

Dissertação

sobre a

Síntese e Caracterização de  
Análogos Sintéticos para  
Enzimas de Cobre.

por

Cláudio Nazari Verani

sob a orientação do  
Prof. Dr. Ademir Neves

submetida à  
**Universidade Federal de Santa Catarina**  
para obtenção do grau de

Mestre em Química

Florianópolis, Fevereiro de 1996.

CLÁUDIO NAZARI VERANI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE ANÁLOGOS SINTÉTICOS PARA  
ENZIMAS DE COBRE

Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre.  
Curso de Pós Graduação em Química  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Universidade Federal de Santa Catarina.  
Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

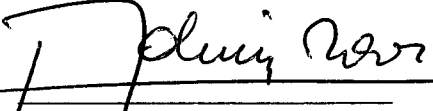
FLORIANÓPOLIS

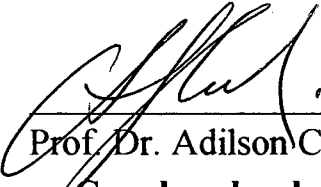
1996


CLÁUDIO NAZARI VERANI

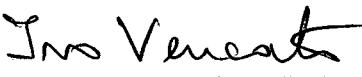
# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANÁLOGOS SINTÉTICOS PARA ENZIMAS DE COBRE

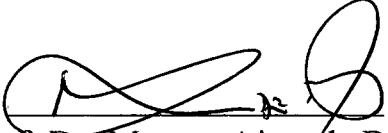
Dissertação aprovada em sua forma final para obtenção do grau de Mestre do curso de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo orientador e membros da banca examinadora.

  
Prof. Dr. Ademir Neves  
Orientador

  
Prof. Dr. Adilson Curtius  
Coordenador do Curso

  
Prof. Dr. Ademir Neves

  
Prof. Dr. Ivo Vencato

  
Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

Florianópolis, 02 de fevereiro de 1996.

Disseram-vos que a vida é escuridão; e no vosso cansaço  
repetís o que os cansados vos disseram .  
E eu vos digo que a vida é realmente escuridão,  
exceto quando há um *impulso* .  
G.K.Gibran

## Agradecimentos

Ao longo do caminho, bem como no desenvolvimento deste trabalho surgiram relevantes contactos com um sem número de diferentes pessoas. Cada qual, ao seu modo e a seu tempo, contribuiu para a consolidação de minha formação.

O meu agradecimento particular às pessoas abaixo, que viabilizaram este início de vida acadêmica:

→ Prof. Dr. Ademir Neves, por sua orientação e postura seguras e convincentes e por ser uma referência como pesquisador.

→ Prof. Dr. Marcos Aires de Brito, professor do meu primeiro semestre de graduação. Outro ponto de referência e co-responsável pelo trabalho de mestrado.

→ Prof. Dr. Ivo Vencato, Prof. Dr. Antônio Mangrich, Profa. Dra. Sueli Erthal e demais professores e colaboradores do Grupo de Química Bioinorgânica.

→ Profs. Drs. C.V. Franco, B. Szpoganicz, R. Nunes e I.G. Souza como ex-orientadores de iniciação científica.

→ Minha esposa Priscila, por compreender o "impulso" que me move e por ser máximo, quando eu me encontro mínimo.

→ Meus pais Nórdia e Ulysses (*i.m.*) por estimularem, apoiarem e confiarem em minha opção.

→ Meus familiares que acompanharam e desejaram o êxito deste trabalho.

→ Os Josés, Joãos e Marias, brasileiros que possibilitam e mantêm o meu trabalho. Aceitem o meu respeito.

Tenho certeza de que estas pessoas estarão comigo no próximo passo a ser dado; o Doutorado.



4.1.2. Complexos mononucleares	55.
4.1.3. Complexos binucleares	56.
4.2. Espectroscopia Vibracional :	
4.2.1. Complexos mononucleares	56.
4.2.2. Complexos binucleares	56.
4.3. Difractometria de Raios X :	
4.3.1. Estrutura do ligante HBPA	57.
4.3.2. Estrutura do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60.
4.3.3. Estrutura do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	64.
4.3.4. Estrutura de $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71.
4.4. Espectroscopia Eletrônica :	
4.4.1 Complexos mononucleares	75.
4.4.2. Complexos binucleares	82.
4.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétron :	
4.5.1 Complexos mononucleares	86.
4.5.2. Complexos binucleares	90.
4.6. Eletroquímica :	
4.6.1. Ligantes	92.
4.6.2. Complexos mononucleares	92.
4.6.3. Complexos binucleares	94.
4.7. Magnetoquímica :	
4.7.1. $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	96.
4.8. Estruturas Propostas:	
4.8.1 Complexos mononucleares	98.
4.8.2. Complexos binucleares	99.
4.9. Relevância Bioinorgânica:	
4.9.1. Galactose Oxidase	101.
4.9.2. Tirosinase e Dopamina $\beta$ hidroxilase	101.

## 5. Conclusões .

5.1. Gerais	103.
5.2. Relevância para GOase	104.
5.3. Relevância para TYRase e D $\beta$ Hase	104.

## 6. Anexos .

6.1. Certificado	106.
6.2. Histórico Escolar	107.

### Lista de Esquemas e Figuras.

- Esquema 1: Reação catalisada pela GOase., 21.  
Esquema 2: Mecanismo de Kaufmann para a D bHase., 25.  
Esquema 3: Participação de enzimas de cobre na síntese de neurotransmissores, 28.  
Figura 1: Exemplo de cobre monocoordenado., 18.  
Figura 2: Modo de redução do sítio "tipo III" ., 20.  
Figura 3: (a) Sítio ativo da GOase. (b) Esquema de coordenação na GOase, 22.  
Figura 4: Funções da Tirosinase., 23.  
Figura 5: Produtos catalisados pela tirosinase., 23.  
Figura 6: Mecanismo proposto para a enzima TYRase., 24.  
Figura 7 : Neurotransmissores catalisados pela DbHase ., 25.  
Figura 8: Obtenção do álcool para o núcleo BCP., 35.  
Figura 9: Obtenção do dicloreto para o núcleo BCP., 36.  
Figura 10: Síntese do ligante HBPA., 36.  
Figura 11: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr p/ HBPA., 37.  
Figura 12: Ligante H3BBPMP., 38.  
Figura 13: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr p/ H3BBPMP., 39.  
Figura 14: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 40.  
Figura 15: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 42.  
Figura 16: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 43.  
Figura 17: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 44.  
Figura 18: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$ , 46.  
Figura 19: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ , 47.  
Figura 20: Espectro de IR em KBr p/  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ , 48.  
Figura 21: Modificação do momento angular de spin frente a um campo, 50.  
Figura 22: Formas de acoplamento observados., 52.  
Figura 23: Ortep para HBPA, 57.  
Figura 24: Ortep para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 60.  
Figura 25: Ortep para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  com contraion, 61.  
Figura 26: Ortep para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 65.  
Figura 27: Ortep para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  com contraion., 65.  
Figura 28: Ortep para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 71.  
Figura 29: Espectro  $[\text{Cu}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2$  (a)  $\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{MeOH}$  (c)  $\text{MeCN}$  (d)  $\text{DMF}$ , 76.  
Figura 30: Sobreposição de espectros para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , 77.  
Figura 31: Espectro vis. p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $\text{MeCN}$ , (b)  $\text{DMF}$ , 77.  
Figura 32: Sobreposição dos espectros para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2$ , 78.  
Figura 33: Espectro vis. p/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $\text{MeCN}$ , (b)  $\text{DMF}$ , 78.  
Figura 34: Sobreposição dos espectros para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2$ , 79.  
Figura 35: Espectro visível para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{DMF}$ , 79.  
Figura 36: Configuração e presença de solventes., 80.  
Figura 37: Verificação da formação de novas espécies c/  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})](\text{ClO}_4)_2$ , 81.  
Figura 38: Espectro vis.  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$ . (a)  $\text{MeCN}$ , (b)  $\text{DMF}$ , 82.  
Figura 39: Sobreposição dos espectros para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$ , 83.  
Figura 40: Espectros para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ . (a)  $\text{MeCN}$ , (b)  $\text{DMF}$ , 83.  
Figura 41: Sobreposição dos espectros para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ , 84.  
Figura 42: Espectros para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ . (a)  $\text{MeCN}$  (b)  $\text{DMF}$ , 84.  
Figura 43: Sobreposição dos espectros para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ , 85.  
Figura 44: EPR para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 87.



