível a recristalização do produto obtido e conseqüentemente não foi possível a análise desse material por RMN.

2.7.3 Síntese e caracterização da *N*-(2-hidroxi-naftil)- β -alanina (BSBALA2HN):

Essa base foi preparada pela reação da β -alanina com o naftaldeído na proporção 1:1, conforme representado na Figura 41.

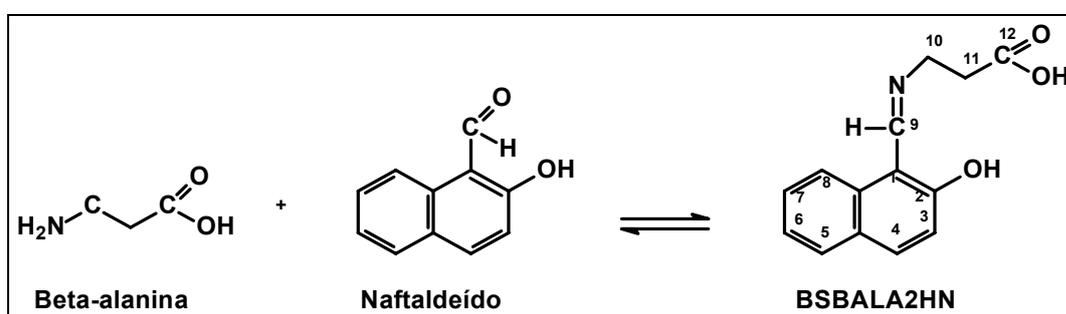


Figura 41. Representação esquemática da reação de síntese da BSBALA2HN.

2.7.3.1. Espectroscopia no IV

O espectro no infravermelho da base de Schiff (Figura 42) apresentou uma banda larga na região de $3300\text{-}3443\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento O-H. Em 2461 cm^{-1} aparece uma banda que está relacionada ao estiramento COOH da cadeia do aminoácido. A banda relativa ao estiramento C=N aparece em 1643 cm^{-1} e em 1546 cm^{-1} aparece uma banda que é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo COO-

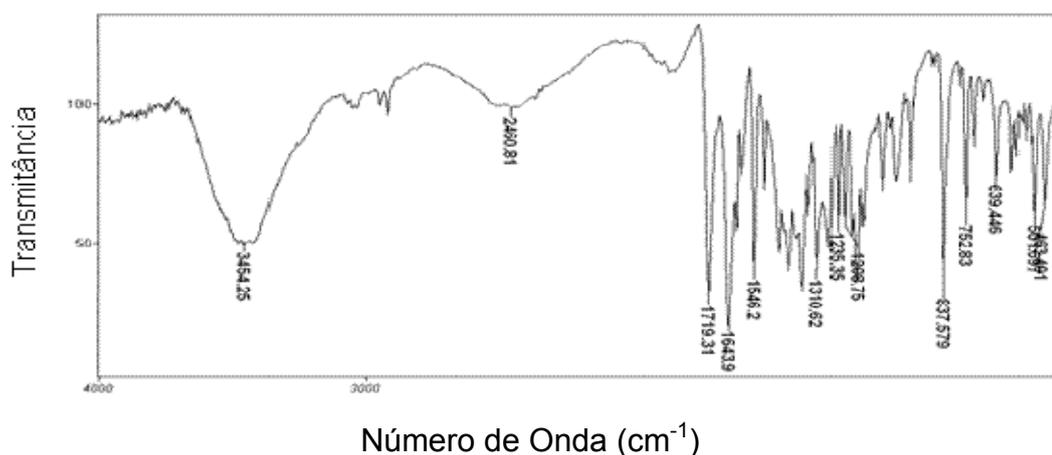


Figura 42. Espectro de IV da BSBALA2HN em KBr.

2.7.3.2. Espectroscopia de RMN

O espectro de RMN de ^1H (anexo 6a) mostrou que todos os picos esperados para a BSBALA2HN bem como a integração dos mesmos estavam condizentes com a estrutura da base de Schiff pretendida. O hidrogênio imínico apareceu em 9,09 ppm o que está condizente com dados encontrados em periódicos científicos que relatam sobre a síntese e caracterização de bases de Schiff derivadas de aminoácidos.^{14,15,50}

O espectro de RMN de ^{13}C (anexo 6b) também apresentou-se bastante coerente com a estrutura da BSBALA2HN, todos quatorze carbonos apareceram deslocados em relação ao materiais de partida analisados sob as mesmas condições. O carbono relativo à carbonila do aminoácido sofreu um deslocamento de 4 ppm e o carbono imínico, que corresponde ao carbono que caracterizava o grupo aldeído, deslocou-se 20 ppm o que confirma a formação da BSBALA2HN.

2.7.4 Síntese e caracterização da *N*-(2-hidroxinaftil)-L-histidina (BSHIS2HN):

Essa base foi preparada pela reação da L-histidina com o naftaldeído na proporção 1:1, conforme representado na Figura 43.

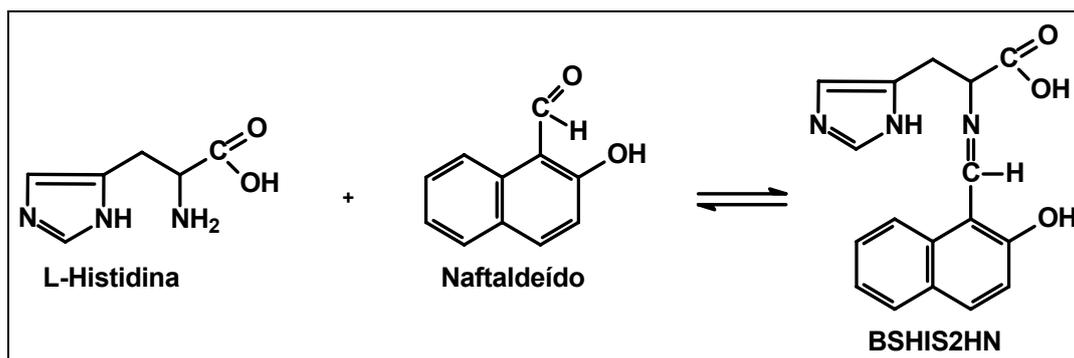


Figura 43. Representação esquemática da reação de síntese da BSHIS2HN.

2.7.4.1. Espectroscopia no IV

O espectro no infravermelho do material obtido nessa reação apresentou uma banda larga na região de $3300\text{-}3416\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento O-H. Em 2461 cm^{-1} aparece uma banda que está relacionada ao estiramento COOH da cadeia do aminoácido. A banda relativa ao estiramento C=N aparece em 1634 cm^{-1} e em 1522 cm^{-1} aparece uma banda que é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo COO.

2.7.4.2. Espectroscopia de RMN

Pelos espectros de ^1H e ^{13}C pode-se confirmar a formação da BSHIS2HN. O átomo de hidrogênio do grupo imínico aparece em 8,90 ppm, região esperada para esse tipo de átomos de hidrogênio. A integração dos picos presentes no espectro de ^1H também está coerente com estrutura da BSHIS2HN.

No espectro de ^{13}C todos os átomos de carbono aparecem deslocados com relação aos materiais de partida analisados sob as mesmas condições.

2.8. Síntese dos complexos de cádmio(II) com bases de Schiff

2.8.1. Complexo bis(*N*-(2-hidroxinaftil)- β -alanina)diaquacádmio(II)- $\text{Cd}(\text{BSBALA2HN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (19)

Este complexo foi sintetizado pela reação da BSBALA2HN com o acetato de cádmio (II) na proporção 1:2 conforme representado na Figura 44:

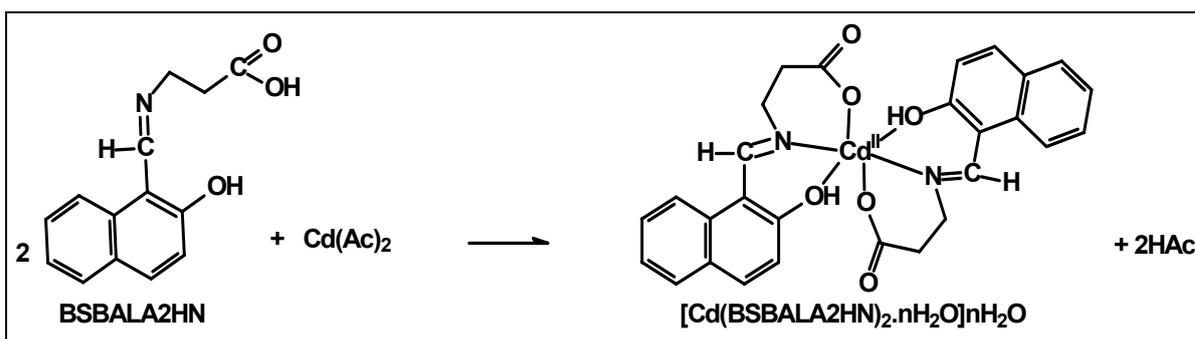


Figura 44. Representação esquemática da reação de síntese do complexo **19**.

2.8.1.1. Análise elementar e termogravimétrica

Os dados de microanálise do complexo obtido nessa reação sugeriram que a fórmula geral do mesmo é $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde L é base de Schiff dianiônica e $m+n_{\text{total}} = 2\text{H}_2\text{O}$. Para determinar a forma de interação das moléculas de água (coordenada ao Cd^{II} ou de cristalização) o complexo foi analisado por TGA. Na Figura 45 encontra-se a curva de TG/DTG do complexo **19**.

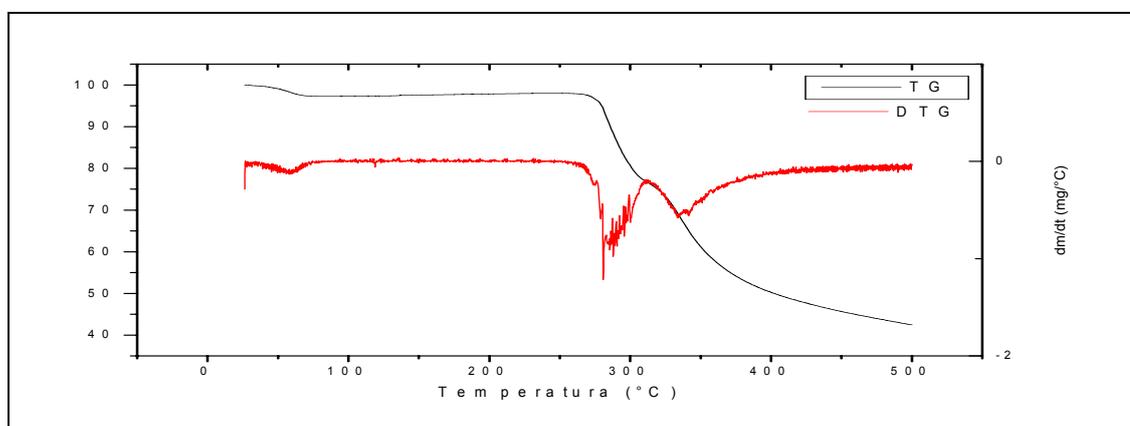


Figura 45. Curvas de TG/DTG do complexo **19**.

Na curva de TG do complexo **19** aparecem três estágios. O primeiro estágio (45-72 °C) corresponde a presença de solvente de lavagem do complexo (metanol) que ainda se encontrava no complexo. A perda de massa correspondente a essa banda é de 0,4% que se comparada com a massa utilizada nesse experimento (8,56 mg) é desprezível. No segundo estágio de decomposição (276-298 °C) houve uma perda de massa de 21,5 %, que pode

ser atribuída à saída de duas moléculas de água e à decomposição de uma molécula do aminoácido da cadeia da Base de Schiff, que teoricamente corresponderiam a 21,6 % da massa do composto. Pela DTG pode-se perceber que a banda relativa a essa decomposição apresenta-se larga, o que indica que está ocorrendo nessa faixa de temperatura, a decomposição do aminoácido ou de fragmentos dele.

Pela curva de TG/DTG pode-se supor que as moléculas de água presente no complexo estão coordenadas ao íon cádmio devido à faixa de temperatura em que ocorre a saída das mesmas.

No terceiro estágio (273-335 °C) houve uma perda de massa de 57,33% que pode ser atribuída à decomposição de duas moléculas do naftaldeído e uma molécula da β -alanina que correspondem juntas a um total de 58,33% da massa do complexo de Cd^{II} .

Esses dados permitem propor que a fórmula do complexo de Cd^{II} é **19**. Foi possível ainda calcular a porcentagem de cádmio no complexo analisado, uma vez que, da decomposição total do ligante ficou apenas o cádmio metálico como resíduo. A porcentagem de cádmio calculada para esse complexo é de 17,76 % e o valor encontrado foi de 17,95 % o que confirma a composição do complexo analisado.

2.8.1.2. Espectroscopia no IV

O espectro no infravermelho do complexo **19** (Figura 46) mostrou-se bastante diferente do espectro obtido para a BSBALA2HN livre dando indícios de que a reação de complexação foi bem sucedida.

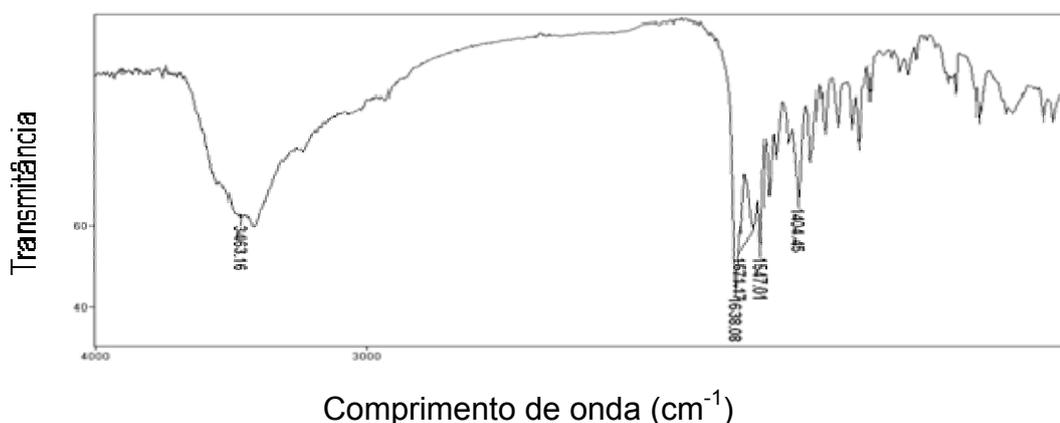


Figura 46. Espectro no IV do complexo **19**.