- Figura 45: EPR para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 87.  
Figura 46: EPR para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 88.  
Figura 47: EPR para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 88.  
Figura 48: EPR para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ., 90.  
Figura 49: EPR para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ., 91.  
Figura 50: EPR para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OOH})$ ., 91.  
Figura 51: Voltamograma de  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 93.  
Figura 52: Voltamograma de  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 93.  
Figura 53: Voltamograma de  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$ , 95.  
Figura 54: Voltamograma de  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ , 95.  
Figura 55: Voltamograma de  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ . Escala em  $E \times 10^{-1}$ , 96.  
Figura 56: Gráfico  $\chi$  vs T, 97.  
Figura 57: Comp. entre as geometrias quadrado planar e piramidal quadrado, 98.  
Figura 58: Esquema de orbitais para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$ , 98.  
Figura 59: Estrutura proposta para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99.  
Figura 60: Estrutura proposta para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , 99.  
Figura 61: Modos de coordenação do grupo azida., 99.  
Figura 62: Favorecimento da coord. do gr. azida para comp. com  $\mu$ -fenolato, 100.  
Figura 63: Estrutura proposta para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ , 100.

## Lista de Tabelas

- Tabela 1: Propriedades do Cobre, 16.  
Tabela 2: Principais proteínas e enzimas de cobre., 21.  
Tabela 3: Espectro eletrônico para a enzima GOase., 22.  
Tabela 4: Espectro eletrônico para a enzima TYRase., 24.  
Tabela 5: Distribuição de cobre no trato digestivo., 26.  
Tabela 6: Concentração de cobre nos órgãos., 27.  
Tabela 7: Concentração de cobre na substância branca., 28.  
Tabela 8: Concentração de cobre na substância cinza., 29.  
Tabela 9: Bandas de relevância para o HBPA., 37.  
Tabela 10: CHN para HBPA., 37.  
Tabela 11: Bandas de relevância para H3BBPMP., 39.  
Tabela 12: CHN para H3BBPMP, 39.  
Tabela 13: Bandas de relevância para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 41.  
Tabela 14 : CHN para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ., 41.  
Tabela 15: Bandas de relevância para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 42.  
Tabela 16: CHN para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ., 42.  
Tabela 17: Bandas de relevância para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 43.  
Tabela 18: CHN para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ., 44.  
Tabela 19: Bandas de relevância para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 45.  
Tabela 20: CHN para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 45.  
Tabela 21: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc}$ , 46.  
Tabela 22: CHN para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ., 46.  
Tabela 23: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ ., 47.  
Tabela 24: CHN para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , 48.  
Tabela 25: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4$ , 49.  
Tabela 26: CHN para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ , 49.  
Tabela 27: Comparação entre as propriedades dos ligantes., 55.  
Tabela 28: Análise elementar e IR dos contraions para mononucleares, 56.  
Tabela 29: Análise elementar e IR dos ligantes exógenos p/ binucleares, 56.  
Tabela 30: Dados cristalinos, detalhes da coleta de dados p/ Hbpa, 58..  
Tabela 31: Coord. atômicas fracionais e parâmetros de temperatura p/ Hbpa, 58.  
Tabela 32: Distâncias de ligação (Å), para HBPA., 59.  
Tabela 33: Ângulos entre os átomos ( $^\circ$ ), para HBPA., 59.  
Tabela 34: Dados do cristal para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 62.  
Tabela 35: Dados de refinamento para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 62.  
Tabela 36: Coord. atômicas e parâmetros térmicos p/  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})](\text{ClO}_4)_2$ , 62.  
Tabela 37: Distâncias de ligação entre os átomos para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})](\text{ClO}_4)_2$ , 63.  
Tabela 38: Ângulos entre os átomos para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2$ ., 64.  
Tabela 39: Dados do cristal para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 66.  
Tabela 40: Dados de refinamento para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 66.  
Tabela 41: Coord. atômicas e parâmetros térmicos p/  $[\text{Cu}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2$ , 67.  
Tabela 42: Distâncias de ligação entre os átomos para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2$ , 68.  
Tabela 43: Ângulos entre os átomos para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2$ , 70.  
Tabela 44: Dados do cristal para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc}$ , 72.  
Tabela 45: Dados de refinamento para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc}$ . 72.  
Tabela 46: Dados cristalográficos para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ , 73.

- Tabela 47: Comprimentos de ligação para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ , 74.  
Tabela 48: Principais ângulos para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$  OAc, 75.  
Tabela 49: Sumário de resultados para  $[\text{CuII}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , 80.  
Tabela 50: Sumário de resultados para complexos mononucleares., 80.  
Tabela 51: Sumário de resultados para complexos binucleares., 85.  
Tabela 52: Sumário de dados de EPR para os complexos mononucleares, 89.  
Tabela 53: Relação de Sakagushi & Addison para mononucleares., 89.  
Tabela 54: Sumário de dados de EPR para os complexos binucleares, 92.  
Tabela 55: Valores de picos catódicos (pc) e anódicos (pa) para mononucleares, 94.  
Tabela 56: Valores de picos catódicos (pc) e anódicos (pa) para binucleares, 96.

### Abreviações utilizadas.

- AA : aminoácido.
- a, b, c : Parâmetros lineares da cela unitária.
- BM : Magneton de Bohr.
- CHCl<sub>3</sub> : Clorofórmio.
- CV : Voltametria cíclica.
- D $\beta$ Hase : Enzima Dopamina  $\beta$  Hidroxilase.
- EPR : ressonância paramagnética de eletron.
- Et<sub>3</sub>N : Trietilamina.
- Fc<sup>+</sup>/Fc : Par redox ferrocino/ferroceno
- GOase : Enzima Galactose Oxidase.
- H<sub>2</sub>O : Água como solvente.
- H<sub>3</sub>BBPMP : 2,6-bis[(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)aminometil]-4-metilfenol).
- HBPA : 2-HidroxiBenzil-2-MetilPiridil Amina.
- J : constante de acoplamento (magnetoquímica).
- KBr : Brometo de potássio.
- MeCN : Acetonitrila
- MeOH : Metanol.
- ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program.
- p<sub>c</sub> : Pico catódico ( voltametria cíclica).
- p<sub>a</sub> : Pico anódico ( voltametria cíclica).
- Salmoura : Solução 0,1M de NaHCO<sub>3</sub>, saturada com NaCl.
- SOCl<sub>2</sub> : Cloreto de tionila.
- SOD : Enzima Superóxido Dismutase.
- TBAPF<sub>6</sub> : Hexafluorofosfato de tetrabutil amônio.
- TC : Transferência de carga.
- TCLM : Transferência de carga ligante - metal.
- TCML : Transferência de carga metal - ligante.
- THF : Tetrahidrofurano.
- TYRase : Enzima Tirosinase.
- ~ : Aproximadamente, por volta de.
- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  : Parâmetros angulares da cela unitária.
- $\delta$  : Deformação (IR).
- $\lambda$  : Comprimento de onda.
- $\nu$  : Estiramento (IR).
- $\chi$  : Susceptibilidade magnética.

## Resumo

Dois grupos de novos complexos de cobre foram sintetizados e caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, visível, ressonância paramagnética de elétron e eletroquímica. Alguns complexos foram caracterizados por meio de magnetoquímica e difratometria de raios X. O primeiro grupo é composto por unidades mononucleares com fórmula geral  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{A})_2$ , onde Hbpa = 2-hidroxibenzil-2-metilpiridil amina e  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (1),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) e  $\text{SO}_4^{2-}/2$  (4) e o segundo é composto por unidades binucleares com fórmula geral  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{H}_n\text{bbpmp})(\text{L})](\text{A})$  onde  $\text{H}_n\text{bbpmp}$  = formas semidesprotonadas de 2,6-bis[(2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metilfenol);  $n = 1$ ,  $\text{L}' = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{L}'' = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{CH}_3\text{COO}^-$  (5),  $n = 2$ ,  $\text{L} = \mu \text{OH}^-$ ,  $\text{A} = (\text{ClO}_4^-)_2$  (6) e  $n = 1$ ,  $\text{L} = \mu 1,1\text{-N}_3^-$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (7).

O composto (1) .  $3\text{H}_2\text{O}$  cristaliza-se em um sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P}2_1/\text{n}$ , com  $a = 10,358(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,945(1) \text{ \AA}$  e  $c = 13,493(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,33^\circ$  e  $Z = 2$ , com  $R = 0,0742$  e  $R_w = 0,1150$ . O composto (2) .  $3\text{H}_2\text{O}$  cristaliza-se em um sistema triclinico, grupo espacial  $\text{P} - 1$ , com  $a = 11,356(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,862(1) \text{ \AA}$  e  $c = 12,989(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106,88^\circ$ ,  $\beta = 102,95^\circ$ ,  $\gamma = 94,38^\circ$  e  $Z = 2$ , com  $R = 0,061$  e  $R_w = 0,082$ . O composto (5) .  $4\text{H}_2\text{O}$  cristaliza-se em um sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P}2_1/\text{n}$ , com  $a = 12,278(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 27,150(2) \text{ \AA}$  e  $c = 13,266(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,12(1)^\circ$  e  $Z = 4$ , com  $R = 6,2\%$  e  $R_w = 7,8\%$ .

O espectro visível de ambos os grupos evidenciou apenas transições d - d, com uma banda  $\lambda_1 \sim 400\text{-}480 \text{ nm}$  e uma banda  $\lambda_2 \sim 600 - 700 \text{ nm}$ . Os complexos (1) e (5) tiveram seus espectros registrados em água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), metanol (MeOH), acetonitrila (MeCN) e dimetilformamida (DMF), enquanto que para os complexos (2) - (4) e (6) - (7) foram utilizados acetonitrila (MeCN) e dimetilformamida (DMF). O grupo de compostos mononucleares interage com solventes básicos, que passam a ocupar uma ou ambas as posições axiais. Todos os valores de  $\epsilon$  foram inferiores à  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

A ressonância paramagnética de elétron para o primeiro grupo forneceu valores de  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  entre  $105$  e  $135 \text{ cm}^{-1}$  condizentes com um ambiente de coordenação quadrado planar, com exceção do complexo (4) .  $3\text{H}_2\text{O}$ , que exibiu um comportamento tetraédrico. Os compostos binucleares apresentaram sinal, implicando em ausência de acoplamento entre os centros. O composto (5) .  $4\text{H}_2\text{O}$  apresentou um valor de  $J = +28 \text{ cm}^{-1}$  indicando ferro magnetismo.

O comportamento eletroquímico dos complexos (1) a (7) foi monitorado por voltametria cíclica em acetonitrila, exibindo ondas irreversíveis. Foi possível observar o processo de redução de  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$  para os complexos (1) e (2) e o processo  $\text{Cu}(\text{II})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})_2$  para os complexos (5) e (6) sendo que os valores de potencial foram negativos, pelo fato de se empregar ligantes ricos em oxigênio.

### Abstract

Two novel groups of copper(II) complexes were synthesised and characterized by means of elemental analysis, infrared and visible spectroscopies, E.P.R. and electrochemistry. Some complexes were characterized by using magnetochemistry and X-ray diffractometry. The first group consists of discrete mononuclear units with the general formula  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{A})_2$ , where Hbpa = 2-hydroxybenzyl-2-methylpyridyl amine and  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (1),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) e  $\text{SO}_4^{2-}/2$  (4). The second group consists of binuclear units with general formula  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{H}_n\text{bbpmp})(\text{L})](\text{A})$  where  $\text{H}_n\text{bbpmp}$  = semiprotonated forms of 2,6-bis[(2-hydroxybenzyl) (2-methylpyridil) - aminomethyl] - 4-methyl-phenol);  $n = 1$ ,  $\text{L}' = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{L}'' = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{CH}_3\text{COO}^-$  (5),  $n = 2$ ,  $\text{L} = \mu \text{OH}^-$ ,  $\text{A} = (\text{ClO}_4^-)_2$  (6) e  $n = 1$ ,  $\text{L} = \mu 1,1\text{-N}_3^-$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (7).

Compound (1)  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in a monoclinic system, space group  $\text{P}2_1/n$  with  $a = 10.358(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.945(1) \text{ \AA}$  and  $c = 13.493(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.33^\circ$  and  $Z = 2$ , with  $R = 0.0742$  and  $R_w = 0.1150$ . Compound (2)  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in a triclinic system, space group  $\text{P}-1$ , with  $a = 11.356(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.862(1) \text{ \AA}$  and  $c = 12.989(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.88^\circ$ ,  $\beta = 102.95^\circ$ ,  $\gamma = 94.38^\circ$  and  $Z = 2$ , with  $R = 0.061$  and  $R_w = 0.082$ . Compound (5)  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in a monoclinic system, space group  $\text{P}2_1/n$ , with  $a = 12.278(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 27.150(2) \text{ \AA}$  and  $c = 13.266(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.12(1)^\circ$  and  $Z = 4$ , with  $R = 6.2\%$  e  $R_w = 7.8\%$ . The visible spectra for both groups shows only d-d transitions with one band  $\lambda_1 \approx 400\text{-}480 \text{ nm}$  and other band  $\lambda_2 \approx 600 - 700 \text{ nm}$ . Complexes (1) and (5) had their spectra measured in water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), methanol (MeOH), acetonitrile (MeCN) and dimethyl-formamide (DMF), while complexes (2) to (4) and (6) to (7) were recorded in acetitrile (MeCN) and dimethyl-formamide (DMF). It was observed that mononuclear compounds interact with basic solvents. These solvent molecules occupy one or both axial positions. All the  $\epsilon$  values were inferior to  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Electronic paramagnetic resonance gave  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  values between 105 and 135  $\text{cm}^{-1}$  in good agreement with square planar coordination environments, except for (4)  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , that exhibits a tetrahedric behaviour. The binuclear compounds were EPR-active, denoting coupling absence between the two copper centers. Compound (5)  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  has shown ferromagnetic behaviour with  $J = +28 \text{ cm}^{-1}$ .