A banda larga em 3463 cm^{-1} , que também aparece no espectro da BSBALA2HN, atribuída ao estiramento O-H continuou aparecendo no espectro desse produto. A banda relativa ao estiramento C=N que aparece em 1643 cm^{-1} no espectro da BSBALA2HN deslocou-se para uma região de mais baixa frequência, 1638 cm^{-1} , o que é um indício da participação desse grupo na coordenação do íon metálico. A banda que aparecia no ligante livre em 1719 cm^{-1} , atribuída ao estiramento COOH desaparece e a banda relacionada com o estiramento COO^- que aparecia em 1546 cm^{-1} na BSBALA2HN se divide em dois picos, um em 1571 e o outro em 1547 cm^{-1} e podem ser atribuídos à coordenação pelo grupo carboxílico ao centro metálico que pode atuar como um grupo bi ou monodentado.

2.8.1.3. Espectroscopia de RMN

Comparando-se o espectro de RMN de ^1H da base livre (anexo 6a) com o do complexo (anexo 7a), pode-se perceber pouca variação na posição dos picos. O pico relativo ao átomo de hidrogênio imínico, que antes aparecia em 9,09 ppm na BSBALA2HN, aparece no espectro do complexo em 9,05 ppm. Essa pequena variação pode ser percebida tanto para picos relativos aos átomos de hidrogênio aromáticos quanto aos átomos de hidrogênio alquílicos.

Porém, comparando-se o espectro de RMN de ^{13}C da BSBALA2HN (anexo 6b) livre e do complexo **19** (anexo 7b) pode-se perceber que mudanças na posição dos carbonos são bastante significativas.

O carbono imínico, que no espectro da base livre aparecia em 172,59 ppm, aparece em 176,77 ppm no espectro do complexo, todos os carbonos aromáticos no complexo encontram-se deslocados em torno de 1 ppm em relação aos carbonos aromáticos da base. E os carbonos relativos aos grupos alquílicos que na base livre apareciam em 46,77 e 34,72 ppm deslocaram-se para 47,81 e 35,78 ppm respectivamente. O que confirma a modificação na estrutura da base de Schiff e conseqüentemente a reação de complexação.

O espectro de RMN de ^{113}Cd do complexo **19** (anexo 7c) apresentou um sinal largo em -665,11 ppm. Este sinal encontra-se na região onde se espera que apareça um sinal desse íon coordenado por ligantes contendo O e N como átomos doadores.

2.9. Tentativas de síntese de complexos de Cd^{II} com as bases de Schiff BSCISSAL, BSMETSAL e BSHIS2HN

A reação de síntese dos complexos de cádmio a partir da reação dessas bases de Schiff com o acetato de cádmio não foi frutífera. Após tentar reagir a BSCISSAL com o acetato de cádmio na proporção 1:2 pode-se perceber que o produto obtido (resina amarelada) se tratava de uma mistura dos materiais de partida com algum produto. A partir do espectro no IV desse material, pode-se identificar a presença de bandas largas em todas as regiões dando tornando possível a identificação de algumas bandas atribuídas aos materiais de partida, tais como as bandas de 1559 e 1457 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento COO do aminoácido, 1663 e 1627 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento COO do salicilaldeído e duas bandas, uma em 1406 cm⁻¹ e outra em 676 cm⁻¹, relacionadas com estiramento COO do acetato de cádmio. Outras tentativas de síntese desse complexo foram realizadas, modificando-se as condições de reação tais como: temperatura, tempo de reação, pH do meio e solvente. Porém os resultados obtidos foram os mesmos.

Macdonald e colaboradores (1982)¹⁵ em suas reações de síntese de complexos de Cu^{II} com bases de Schiff derivados de aminoácidos relataram ter encontrado vários problemas na obtenção dos produtos principalmente com a L-cisteína. “Aminoácidos contendo enxofre na cadeia reagem de maneira bastante complexa podendo gerar produtos diferentes do esperado devido à forte influência do método de reação empregado”. No caso dos íons Cu^{II}, eles possivelmente catalisam reações de formação de ligação de sulfeto do grupo tiól que seria uma reação competidora com a reação de complexação.

Pelo espectro no IV do produto da reação da BSMETSAL e da BSHIS2HN com o acetato de cádmio também na proporção 1:2 pode-se perceber que não houve indícios de reação. Um dos grandes problemas encontrados na reação dessas duas bases de Schiff com o acetato de cádmio é a baixa solubilidade das mesmas que mesmo na presença do sal do metal permanecem em suspensão.

Vários autores em seus trabalhos relatam acerca da dificuldade de se preparar e trabalhar com bases de Schiff derivadas da L-histidina e outros aminoácidos. Sakiyan e colaboradores (2004)¹⁴ sintetizaram e caracterizaram

complexos de Mn^{III} com bases de Schiff derivadas de aminoácidos seguindo duas metodologias de preparação: síntese previa da base de Schiff seguida de reação da mesma com o sal de Mn^{III} e usando a metodologia “template”, uma reação na qual o metal induz a formação do ligante que estará coordenado à ele. No artigo os autores sugerem que o método “template” é mais indicado para a síntese desse tipo de complexo. Uma vez que, a síntese de bases de Schiff derivadas de alguns aminoácidos (L-cisteína, L-histidina e penicilamina) é muito difícil, o que dificulta, conseqüentemente, a reação de formação do complexo. Os complexos obtidos pela reação do íon Mn^{III} apresentaram baixos rendimentos e não puderam ser recristalizados.

3.0 CONCLUSÕES

As reações para a síntese das bases de Schiff derivadas de aminoácidos mostrou que não existe uma metodologia padrão para obtenção das mesmas e que fatores como o pH do meio, a temperatura e o tempo de reação variam de acordo com o aminoácido que se está trabalhando. A L-metionina e a L-cisteína (aminoácidos sulfurados) formaram bases de Schiff com o salicilaldeído; a L-histidina e a β-alanina formaram bases de Schiff com o naftaldeído e a L-alanina não reagiu com nenhum desses aldeídos.

A reação das bases de Schiff com o acetato de cádmio só formou o complexo desejado quando se reagiu o sal do metal com a base de Schiff derivada da condensação da β-alanina com o naftaldeído (1:2). O produto dessa reação, agulhas microcristalinas, foi um dos poucos que permitiram que todas as análises pretendidas nesse trabalho fossem realizadas (RMN de ¹H, ¹³C e ¹¹³Cd, TG, IV e microanálise) podendo assim definir a sua formula como [Cd(L)₂(H₂O)], onde L é a base de Schiff monoaninônica.

Devido a baixa solubilidade (base de Schiff derivada L-metionina com o salicilaldeído e base de Schiff derivada da L-histidina com o naftaldeído), e reações secundárias (base de Schiff derivada da L-cisteína) não foi possível obter os complexos de Cd^{II} através da reação direta com o acetato de cádmio(II).

Para a síntese de complexos de Cd^{II} com bases de Schiff derivadas de aminoácidos, tanto a reação “template” quanto o método de reação do Cd^{II} com

a base sintetizada *in situ* mostraram-se eficientes, formando ao final de cada reação o complexo de Cd^{II} com a base de Schiff na proporção 1:1.