The electrochemical behaviour for complexes (1) to (7) was studied by using cyclic voltametry. Irreversible waves were observed as well as the reduction processes  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$  for the complexes (1) and (2) and  $\text{Cu}(\text{II})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})_2$  for the complexes (5) and (6). Negative potencial values are in good agreement with that found for oxygen-rich ligands.

## **1. Princípios Teóricos**

## 1.1. A Química Bioinorgânica Do Cobre\*

1. Características do Cobre.
  - 1.1. Propriedades gerais.
  - 1.2. Estados de Oxidação.
  - 1.3. Estereoquímica.
2. O Cobre em Sistemas Vivos.
  - 2.1. Sítios de Cobre encontrados.
  - 2.2. Proteínas Cupro-continentes.
    - 2.2.1. Principais Proteínas.
    - 2.2.2. Galactose Oxidase.
    - 2.2.3. Tirosinase.
    - 2.2.4. Dopamina β Hidroxilase.
  - 2.3. O Cobre em Mamíferos.
    - 2.3.1. Processos Metabólicos.
    - 2.3.2. Presença de Cobre no Sistema Nervoso Central.
    - 2.3.3. Estados patológicos induzidos por deficiência ou excesso de Cobre.

### 1) Características do Cobre

#### 1.1.) Propriedades gerais<sup>1\*\*</sup>.

O Cobre apresenta uma configuração eletrônica  $[Ar] 3d^{10}4s^1$  e na Tabela Periódica, compõe o grupo I B, em conjunto com a Prata ( $[Kr] 4d^{10}5s^1$ ) e o Ouro ( $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ ). A tabela que se segue, sumariza as propriedades do cobre.

Propriedade	Indicação
Símbolo	Cu
Abundância na Crosta	70 ppm
Número Atômico	29
Massa Atômica	63,546 u.m.a.
Ponto de Fusão	1083°C
Ponto de Ebulição	2595°C
Densidade	8,96g/mL
Raio Covalente	1,17Å
Estados de Oxidação	1+, 2+, 3+
1ª Energia de Ionização	745 kJ/mol
2ª Energia de Ionização	1959 kJ/mol
3ª Energia de Ionização	3551 kJ/mol
Caráter HSAB p/ Cu(I)	ácido mole <sup>2</sup>
Caráter HSAB p/ Cu(II)	ác. mole/médio
Caráter HSAB p/ Cu(III)	ác. médio/duro

Tabela 1: Propriedades do Cobre

Sendo um elemento-traço extremamente importante em meios biológicos, figura como centro ativo de uma grande quantidade de proteínas e enzimas.

1) Dados obtidos de : a) WEAST, R. (Ed.) : **CRC Handbook of Chemistry & Physics**; 64th Edition, CRC Press, USA, B-11, 1983 - 1984,; b) COTTON, F.; WILKINSON, G. : **Advanced Inorganic Chemistry**; 5th Edition, Wiley-USA, 1980, pp798 à 821, c/ 56 referências básicas.; c) DOUGLAS, B.; McDANIEL, D.; ALEXANDER, J.: **Concepts & models of Inorganic Chemistry**; 3rd Edition, Wiley-USA, 1993, p 725.  
2) PEARSON, R. G.: **J. Am. Chem. Soc.** 85, 3533, 1963.



### 1.2.) Estados de Oxidação.

Como mostrado acima, o Cobre pode apresentar três estados de oxidação. Na seqüência discute-se as peculiaridades de cada caso.

*Estado 1+* : Nesta forma o cobre apresenta configuração eletrônica  $[Ar] 3d^{10}$ , apresentando os orbitais *eg* e *t<sub>2g</sub>* completos. Portanto a grande maioria dos complexos é diamagnética. A ausência de transições *d-d* implica em compostos incolores.

*Estado 2+* : Nesta forma há a configuração  $[Ar] 3d^9$ , apresentando os orbitais *t<sub>2g</sub>* completos, enquanto os *eg* estão semi-preenchidos, sendo que seus compostos são coloridos e paramagnéticos. Este é o estado mais estável e importante do metal.

É de se esperar que complexos de Cu (II) apresentem uma pronunciada distorção Jahn-Teller<sup>3</sup>. O Sulfato de Cobre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) e outros sais hidratados são azuis. O íon hidratado  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  exibe uma forma octaédrica distorcida, com duas ligações longas e quatro ligações curtas. Essa distorção ocorre porque o orbital  $d_{z^2}$  abriga um único elétron ao passo que o orbital  $d_{x^2-y^2}$  abriga dois elétrons. Desta forma a aproximação ao longo do eixo *z*, seja *+z* ou *-z*, é dificultada em comparação à aproximação pelos eixos *+x*, *-x*, *+y* e *-y*<sup>4</sup>.

*Estado 3+* : Nesta forma há a configuração  $[Ar] 3d^8$ , os orbitais *t<sub>2g</sub>* estão completos e os orbitais *eg* encontram-se semi-preenchidos, sem emparelhamento e conseqüentemente sem efeito Jahn-Teller.

### 1.3.) Número de Coordenação.

De acordo com o estado de oxidação haverá uma estereoquímica preferencial. A seguir discute-se estas tendências<sup>5</sup>.

*Cobre 1+*: Por ser um ácido extremamente mole, a maioria dos seus complexos é formada com bases contendo enxofre, ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $RSH$ ,  $R_2S$ ,  $SCN^-$ ) ou com halogênios volumosos como o Iodo ( $I^-$ ). A coordenação tetraédrica prevalece sobre a Octaédrica e dificilmente haverá número de coordenação maior que 4. Existem poucos exemplos na literatura, em que o número de coordenação (NC) do íon Cu(I) seja igual a 1. Lingnau & Strähle<sup>6</sup> isolaram e determinaram a estrutura de complexos de 2,4,6 fenil fenila com cobre (I) e prata (I), onde ocorre este tipo de coordenação.

3) JAHN, H.; TELLER, E.: Stability of poliatomic molecules in degenerate electronic states I; Orbital degeneracy, **Proc. Royal Soc. A**, 161, 220, 1937.

4) LEE, J. D.: **Química Inorgânica** (trad. J. H. Maar), Ed. Edgar Blücher, Brasil, pp 374 à 382; 1980.

5) JAMESON, R. F.: Coordination chemistry of copper with regard to biological systems, **Metal Ions in Biological Systems**, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 12, 001, 1981.

6) LINGNAU, R.; STRÄHLE, J.: 2,4,6-PhC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>M (M = Cu, Ag). Monomeric Cu<sup>I</sup> - and Ag<sup>I</sup> - complexes with coordination number 1, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 27, 436, 1988.

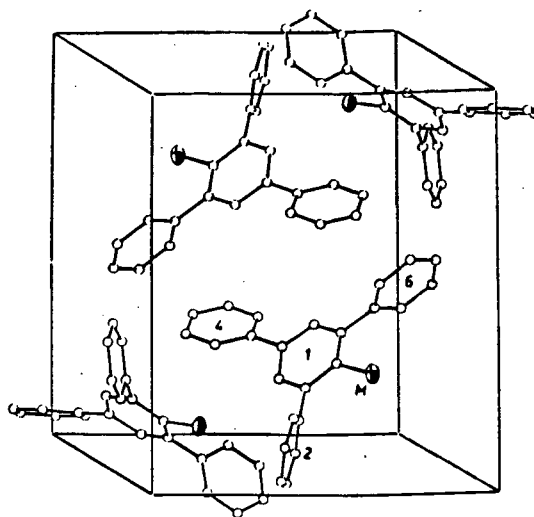


Figura 1: Exemplo de cobre monocoordenado.

NC 2 pode ser observado em íons lineares do tipo  $[X-Cu(I)-X]^-$  enquanto NC 3 já se faz consideravelmente mais comum, podendo ser exemplificado pelo íon dicianocuprato(I), que polimeriza-se formando cadeias helicoidais do tipo  $-CN-Cu(CN)-CN-Cu(CN)-CN-$ . NC 4 é indubitavelmente o mais comum. Alguns modelos de interesse biológico são conhecidos em que se apresentam NC 5<sup>7</sup>. Quando se enfoca interações que envolvem ligações  $\delta$  (metal - metal) em clusters, viabiliza-se NC's maiores.

Um fato interessante, pertinente ao Cobre(I), é que este exhibe uma "flexibilidade estrutural", possibilitando ao metal modificar sua geometria em função do ligante. Essa flexibilidade vem sendo amplamente explorada em síntese<sup>8,9</sup>. Catalisadores<sup>10</sup> e compostos aptos a mimetizar a topologia de moléculas como o DNA<sup>11,12,13</sup> utilizam esta flexibilidade que é, ao menos em parte, devida à formação de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  no mesmo íon de cobre, originando um ambiente assimétrico<sup>14</sup>.

**Cobre 2+:** Para o cátion bivalente, NC 2 é extremamente raro e NC 3 não foi ainda observado. NC 4 não é tão comum como poderia se esperar porque há a

7) ODANI, A.; YAMAUSHI, O.: Structure of an tyrosyl-histidine-copper complex involving axial bonding, *Inorg. Chem.*, 28, 624, 1989.

8) VOGLER, C.; HAUSEN, H.; KAIN, W.; KOHLMAN, S.; KRAMER, E.; RIEKER, J.: Copper(I)-assisted formation of an "organic" sandwich structure, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1659, 1989.

9) LIPSHUTZ, B.; BHANDARI, A.; LINDSLEY, C.; KEIL, R.; WOOD, M.: New synthetic methods based on organozirconium & organocopper chemistry, *Pure & Appl. Chem.* 66, 1493, 1994.

10) VAN KOTEN, G.: Asymmetric catalysis with chiral organocopper arenethiolates, *Pure & Appl. Chem.* 66, 1455, 1994.

11) BUCHECKER, C.; SAUVAGE, J. P.: A synthetic molecular trefoil knot, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 189, 1989.

12) LEHN, J. M.; RIGAULT, A.: Helicates, tetra & pentanuclear double helix complexes of Cu(I) & poly(bipyridine) strands, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 1095, 1988.

13) CHAMBROM, J.; BUCHECKER, C.; NIERENGARTEN, J.; SAUVAGE, J.: Transition metals as assembling & templating species, *Pure & Appl. Chem.*, 66, 1543, 1994.

14) NOBEL, D.; VAN KOTEN, G.; SPEK, A.: 2,4,6-Triisopropylphenilcopper, a new tetranuclear organocopper aggregate with unsymmetrically bridging  $\sigma$ - $\pi$  aril ligands, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 208, 1989.

possibilidade de que moléculas de solvente ocupem o orbital  $d_{z^2}$ . Coordenações que envolvem NC 5, são comuns, porém tendendo a um arranjo piramidal quadrado em detrimento daquele bipiramidal trigonal. Uma exceção é o íon pentaclorocuprato (II). Em conjunto com o complexo  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  como contraíon  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  apresenta transição de fase a aproximadamente 280K. Era aceito que acima desta temperatura, havia a conversão de uma bipirâmide trigonal achatada ( $C_{3v}$ ), para uma estrutura piramidal quadrada alongada ( $C_{4v}$ ). Recentemente Nikolov<sup>15</sup>, utilizando métodos semi-empíricos, tentou calcular a energia mínima para ambos estados fundamentais. Os resultados obtidos levam a aceitar que não há estado estacionário para a simetria  $C_{4v}$ , mas sim que esta pirâmide quadrada é um estado de transição entre duas estruturas bipiramidal trigonais.

Quando houver a disposição piramidal quadrada, o quinto ligante estará bastante afastado da sua base, impelindo o íon cobre a formar uma sexta ligação, seja metal-metal ou metal-ligante. Origina-se um ambiente octaédrico distorcido, o mais comum para NC 6.

Geometrias que envolvam NC's maiores que 6, não chegam a ser raras, todavia não são comuns. Chen e Mak<sup>16</sup> apresentaram três complexos contendo NC 8.

Observa-se desta forma que o Cobre(II) exibe uma formidável capacidade de adaptação de seus orbitais d. Isso permite que sua geometria seja moldada pelo ligante ou pelo ambiente. Outros metais como o íon paládio Pd(II) preservam sua identidade, em detrimento do ligante<sup>17</sup>.

*Cobre 3+*: Por bastante tempo, este íon foi pouco considerado. Supôs-se ser o cofator da Galactose Oxidase e sabe-se hoje<sup>18</sup> que esta espécie apresenta-se como importante intermediário em reações orgânicas e estabiliza-se em complexos peptídicos de interesse catalítico. A maioria dos complexos formados apresenta NC 4, com distribuição quadrado planar. NC 5 e 6 foram observados, sendo os últimos geralmente paramagnéticos.

## 2) O Cobre em Sistemas Vivos.

O papel desempenhado pelos íons cobre em organismos vivos é amplamente aceito. Além disso, dia a dia pesquisadores por todo mundo encontram novas funções e aplicações desde os meandros da célula na forma de proteínas até complexos que tem-se mostrado

15) ST. NIKOLOV, G. : Geometry of the pentachlorocuprate (II) Ion, *Inorg. Chem.*, 33,1144, 1994.

16) CHEN, X.; MAK, T.: Mixed-metal complexes containing unusual eight-coordinate  $[\text{Cu}(\text{carboxilato})_4]$  cores, *Inorg. Chem.*, 33, 2444, 1994.

17) GAZO, J., BERSUKER, I., GARAJ, J., KABESOVÁ, M., KOHOUT, J., LANGFERDEROVÁ, H., MELNIK, M., SERATOR, M.; VALLACH, F.: Plasticity of the coordination sphere of copper (II) complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 19, 253, 1976.

18) MARGERUM, D. W.; OWENS, G. D.: Coper (III) complexes and their reactions, *Metal Ions in Biological Systems*, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 12, 77, 1981.

eficientes no tratamento e prevenção de processos inflamatórios<sup>19</sup> e tumorais<sup>20</sup>. É reconhecida sua atuação como anti-ulcerante, anti-convulsante e anti-diabético<sup>21</sup>.

### 2.1.) Sítios de Cobre encontrados.

A nível analítico existem implicações técnicas oriundas de particularidades estruturais que fazem com que se classifique os sítios de cobre contidos em biomoléculas como sendo pertencentes a um de quatro tipos possíveis. Três desses são relacionados a íons Cu(II) (*I*, *II* e *III*) e um ao Cu(I) (*IV*).