O complexo de Cd^{II} com a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona ([Cd₂(Nq)₄(H₂O)₄]·3H₂O) apresentou-se na forma de um dímero com os íons Cd^{II} heptacoordenados formando uma bipirâmide de base pentagonal.

Os complexos de Cd^{II} com a alizarina e com a crisazina, apesar de não terem as suas estruturas resolvidas pela difração de raios X, apresentaram os resultados das análises (TG e microanálise) bem similares aos do complexo de Cd^{II} com a naftoquinona, permitindo inferir que se trata também de dois complexos com estruturas bem similares.

O complexo de Cd^{II} com a tropolona, diferente dos outros complexos com ligantes ceto-hidroxi quelatos, não possui moléculas de água e apresenta fórmula [Cd(L)₂], onde L é íon tropolonato, o que confere a esse complexo o número de coordenação quatro (pouco comum para complexos de Cd^{II}).

A difração de raios X é uma técnica poderosa e muito utilizada na elucidação da estrutura de compostos e foi primordial na determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo de cádmio com a naftoquinona, mas duas técnicas utilizadas nesse trabalho também merecem destaque por nos dar idéias de como as moléculas dos ligantes estavam coordenadas ao íon Cd^{II} nos complexos sintetizados: a análise Termogravimétrica (TG) e Ressonância Magnética Nuclear de ¹¹³Cd (RMN de ¹¹³Cd). A primeira nos mostrou como as moléculas de água presentes nos complexos estavam arrançadas no mesmo (água de cristalização ou coordenada ao íon Cd^{II}) e a segunda mostrou quais átomos do ligantes estavam coordenados do íon Cd^{II} através da posição do sinal desse íon no espectro.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação e técnicas experimentais

4.1.1. Pontos de Fusão (P.F.)

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho MELT-TEMP II. Usando capilar de vidro.

4.1.2. Análise elementar (C, H, N)

As análises elementares foram realizadas em um aparelho PERKING ELMER/Series II 2400.

4.1.3. Análise Termogravimétrica

As análises Termogravimétricas foram feitas em um equipamento Shimadzu Thermogravimetric Analyzer TGA-50 usando um cadinho de platina numa taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera de He.

4.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (I.V.)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100 (na região entre 4000-400 cm^{-1}).

4.1.5. Espectroscopia na região do UV/Vis

Os espectros de UV/Vis foram obtidos num espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UVmini-1240.

4.1.6. Espectroscopia de ressonância magnética multinuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética multinuclear foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (300 MHz para ^1H), em solução de DMSO- d_6 , exceto quando especificado em outro solvente

4.1.7. Difração de raios X em monocristais

Difratômetro Bruker CCD X8 APEX II, dotado de um sistema de detecção por área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

4.2. Síntese de complexos de Cd^{II} com ligantes ceto-hidroxi quelatos

4.2.1. Preparação do complexo de cádmio com a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona:

O complexo foi obtido da seguinte forma: Em um balão contendo uma solução metanólica (10 ml) de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (174,0 mg, 1 mmol), sob agitação e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, foi adicionada uma solução aquosa (5 mL) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (266,03 mg, 1 mmol). A suspensão vermelha formada foi agitada nessa mesma temperatura por 3 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado primeiramente com água (5 mL) e logo após com metanol (5 mL). O produto formado foi recristalizado numa mistura de DMSO/MeOH (1:3). O rendimento da reação foi de 92% (224,5 mg). P. F.: $198\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores teóricos da análise elementar para o complexo $[\text{Cd}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram: C, 46,85 e H, 3,15. E os valores encontrados foram: C, 46,85 e H, 3,10. NMR ^1H δ 7,95-7,92 (m, 8H, C5H and C8H), 7,80 (ddd, ^3J , 7,5; ^4J , 1,5 Hz, 4H, C6H), 7,67 (ddd, ^3J , 7,5; ^4J , 1,5 Hz, 4H, C7H), 5,70 (s, 1H, C3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 187,32, 182,77, 166,90, 134,93, 134,37, 131,53, 130,27, 125,92, 125,21, 107,63; ^{113}Cd -651,49. Bandas de IV selecionadas (KBr) 3400-3200 banda larga (ν OH), 1650 e 1615 cm^{-1} (ν C=O), 1587 e 1556 cm^{-1} (vibrações relacionadas a anéis aromáticos conjugados) 1270 cm^{-1} (ν C-O) e $735\text{-}770 \text{ cm}^{-1}$ (anel naftalenico não substituído em um dos anéis). Bandas de UV/VIS da naftoquinona livre (água como solvente): 334 cm^{-1} e do complexo $333,0$ e $345,5 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.2. Preparação do complexo de cádmio com a tropolona:

A um balão contendo uma solução metanólica (10 ml) de tropolona (61,06 mg, 0,5 mmol), sob agitação e a 80 °C, foi adicionada uma solução aquosa (5 mL) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (66,5 mg, 0,25 mmol). A suspensão esbranquiçada formada foi agitada nessa mesma temperatura por 3 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado primeiramente com água (5 mL) e logo após com metanol (5 mL). O rendimento da reação foi de 85% (74,8 mg). P. F.: de 90-93 °C. Os valores teóricos da análise elementar para o complexo $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2]$ foram: C, 47,15, H, 3,39 e Cd, 31,70. O valores encontrados foram: C, 47,17 e H, 2,55 e Cd, 31,05. RMN de ^1H (DMSO) ^1H δ 6,71(t), 7,04(d) e 7,27(t) (CH arom.); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 179,78, 137,48, 124,49, 122,51; ^{113}Cd (-563,55). Bandas de IV selecionadas (KBr) 3400 cm^{-1} banda larga (v OH), 1505 cm^{-1} (v $\text{C}=\text{O}_{\text{coord.}}$) 1249 e 1224 cm^{-1} (v $\text{O}-\text{H}_{\text{coord.}}$). Bandas de UV-Vis da tropolona livre (DMSO como solvente): 275, 325 e 356 cm^{-1} e do complexo $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2]$ (DMSO como solvente): 259, 342 e 399 cm^{-1} .

4.2.3. Preparação do complexo de cádmio com a alizarina:

O complexo foi obtido da seguinte forma: A um balão contendo uma solução de álcool isopropílico (20 ml) de alizarina (240,21 mg, 1 mmol), sob agitação e a 110 °C, foi adicionada uma solução metanólica (5 mL) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (133,01 mg, 1 mmol). A suspensão lilás formada foi agitada nessa mesma temperatura por 3 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado primeiramente com água (5 mL) e logo após com metanol (5 mL). O rendimento da reação foi de 54% (173,88 mg). Não Funde até 350 °C. Os valores teóricos da análise elementar para o complexo $[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram: C, 52,15 e H, 3,13. O valores encontrados foram: C, 52,22 e H, 2,87. NMR ^1H δ 11,9 (br,OH), 8,19 (s, 2H, C8H), 8,14 (s, 2H, C5H), 7,89 (s, 4H, C6H and C7H), 7,62 (s, 1H, C3H), 7,21 (s, 1H, C4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 188,6, 180,4, 153,0, 150,8, 134,9, 134,4, 133,9, 133,5, 132,8, 126,4, 123,5, 121,1, 120,7, 116,1; ^{113}Cd -651,49. Bandas de IV selecionadas (KBr) 3439 cm^{-1} banda larga (v OH), 1618 e 1585 cm^{-1} (v $\text{C}=\text{O}$), aparecimento de uma banda

em 1509 cm^{-1} , 715 cm^{-1} . Bandas de UV-VIS da alizarina (DMSO como solvente): 264 e 437 cm^{-1} ($\pi\rightarrow\pi^*$) e do complexo $[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$: 264 , 428 e 575 cm^{-1} .