O sítio do *tipo I*, pode ser caracterizado por uma banda em cerca de 610 nm ( $\epsilon = 3000$  a  $5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). A intensa coloração azul leva um grupo de pequenas proteínas a ser chamadas de proteínas azuis. A origem da banda está relacionada a ligações entre o metal e grupos -SH de cisteínas, bem como à assimetria do sítio. Os parâmetros de E.P.R. ( $1/3$  da constante hiperfina normal para complexos de cobre), bem como o comportamento eletroquímico (altos potenciais redox) também são pouco comuns.

O sítio do *tipo II* é geralmente citado como "normal". A absorvidade molar é baixa e os valores dos parâmetros de E.P.R. são condizentes com um ambiente de coordenação quadrado planar e os potenciais redox são variáveis.

O sítio do *tipo III* é considerado o mais interessante sendo caracterizado por uma ausência de resposta frente ao espectro de E.P.R. (*EPR silent*). Os sítios deste tipo são sempre formados por dois íons Cu(II) que se reduzem de modo concertado.

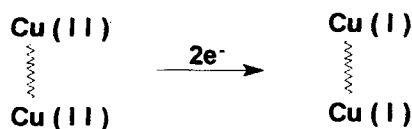


Figura 2: Modo de redução do sítio "tipo III".

Por fim o sítio do *tipo IV* contém cobre (I) e é conseqüentemente incolor (sistema  $d^{10}$ ) e *E.P.R. silent*. Comumente está associado a um ambiente de coordenação tetraédrico.

### 2.2.) Proteínas Cupro-continentes.

#### 2.2.1.) Principais proteínas.

⇒ Existe um grande número de proteínas e enzimas em que o cobre está envolvido direta ou indiretamente. Na tabela a seguir<sup>22</sup>, apresenta-se as principais características destas biomoléculas.

19) SORENSON, J. R.: The anti-inflammatory activities of copper complexes, **Metal Ions in Biological Systems**, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 14, 77, 1982.

20) PETERING, D. H.: Carcinostatic copper complexes, **Metal Ions in Biological Systems**, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 11, 434, 1980.

21) BURGESS, J.: Transition metals in diagnosis & therapy, **Transition Met. Chem.**, 18, 439, 1993.

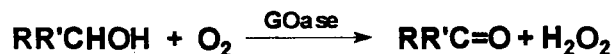
Átomos de Cobre	Proteína/Enzima	Massa Molecular	Função	Fonte Principal
1	Plantacianina (cusacianina)	8.000	transporte de elétrons. função desconhecida	<i>Spinacea oleracea</i> <i>Cucumis sativis</i>
1	Azurina	14.000	transporte de elétrons na cadeia respiratória de bactérias	<i>Bordetella pertussis</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>
1	Umecianina	14.600	transporte de elétrons	<i>Armoracia lapathifolia</i>
1	Rustecianina	16.500	ceptor de elétrons do Fe(II) a baixos valores de pH	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>
1	Estelocianina	16.800	transporte de elétrons	<i>Rhus vernicifera</i>
1	Azul do Arroz	23.000	transporte de elétrons	Farelo de Arroz
1	Azul da Mung	23.000	transporte de elétrons	Vagem "Mung"
1	<b>Galactose Oxidase</b>	75.000	oxidação de substratos orgânicos	<i>Dactylium dendroides</i>
1	Diamino Oxidase	96.000	oxidação de substratos orgânicos	rim de suínos
1	Monoamino Oxidase	170.000	oxidação de substratos orgânicos	plasma bovino
2	Plastocianina	21.000	transporte de elétrons	Espinafre
2	Superóxido Dismutase I	30.000	dismutação de O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cérebro e fígado de Mamíferos
2	Citocromo-c Oxidase	dependente da coenzima	oxidação do citocromo c	Mitocôndria
2	<b>Dopamina-β Hidroxilase</b>	290.000	monooxigenação	Tecidos de mamíferos, <b>Cérebro.</b>
2	Hemocianina	7 - 8 x 10 <sup>6</sup>	transporte de O <sub>2</sub>	Moluscos e artrópodes
4 2 p/ sub unidade	<b>Tirosinase</b>	119.000	monooxigenação e oxidação de substratos	Tecidos de mamíferos, <b>Cérebro.</b>
4 - 6	Lacase	120.000 - 140.000	oxidação de subst. orgânicos	<i>Rhus vernicifera</i>
8	Ceruloplasmina	140.000	oxidação de Fe <sup>2+</sup>	Plasma humano

Tabela 2: Principais proteínas e enzimas de cobre.

Na seqüência aborda-se as principais características das biomoléculas de interesse para este trabalho.

### 2.2.2.) Galactose Oxidase (GOase).

A GOase é uma enzima extra celular secretada pelo fungo *Dactylium Dendroides*. Atua promovendo a oxidação estereoespecífica de um grande número de álcoois primários, transformando-os em seus correspondentes aldeídos <sup>23</sup>.

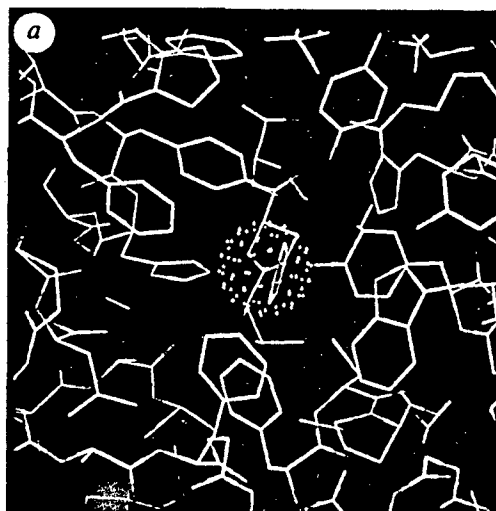


Esquema 1: Reação catalisada pela GOase.

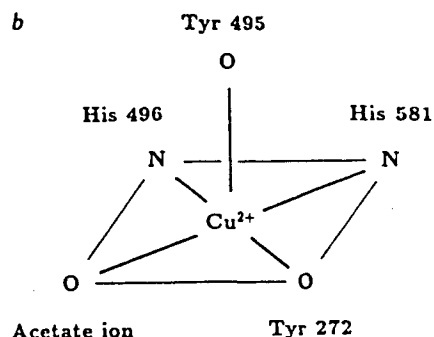
22) OCHIAI, E. I., Proteínas y Enzimas de Cobre, em *Química Bioinorgânica*, Ed. Reverté, 1985.

23) KAIM, W.; SCHWEDERSKY, B.: *Bioinorganic chemistry*, Wiley & sons, NY, 1994.

A proteína é monomérica e possui uma massa molecular de 68 kDa, sendo que seu sítio ativo apresenta apenas um centro de cobre não azul i.e. tipo II, essencial para catalisar a transferência de dois elétrons na citada oxidação. Recentemente Ito *et all* <sup>24</sup> determinaram a estrutura da GOase via difratometria de raios X. O sítio está disposto em um arranjo piramidal quadrado, em que o centro metálico está coordenado a duas histidinas, duas tirosinas e a um íon acetato. As figuras que se seguem exibem este sítio, rico em cadeias laterais aromáticas e o desenho esquemático deste sítio.



(a)



(b)

Figura 3: (a) Sítio ativo da GOase. (b) Esquema da coordenação do cobre na GOase.

O espectro eletrônico para GOase exibiu as bandas que seguem:

Bandas (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	Atribuição
315	1370	CT Cu $\rightarrow$ tyr
444	1155	CT hys $\rightarrow$ Cu
630	1015	d-d
775	905	d-d

Tabela 3: Espectro eletrônico para a enzima GOase.