4.2.4. Preparações do complexo de cádmio com a crisazina (1,8-dihidroxi-9,10-antracenediona):

Esse complexo foi preparado seguindo a mesma metodologia do complexo anterior. O rendimento da reação foi de 45% (282,00 mg). P. F.: $235\text{-}238\text{ }^\circ\text{C}$. Os valores teóricos da análise elementar para o complexo $[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram: C, 53,65 e H, 2,89. O valores encontrados foram: C, 54,56 e H, 2,87. NMR ^1H δ 7,53 (br, CH_{arom}), 7,01 (br, CH_{arom}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 188,62, 182,06, 135,31, 133,53, 116,81; ^{113}Cd -685,74 (sinal bem largo). Bandas de IV selecionadas (KBr) 3447 cm^{-1} banda larga (ν OH), 1675 e 1616 cm^{-1} (ν C=O), $745\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ (anel aromático) Aparecimento de duas bandas, uma em 1522 e a outra em 1420 cm^{-1} . Bandas de UV-VIS da antralina livre (DMSO como solvente): 266 e 430 cm^{-1} e do complexo $[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: 261 , 436 e 572 cm^{-1} .

4.3. Síntese de complexos de Cd^{II} com a base de Schiff derivada do salicilaldeído e aminoácidos, preparada *in situ*.

Os complexos foram sintetizados adaptando-se a metodologia de preparação utilizada por Raso e colaboradores (2000).⁵⁰

4.3.1. Procedimento geral de síntese dos complexos

A um balão contendo uma solução aquosa (2 mL) do aminoácido (1 mmol) sob agitação e aquecimento ($70\text{ }^\circ\text{C}$) foi adicionada uma solução (2 mL) de salicilaldeído (1 mL, 1 mmol). A solução amarelada resultante foi mantida nas mesmas condições por 30 min. Ao final desse tempo, foi adicionada gota a gota uma solução (2 mL) de acetato de cádmio (266,52 mg, 1 mmol). O pH do meio foi mantido em 7 pela adição de uma solução 0,5 M de KOH. A

suspensão foi mantida nas mesmas condições iniciais por 1 h. Após esse tempo o precipitado foi filtrado, lavado primeiramente com água (5 mL) em seguida com etanol (5 mL) e seco ao ar.

4.3.2. L-metionina

O rendimento dessa reação foi de 92% (386 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{12}H_{17}NSO_5Cd$, C: 36,06, H: 4,29, N: 3,50. Valores encontrados: C: 37,52, H: 3,75, N: 3,54. IV (KBr, cm^{-1}) 3467 (ν OH), 1632 (C=N-M), 1574 e 1541 (ν COO-M), 1467 e 1442 (ν_{sim} COO). RMN de 1H δ 8,13 (s, 1H, CH=N), 6,18-6,64 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 6,8-7,21 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 3,6-3,86 (m, 1H, $CH_{estereog.}$), 2,25-2,42 (m, 2H, CH_2-S), 1,79-2,2 (m, 5H, CH_2 e CH_3); $^{13}C\{^1H\}$ δ 168,25, 135,76, 132,47, 123,37, 119,53, 110,60, 95,68, 70,52, 34,05, 29,41, 14,44. RMN de ^{113}Cd δ -679,23.

4.3.3. β -alanina

O rendimento dessa reação foi de 69% (234 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{10}H_{15}NO_6Cd$, C: 35,58, H: 4,23, N: 3,92. Valores encontrados: C: 35,47, H: 2,83, N: 4,01. IV (KBr, cm^{-1}) 3451 (ν OH), 1636 (C=N-M), 1559 e 1541 (ν COO-M), 1469 e 1445 (ν_{sim} COO). RMN de 1H δ 8,20 (s, 1H, CH=N), 7,00-7,20 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 6,65 (d, 1H, $CH_{arom.}$), 4,40 (dd, 1H, $CH_{arom.}$), 3,47-3,79 (m, 2H, CH_2), 2,38-2,48 (m, 2H, CH_2); $^{13}C\{^1H\}$ δ 178,3, 171,18, 170,17, 136,15, 132,51, 123,26, 119,18, 112,25, 57,41, 37,59. RMN de ^{113}Cd δ -599,61.

4.3.4. L-alanina

O rendimento dessa reação foi de 75% (255 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{10}H_{15}NO_5Cd$, C: 35,58, H: 4,23, N: 3,92. Valores encontrados: C: 35,02, H: 3,01, N: 3,98. IV (KBr, cm^{-1}) 3447 (ν OH), 1634 (C=N-M), 1598 e 1542 (ν COO-

M), 1468 e 1442 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.3.5. L-histidina

O rendimento dessa reação foi de 88% (390 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cd}$, C: 36,85, H: 4,04 N: 9,43. Valores encontrados: C: 36,34, H: 3,77, N: 9,73. IV (KBr, cm^{-1}) 3442 (ν OH), 1635 (C=N-M), 1595 e 1543 (ν COO-M), 1470 e 1444(ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.4. Síntese de complexos de Cd^{II} com a base de Schiff derivada do naftaldeído e aminoácidos, preparada *in situ*.

A um balão contendo uma solução aquosa (2 mL) do aminoácido (1 mmol) sob agitação e aquecimento (70 °C) foi adicionada uma solução (5 mL) de naftaldeído (172,18 mg, 1 mmol). A solução castanha resultante foi mantida nas mesmas condições por 30 min. Ao final desse tempo, foi adicionada gota a gota uma solução (2 mL) de acetato de cádmio (266,52 mg, 1 mmol). Durante a adição, o pH foi ajustado para 7 pela adição de uma solução 0,5 M de KOH. A suspensão foi mantida nas mesmas condições iniciais por 1 h. Após esse tempo o precipitado foi filtrado, lavado primeiramente com água (5 mL) em seguida com etanol (5 mL) e seco ao ar.

4.4.1. L-metionina

O rendimento dessa reação foi de 80% (241 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NSO}_7\text{Cd}$, C: 39,56, H: 4,77, N: 2,88. Valores encontrados: C: 39,02 , H: 3,45, N: 2,95. IV (KBr, cm^{-1}) 3402 (ν OH), 1619 (C=N-M), 1592 e 1542 (ν COO-M), 1456 e 1382 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 9,11 (s, OH), 7,96 (m, 1H, CH=N), 6,18-6,64 (m, 2H, CH arom.), 6,8-7,21 (m, 2H, CH arom.), 3,6-3,86 (m, 1H, CH

estereog.), 2,25-2,42 (m, 2H, CH₂-S), 1,79-2,2 (m, 5H, CH₂ e CH₃); ¹³C{¹H} δ 177,78, 173,18, 162,98, 135,83, 133,43, 128,46, 127,73, 126,83, 124,90, 120,38, 118,52, 107,51, 70,90, 34,08, 29,42, 14,33. RMN de ¹¹³Cd δ -579,45.

4.4.2. β-alanina

O rendimento dessa reação foi de 75% (279 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₁₄H₁₇O₆Cd, C: 41,24, H: 4,20, N: 3,44. Valores encontrados: C: 44,89, H: 2,89, N: 3,64. IV (KBr, cm⁻¹) 3418 (ν OH), 1638 (C=N-M), 1616 e 1574 (ν COO-M), 1544 e 1404 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 13,75 (s, OH), 9,05 (s, 1H, CH=N), 8,02 (d, 1H, CH arom.), 6,8-7,21 (m, 2H, CH arom.), 3,6-3,86 (m, 1H, CH estereog.), 2,25-2,42 (m, 2H, CH₂-S), 1,79-2,2 (m, 5H, CH₂ e CH₃); ¹³C{¹H} δ 178,14, 176,86, 158,85, 137,13, 134,47, 128,69, 127,70, 126,01, 124,85, 121,81, 118,33, 105,28, 47,74, 35,74.

4.4.3. L-alanina

O rendimento dessa reação foi de 54% (202 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₁₄H₁₇NO₆Cd, C: 41,24, H: 4,20, N: 3,44. Valores encontrados: C: 44,98, H: 3,86, N: 3,47. IV (KBr, cm⁻¹) 3455(ν OH), 1624 (C=N-M), 1583 e 1542 (ν COO-M), 1457 e 1416 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.4.4. L-histidina

O rendimento dessa reação foi de 87% (411 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₁₄H₁₆NO₄Cd, C: 45,04, H: 3,51, N: 3,75. Valores encontrados: C: 44,98, H: 3,86, N: 3,47. IV (KBr, cm⁻¹) 3413 (ν OH), 1618 (C=N-M), 1589 e 1544 (ν COO-M), 1394 e 11356 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.5. Síntese de complexos de Cd^{II} utilizando a metodologia “template” de acetato de cádmio com aminoácidos e salicilaldeído

4.5.1. L-metionina

A um balão contendo uma solução aquosa (10 mL) de L-metionina (149.2 mg, 1 mmol) foi adicionada, primeiramente, uma solução etanólica (5 mL) salicilaldeído (0,1 mL, 1 mmol) e em seguida uma solução aquosa (5 mL) de acetato de cádmio (266 mg, 1 mmol). O sistema foi refluxado por 3 horas a 80 °C. O precipitado formado foi filtrado, seco e lavado primeiramente com água (5 mL) depois com etanol (5 mL). O rendimento dessa reação foi de 62 % (238 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₁₂H₂₁NO₇Cd, C: 33,08, H: 4,86 e N: 3,21. Valores encontrados, C: 37,34, H: 3,88 e N: 3,38. IV (KBr, cm⁻¹) 3447 (ν OH), 1617 (ν C=N-M), 1584 (ν C=O), 1559 (ν C=C), 1509 (ν COO-M), 1407 e 1352 (ν_{sim} COO), 1242 (OH fenólico). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.5.2. β-alanina

Esse complexo foi sintetizado seguindo os mesmos procedimentos de síntese do complexo anterior. O rendimento dessa reação foi de 70 % (226 mg). Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₁₀H₁₅NO₆Cd, C: 33,58, H: 4,23 e N: 3,92. Valores encontrados, C: 38,96, H: 3,30 e N: 4,21. Não funde até 350 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3438 (ν OH), 1651 (ν C=N-M), 1600 (ν C=O), 1574 (ν C=C), 1509 (ν COO-M), 1407 e 1395 (ν_{sim} COO), 1242 (OH_{fenol}). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.5.3. L-alanina

Esse complexo foi sintetizado seguindo os mesmos procedimentos de síntese do complexo anterior. O rendimento dessa reação foi de 63 % (204 mg). Não

funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{10}H_{15}NO_6Cd$, C: 33,58, H: 4,23 e N: 3,92.. Valores encontrados, C: 37,56, H: 3,85 e N: 4,32. IV (KBr, cm^{-1}) 3465 (ν OH), 1634 (ν C=N-M), 1597 (ν C=O), 1545 (ν C=C), 1460 (ν COO-M), 1442 e 1395 (ν_{sim} COO), 124293 (OH fenólico). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.6. Síntese de complexos de Cd^{II} utilizando a metodologia “template” de acetato de cádmio com aminoácidos e naftaldeído

4.6.1. L-metionina

A um balão contendo uma solução aquosa (10 mL) de L-metionina (149.2 mg, 1 mmol) foi adicionada, primeiramente, uma solução etanólica (5 mL) naftaldeído (172 mg, 1 mmol) e em seguida uma solução aquosa (5 mL) de acetato de cádmio (266 mg, 1 mmol). O sistema foi refluxado por 3 horas a 80 °C. O precipitado formado foi filtrado, seco e lavado primeiramente com água (5 mL) depois com etanol (5 mL). O rendimento dessa reação foi de 85 % (414 mg). Não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{16}H_{25}SNO_7Cd$, C: 39,39, H: 5,17 e N: 2,87. Valores encontrados, C: 40,26, H: 4,88 e N: 3,05. IV (KBr, cm^{-1}) 3442 (ν OH), 1664 (ν C=N-M), 1581 (ν C=O), 1546 (ν C=C), 1525 (ν COO-M), 1407 e 1352 (ν_{sim} COO), 1242 (OH fenólico). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais não foi possível a realização da análise por RMN.

4.6.2. L-alanina

Esse complexo foi sintetizado seguindo os mesmos procedimentos de síntese do complexo anterior. O rendimento dessa reação foi de 68 % (254 mg) não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto $C_{14}H_{17}NO_6$, C: 41,07, H: 4,19 e N: 3,42. Valores encontrados, C: 40,83, H: 3,87 e N: 3,05. IV (KBr, cm^{-1}) 3422 (ν OH), 1638 (ν C=N-M), 1571 (ν C=O), 1544 (ν C=C), 1551 (ν COO-M), 1476e 1404 (ν_{sim} COO), 1257 (OH_{fenol.}). RMN de 1H δ 13,9 (s, OH), 9,04 (s, 1H, CH=N), 8,02 (d, 1H, $CH_{arom.}$, $J=8,4$ Hz),

7,60 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*= 9,3 Hz), 7,59 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*=7,8 Hz), 7,36 (t, 1H, CH_{arom.}, *J*=6,3 Hz), 7,12 (t, 1H, CH_{arom.}, *J*=7,2 Hz), 6,70 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*=9,3 Hz), 3,41 (t, 2H, CH, *J*=6,9 Hz), 1,48 (d, 2H, CH₂, *J*=9 Hz), 1,23 (d, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} δ 178,94, 177,57, 159,61, 137,90, 135,26, 129,48, 128,50, 126,80, 125,632, 122,58, 119,11, 106,07, 48,57, 36,61. RMN de ¹¹³Cd δ -664,2.