O espectro de ressonância paramagnética de elétron, indica  $g_{||} = 2,28$ ,  $g_{\perp} = 2,04$  e  $A_{||} (\times 10^{-4}) 185 cm^{-1}$ .

Foi aceita a formação de um par Cu(III) - Cu(I), porém pesquisas recentes favorecem a existência de um segundo sítio ativo, que envolva a presença da co-enzima pirroloquinolina quinona (PQQ), ou de um radical tirosina <sup>25</sup>.

24) ITO, N., PHILLIPS, S., STEVENS, C., OGEL, Z., MACPHERSON, M., KEEN, J., YADAV, K.; KNOWES, P.: Novel tyrosine bond in 1,7 Å structure of GOase, *Nature*, 350, 87, 1991.

25) DUINE, J.: Quinoproteins, *Eur. J. Biochem.*, 200, 271, 1991.

### 2.2.3.) Tirosinase (TYRase).

Sendo amplamente difundida em plantas, insetos e em diversos tecidos de vertebrados <sup>26</sup>, esta enzima atua como catecolase (oxidação bieletrônica de catecóis para o-quinona) ou como creolase (hidroxilação de fenóis para catecóis).

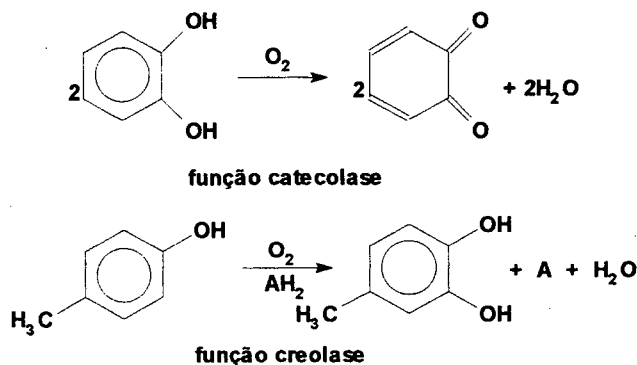


Figura 4: Funções da Tirosinase.

Esta enzima é responsável pela síntese total ou parcial de importantes biomoléculas tais quais a melanina (responsável pela pigmentação da pele) e neurotransmissores, como a norepinefrina, partindo do AA tirosina.

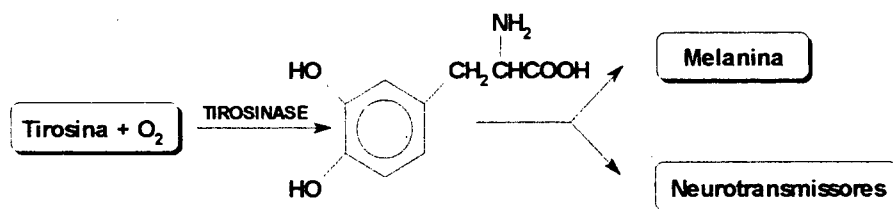


Figura 5: Produtos catalisados pela tirosinase.

O mecanismo de ação aceito para esta enzima<sup>23</sup> é visto na seqüência.

26) LERCH, K.: Copper monooxygenases, *Metal Ions in Biological Systems*, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 13, 143, 1981.

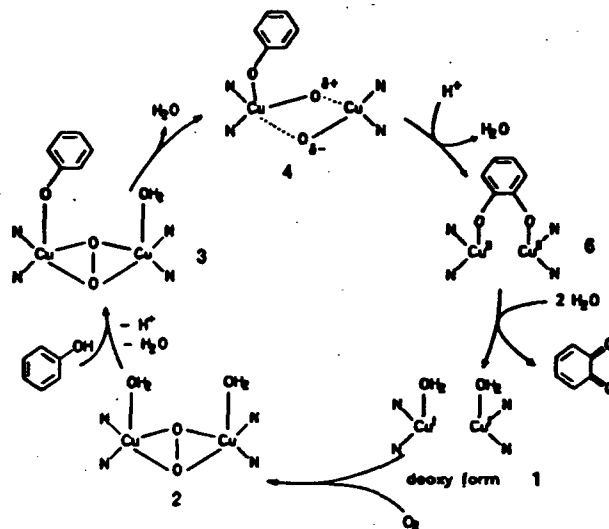


Figura 6: Mecanismo proposto para a enzima TYRase (ref. 23).

As propriedades químicas desta enzima são próximas àquelas da Hemocianina (Hc), responsável pelo transporte de oxigênio em gastrópodos, cefalópodos e artrópodos (e.g. caracóis, polvos, lagostas, respectivamente). Ambas contêm dois átomos de cobre por sub-unidade. Quando bivalente este centro está fortemente acoplado de forma diamagnética. A espécie reduzida oxi-TYRase se coordena ao oxigênio produzindo o complexo  $[Cu(II)-O_2^{2-}-Cu(II)]$ , ou peróxido ligado a um centro binuclear. A forma met-TYRase possui um centro  $[Cu(II)-N_3-Cu(II)]$ <sup>27</sup>. O espectro da TYRase é resumido na tabela abaixo:

Forma	Transição d-d (nm)	Transferência de carga (nm)
oxi-TYRase	732	590 ; 345
met-TYRase	690	360 ; 420
half-met-TYRase	631	803

Tabela 4: Espectro eletrônico para a enzima TYRase.

O espectro de ressonância paramagnética de elétron, indica  $g_{||} = 2,32$ ,  $g_{\perp} = 2,06$  e  $A_{||} (\times 10^{-4}) 155 \text{ cm}^{-1}$ . Há todavia indícios substanciais de que a TYRase possua seus centros de cobre CuA e CuB, coordenados de forma diferenciada, sendo que apenas CuB seria idêntico em ambas enzimas. Trabalhos de biomodelagem empregando ligantes assimétricos tem aparecido, buscando elucidar este detalhe<sup>28</sup>.

O envolvimento desta enzima com a síntese de neurotransmissores será discutido abaixo com a enzima Dopamina  $\beta$  Hidroxilase.

27) LEVER, A. B. P.: *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, p 690, 1984.

28) LUBBEN, M.; HAGE, R.; MEETSMA, A.; BYMA, K.; FERINGA, B.: Modeling binuclear copper sites of biological relevance, *Inorg. Chem.*, 34, 2217, 1995.



### 2.2.4.) Dopamina β Hidroxilase (DβHase).

→ A principal reação desta enzima, envolve a produção dos neurotransmissores norepinefrina e epinefrina (adrenalina).

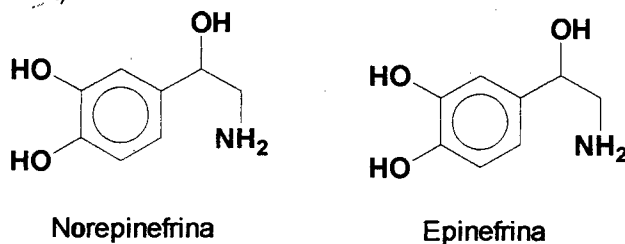
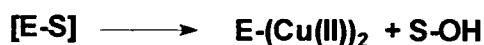
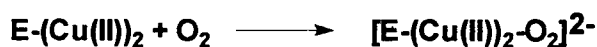


Figura 7 : Neurotransmissores catalisados pela DβHase .