4.7. Síntese de bases de Schiff derivadas de aminoácidos com o salicilaldeído

4.7.1. *N*-(2-hidroxibenzil)-L-cisteína (BSCISSAL)

Essa base de Schiff foi sintetizada adaptando-se a metodologia de preparação utilizado por Chohan e colaboradores (2006).¹⁶ Uma solução etanólica (10 mL) de salicilaldeído, C₇H₆O₂ (0,1 ml, 1 mmol) foi adicionada a um balão contendo uma suspensão metanólica (20 mL) de cisteína, C₃H₇NSO₂ (121,15 mg, 1 mmol) foi refluxada a 80 °C sob agitação constante. O sistema foi mantido nessas condições por 30 minutos. Após esse tempo, o precipitado branco formado foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ar. O rendimento da reação foi de 86% (193 mg). P. f.: 165-167 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3439 (ν OH), 1623 (ν C=O), 1599 (ν C=C), 1579 (ν C=N). RMN de ¹H δ **a**) 7,26 (dd, 1H, CH_{arom.}), **b**) 7,36 (dd, 1H, CH_{arom.}) **a**) 7,02 (ddd, 1H, CH_{arom.}), **b**) 7,18 (ddd, 1H, CH_{arom.}), **a**) 6,7 (dd+ddd, 2H, CH_{arom.}), **b**) 6,84 (dd+ddd, 2H, CH_{arom.}), **a**) 5,84 (s, 1H, CH_{arom.}), **b**) 5,65 (s, 1H, CH_{arom.}), **a**) 4,18(ddd, 1H, CH_{estereog.}), **b**) 4,26 (ddd, 1H, CH_{estereog.}), **a**)+**b**) 2,92-3,38 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} δ 172,97, 172,74, 155,07, 154,56, 128,82, 127,84, 127,63, 125,89, 124,35, 118,86, 118,49, 115,52, 114,95, 67,54, 66,05, 65,76, 65,23, 37,16.

4.7.2. *N*-(2-hidroxibenzil)-L-metionina (BSMETSAL)

Essa base foi sintetizada usando-se a mesma metodologia de preparação da base de Schiff anterior. O rendimento de 87% (221 mg). Não funde até 350 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3447 (ν OH), 1624 (ν C=N), 1581 (ν C=C), 1515 (ν C=O). Devido à insolubilidade desse material não foi possível a realização da análise desse material por RMN de ¹H, ¹³C.

4.8. Síntese de bases de Schiff derivadas de aminoácidos com o naftaldeído

4.8.1 *N*-(2-hidroxi-naftil)- β -alanina (BSBALA2HN)

Essa base foi obtida conforme o procedimento adotado por Tascioglu e colaboradores (2006).¹⁷ A um balão contendo uma solução aquosa (5 mL) de β -alanina (89.09 mg, 1 mmol) sob refluxo a 80°C por 30 minutos foi adicionada uma solução metanólica (20 mL) de naftaldeído (172 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado dourado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com água gelada (5 mL) e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 97% (236 mg). P.f.: 208-210 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3443 (v OH), 2461 (v COOH), 1719 (v C=O), 1643 (C=N), 1546 (v COO), 1268 (v OH_{fenol.}). RMN de ¹H δ 13,9 (s, OH), 9,09 (s, 1H, CH=N), 8,04 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*=8.1 Hz), 7,72 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*= 9,3 Hz), 7,23 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*=6,6 Hz), 7,42 (t, 1H, CH_{arom.}, *J*=6,3 Hz), 7,18 (t, 1H, CH_{arom.}, *J*=6,3 Hz), 6,7 (d, 1H, CH_{arom.}, *J*=9,3 Hz), 3,83 (t, 2H, CH₂, *J*=6,3 Hz), 2,5 (t, 2H, CH₂, *J*=6,3 Hz); ¹³C{¹H} δ 177,35, 172,59, 159,23, 137,14, 134,23, 128,78, 127,81, 125,45, 125,05, 122,08, 118,46, 105,46, 46,77, 34,72.

4.8.2 *N*-(2-hidroxi-naftil)-L-histidina (BSHIS2HN)

Essa base foi sintetizada seguindo os mesmos procedimentos de síntese da base anterior. O rendimento dessa reação foi de 55% (162 mg). Não funde até 350 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3416 (v OH), 3145 (v NH) 2461 (v COOH), 1634 (v C=O), 1625 (C=N), 1522 (v COO), 1298 (v OH_{fenol.}). RMN de ¹H δ 13,96 (s, OH) 8,90 (s, 1H, HC=N), 7,93 (s, 1H, CH_{imid.}), 7,90 (d, 1H, CH_{arom.} *J*=9,5 Hz), 7,69 (d, 1H, CH_{arom.} *J*=8,6 Hz), 7,65 (d, 1H, CH_{arom.} *J*=8.3 Hz) 7,39 (t, 1H, CH_{arom.} *J*=6,3 Hz) 7,16 (t, 1H, CH_{arom.} *J*=6,8 Hz) 6,95 (s, 1H, CH_{imid.}), 6,68 (d, 1H, CH_{arom.} *J*=8,4 Hz), 4,65 (t, 1H, CH_{estereog.} *J*=5,3 Hz) 3,22 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} δ 177,22, 172,88, 157,94, 137,04, 135,96, 134,29, 132,23, 128,75, 127,79, 125,49, 125,04, 122,00, 118,18, 117,22, 105,62, 63,45, 30,70.

4.9. Síntese de complexos de Cd^{II} através da reação das bases de Schiff com o acetato de cádmio

4.9.1. Reação da BSCISSAL com o Acetato de cádmio:

A um balão contendo uma suspensão metanólica (20 mL) de BSCISSAL (112,12 mg, 0,5mmol) sob refluxo a 80 °C por 30 min. foi adicionada uma solução aquosa (5 mL) de acetato de cádmio (133,25 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por três horas. Após esse tempo, a solução amarela formada foi deixada em repouso para evaporação lenta do solvente. Por meio das análises de IV pode-se inferir que o produto resinoso formado nessa reação se tratava de uma mistura de materiais (bandas largas no espectro de infravermelho).

4.9.2. Reação da BSMETSAL com o Acetato de cádmio:

A um balão contendo uma suspensão metanólica (20 mL) de BSMetSal (126,6 mg, 0,5 mmol), sob refluxo a 80 °C, foi adicionada uma solução metanólica (5 ml) de acetato de cádmio (133,25 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por 8 h. Após esse, o precipitado que estava em suspensão foi filtrado, lavado primeiramente com água (5 mL) e depois com metanol (5 mL). A análise IV do material filtrado nessa reação comprovou que o mesmo se tratava da BSMETSAL indicando que não houve reação de complexação.

4.9.3. Reação da BSBALA2HN com o Acetato de cádmio:

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de BSBALA2HN (243 mg, 1 mmol), sob refluxo a 80 °C, foi adicionada uma solução metanólica (10 mL) de acetato de cádmio (133,25 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas condições por 1h. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado à vácuo, lavado com metanol (5 mL) e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 85% (255 mg). O composto não funde até 350 °C. Valores calculados (%) para a análise elementar para o composto C₂₀H₂₂N₂O₈Cd, C: 53,3, H: 4,15, N: 4,44. Valores encontrados: C: 53,17, H: 4,07, N: 4,15. IV (KBr, cm⁻¹) 3463 (v

OH), 1637 (C=N-M), 1576 e 1543 (ν COO-M), 1403 e 1359 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 13,8 (s, OH), 9,05 (s, 1H, CH=N), 8,02 (d, 1H, CH_{arom.}, $J=8.4$ Hz), 7,67 (d, 1H, CH_{arom.}, $J=9.3$ Hz), 7,6 (d, 1H, CH_{arom.}, $J=7.8$ Hz), 7,38 (t, 1H, CH_{arom.}, $J=6.3$ Hz), 7,14 (t, 1H, CH_{arom.}, $J=7.2$ Hz), 6,68 (d, 1H, CH_{arom.}, $J=9.3$ Hz), 3,79 (t, 2H, CH₂, $J=5.7$ Hz), 2,49 (t, 2H, CH₂, $J=6.3$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 178,02, 176,77, 158,81, 137,02, 134,49, 128,68, 127,66, 126,02, 124,85, 121,75, 118,33, 105,3, 47,81, 35,78. RMN de ^{113}Cd δ -665,11.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.cem.msu.edu/reusch/virtualtext/proteins.htm>, acessado em Dezembro de 2008..
- [2] Greenstein, J. P; Winitz, M. *Chemistry of the amino acids*. Jonh Wiley e Sons INC. New York, **1961**.
- [3] Jelly, R.; Lewis, S. W.; Lennard, C.; Limw, K. F.; Almog, J. *Chem. Comm.* **2008**, 3513.
- [4] Estrader, M; Diaz, C.; Ribas, J.; Solans, X; Font-Bardía, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3963.
- [5] Varadinova, T; Shishkov, S; Panteva, M; Bontchev, P. *Metal-Based drugs.* **1996**, 3, 149.
- [6] Yue, H; Zhang, D; Shi, Z; Feng, S. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2681.
- [7] Ley, H.; Ficken, K. Ber, **1912**, 45, 377.
- [8] Grinberg, A. A.; Ptizyn, B. V. *J. Prakt. Chem.* **1933**, 136, 143.
- [9] Faget, G.; Felcmen, J.; Giannerini, T.; Tállez, C. A. *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, 61, 2121.
- [10] Meester, P.; Hodgson, D. J.; Freeman, H. C.; Moore, C. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1494.
- [11] Wilson, R. B.; Meester, P.; Hodgson, D. *Inorg. Chem.* **1976**, 16, 1498.
- [12] Flook, R. J.; Freeman, H. C.; Moore, C. J.; Scudder, M. *Chem. Comm.* **1973**, 756.
- [13] Chen, Z. F.; Tang, Y. Z.; Liang, H.; Fun, H. K.; Yu, K. B. *J. Coord. Chem.* **2006**, 59, 207.
- [14] Sakiyan, I.; Logoglu, E.; Arslan, S.; Sari, N.; Sakiyan, N. *BioMetals.* **2004**, 17, 115.
- [15] MacDonald, L. G.; Brown, D. H.; Morris, J. H.; Smitch, W. E. *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, 67, 7.
- [16] Chohan, Z. H.; Arif, M.; Akhtar, M. A.; Supuran, C. T. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2006**, 2006, 1.
- [17] Tascioglu, S.; Yalcin, B.; Nasrullayeva, T. M.; Andac, Ö.; Buyukgungor, O.; Aydin, A.; Medjidov, A. A. *Polyhedron.* **2006**, 25, 1279.
- [18] Sharma, P.K.; Dubey, S.N. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1994**, 23, 106.
- [19] Ilhan, S.; Temel, H. *J. Mol. Struct.* **2008**, 891, 157.

- [20] Saad, A.; Tabl, E.; Imam S. M. *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 259.
- [21] Salehzadeh, S.; Golbedaghi, R.; Tidmarsh, I. S.; Al-Rasbi, N. K.; Adams, H.; Ward, M. D. *Polyhedron* **2008**.
- [22] Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. Edgard Blücher, São Paulo, **1999**.
- [23] Fleisher, H. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 799.
- [24] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann, New York, **1984**.
- [25] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*. Oxford, Porto Alegre, **1991**.
- [26] Chalaça, M. Z.; Figueroa-Villar, J. D.; Ellena, J. A.; Castellano, E. E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 45.
- [27] Chakraborty, J.; Thakurta, S.; Samanta, B.; Ray, A.; Pilet, G.; Batten, S. R.; Jensen, P.; Mitra, S. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5139.
- [28] Casanova, D.; Alemany, P.; Boffil, J. M.; Alvarez, S. *Chem. Eur.J.* **2003**, *9*, 6.
- [29] Filipovic, N. R.; Bacchi, A.; Lazic, M.; Pelizzi, G.; Radulovic, S.; Sladic, D. M.; Todorovic, T. R.; Katarina, K.; elkovic. *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, *11*, 47
- [30] Wazeer, M. I. M.; Isab, A. A.; Fetouhi, M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1725.
- [31] Harvey, M. A.; Baggio, S.; Garland, M. T.; Baggio, R. *J.Coord.Chem.* **2005**, *58*, 243.
- [32] Ruiz, M.; Perelló, L.; Server-Carrió, J.; Ortiz, R.; Garcia-Granda S.; Díaz, M.R.; Cantón E. *J. Inorg. Chem.* **1998**, *69*, 231.
- [33] Charles, N. G.; Griffith, E. A. H.; Rodesiler, P. F.; Amma E. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2717.
- [34] Ma, G.; Fischer, A.; Nieuwendaal, R.; Ramaswamy, K.; Hayes, S. E. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3165.
- [35] Haberkorn, R. A.; Que, L.; Gillum, W. O.; Holm, R. H.; Liu, C. S.; Lord, R. C. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2408.
- [36] Garge, P. L.; Chikate, R. C.; Padhye, S. B.; Savariault, J. M.; deLoth, P.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3315.
- [37] Mulay, M. P.; Garge, P. L.; Padhye, S. B.; Haltiwanger, R. C.; de-Learie, I. A.; Pierpont, C. G. *J. Chem. Soc.* **1987**, 581.

- [38] Khandangale, P. Chikate, R.; Joshi, S. B.; Kulkarni. *J. All. Comp.* **2005**, 329, 112.
- [39] Christianopoulou, B. N. M.; *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1485.
- [40] Deb, B. K.; Ghosh, A. K. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1241.
- [41] Summers, M. F.; Rijn, J. v.; Reedijk, J.; Marzilli, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4254.
- [42] Xia, H.; Rayson, G. D. *Adv. Environment. Res.* **2002**, 7, 157.
- [43] Perdue, E. M.; Hertkorn, N.; Kettrup, A. *App. Geochem.* **2007**,
- [44] Mcmillan, D. C.; Sarvate, S. D.; Oatis, J. F.; Jollow, D. J. *Toxic. Sci.* **2004**, 82, 2.
- [45] Salunke-Gawali, S.; Rane, S. Y.; Puranik, V. G.; Guyard-Duhayon, C.; Varret, F. *Polyhedron*, **2004**, 23, 2541.
- [46] Wunderlich, C.; Bergerhoff, G. *Chem.. 127 Ber.* **1994**, 1185.
- [47] Martel, A. E.; Abbott, E. H. *J. Am. Chem.* **1970**, 92, 1754.
- [48] Raso, A. G.; Fiol, J. J.; Zafra, A. L.; Mata, I.; Espinosa, E.; Molins, E. *Polyhedron* **2000**, 19, 673.
- [49] <http://www.ufpa.br/ccen/quimica.htm>, acessado em Janeiro de **2009**.
- [50] Shaker, A. M.; Awad, A. M.; Nassr, A. E. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2003, 33, 103.