A enzima pura tem massa de ~290.000 e dois centros de cobre, sendo que há indícios de que sejam independentes entre si, descaracterizando assim um sítio ativo do "tipo 3". Pode ser inibida por diversos quelantes, que atuam sobre o íon cobre(II), reduzindo-o para a forma Cu(I). A reação posterior desta espécie com oxigênio molecular gera uma espécie superóxido do tipo  $\text{CuO}_2^+$ . Friedman & Kaufmann <sup>29</sup> propuseram o seguinte mecanismo para a atuação da enzima:



Esquema 2: Mecanismo de Kaufmann para a D βHase (ref. 29).

O espectro E.P.R., indica  $g_{\parallel} = 2,27$ ,  $g_{\perp} = 2,04$  e  $A_{\parallel} (\times 10^{-4}) 190 \text{ cm}^{-1}$ . Assim como a tirosinase, esta enzima tem especial interesse neste trabalho.

## 2.3.) O Cobre em Mamíferos.

### 2.3.1) Processos Metabólicos.

Este tópico estará baseado em trabalhos prévios de Aspin e Sass-Kortsak <sup>30,31</sup>.

Entende-se como metabólicos os processos que envolvem a *ingestão* e a *absorção* de fontes que contenham cobre, o *transporte* e o *armazenamento* deste em suas diversas combinações com substratos moleculares e a *excreção* das quantidades residuais não aproveitáveis do mesmo, sendo estes processos aptos a suprir a necessidade do metal em outras funções no organismo.

29) FRIEDMAN S.; KAUFMAN S.: 3,4 dihydroxyphenylethylamine β-Hydroxylase, *J. Biol. Chem.*, 240, 4763, 1965.

30) ASPIN N.; SASS-KORTSAK A.: Copper, *Disorders of Mineral Metabolism*, eds. F. Bronner & J. Coburn, Academic Press, NY, 01, 59, 1981.

31) SASS-KORTSAK, A.: Copper metabolism, *Adv. Clin. Chem.*, 1 08, 01, 1965.

Sabe-se que existem diversos metais como manganês, ferro, cobalto, níquel, zinco e molibdênio, descritos como *elementos-traço*, que desempenham um importante papel na manutenção da vida. O cobre também é considerado *traço*, sendo isto aceito desde quase setenta anos <sup>32</sup>. Praticamente todo cobre disponível no organismo está ligado a aminoácidos, proteínas e enzimas, sendo a forma iônica nociva dada a capacidade de coordenação do metal. Assim que é absorvido, o cobre liga-se principalmente à albumina e a aminoácidos. O cobre é incorporado pela ingestão de alimentos, e é absorvido por todo o trato digestivo, principalmente no estômago e intestino delgado. Isto ocorre porque em pH's baixos a solubilização de íons cobre(II) é facilitada. A medida que atinge-se os intestinos, valores maiores de pH surgem, diminuindo assim a solubilidade e a absorvidade destes íons.

Vê-se a seguir as concentrações do metal nas diversas regiões do trato digestivo.

Regiões do Trato Digestivo	Concentrações (ppm)	Comentário
Esôfago	3-185	porção inicial do Trato Digestivo
Estômago	90-285	porção entre o esôfago e o duodeno
Ceco	100-200	primeira porção do intestino grosso
Cólon	8-530	segmento entre o intestino delgado e o reto
Duodeno	100-300	porção inicial do intestino delgado
Jejuno	120-250	porção do intestino que se segue ao duodeno
Íleo	4-280	porção terminal do intestino delgado
Reto	100	porção terminal do Trato Digestivo

Tabela 5: Distribuição de cobre no trato digestivo.

Outros fatores estão envolvidos, na absorção do metal, a saber, (a) a origem do cobre alimentar <sup>33</sup>, i.e. se o cobre presente no alimento estiver coordenado a substratos orgânicos facilmente digeríveis ou a ânions inorgânicos e (b) a qualidade do alimento<sup>34</sup>, que irá determinar o tempo de permanência no estômago e conseqüentemente o local de absorção. Alimentos leves permanecem pouco tempo no estômago favorecendo a absorção intestinal. A presença de outros metais também diminui o processo de absorção.

O transporte do cobre é feito primeiramente pelo sangue. De 90 a 95 % do conteúdo de cobre no plasma sanguíneo está coordenado à ceruloplasmina. Dos 5 a 10 % restantes, de 98 a 99 % está coordenado à albumina e apenas 1 ou 2 % a aminoácidos <sup>35</sup>. Sabe-se que a ligação Cu-ceruloplasmina é bastante efetiva, enquanto que a ligação Cu-albumina é lábil. Ao conteúdo de cobre do primeiro complexo chama-se "*indirect-reacting*

32) HART, E.; STEENBOCK, H.; WADDELL, J.; ELVEHJEM, C.: Copper as supplement to iron, *J. Biol. Chem.*, 77, 797, 1928.

33) KIRCHGESSNER, M.; GRASSMAN, E.: The dynamics of Copper absorption, *Trace Element Metabolism in Animals*, ed. C. Mills Livingstone, 01, 227, 1970.

34) CAMPBELL, D.; MITCHEL, E.: Absorption of <sup>64</sup>Cu, <sup>65</sup>Zn, <sup>99</sup>Mo & <sup>59</sup>Fe from segments of gastrointestinal tract, *J. Nutr.*, 86, 120, 1965.

35) CARTWRIGHT, G.; WINTROBE, M.: Copper metabolism in normal subjects, *Am. J. Clin. Nutr.*, 14, 244, 1964.

copper" e ao do segundo, de "direct-reacting copper" a fonte primária de cobre em todo organismo. Estudos isotópicos evidenciaram que a  $^{64}\text{Cu}$ -albumina tem um tempo de meia vida da ordem de 10 minutos no plasma<sup>36</sup>, difundindo-se por todos os tecidos e órgãos e concentrando-se no fígado em poucas horas na forma de complexos tipo Cu-aminoácido.

Estes complexos Cu-aminoácido serão essenciais para a transferência do metal para os tecidos e para a sua concentração no fígado, pois atravessam a membrana celular cedendo o metal para uma proteína especializada chamada metalotioneína, rica em cisteína (conseqüentemente enxofre) e com ausência de aminoácidos aromáticos, com baixo peso molecular e alto poder de captura de metais moles <sup>37,38</sup>. Fisiologicamente, esta proteína exerce as funções de transporte intracelular de metais, estoque e desintoxicação.

O cobre bem como outros *elementos-traço*, está distribuído por diversos órgãos do corpo. A tabela que se segue exemplifica isso.

Órgão	Concentração (ppm)
Cérebro	340-460
Coração	240-410
Esôfago	3-185
Fígado	374
Língua	1,2-4,6
Músculos	0,7-3,9
Ovário	1-230
Pâncreas	90-260
Pulmões	336
Rins	353
Útero	1,2-110
Vesícula Biliar	750

Tabela 6: Concentração de cobre nos órgãos.

Via de regra, ingere-se mais cobre do que o organismo consome. O excedente é eliminado utilizando os fluidos do corpo, particularmente a bÍlis.

Órgãos como o fígado e os rins também são tipicamente reportados como órgãos de estoque, todavia, o coração (240-410 ppm) e o cérebro (340-460ppm) apresentam alto nível de cobre. As implicações da presença deste metal no Sistema Nervoso Central, bem como suas funções e propriedades serão discutidas a seguir.

### 2.3.2.) Presença de Cobre no Sistema Nervoso Central.

O sistema nervoso apresenta uma bioquímica regional e especializada <sup>39,40,41</sup>. Enquanto outros órgãos apresentam o mesmo padrão bioquímico em toda sua extensão, no

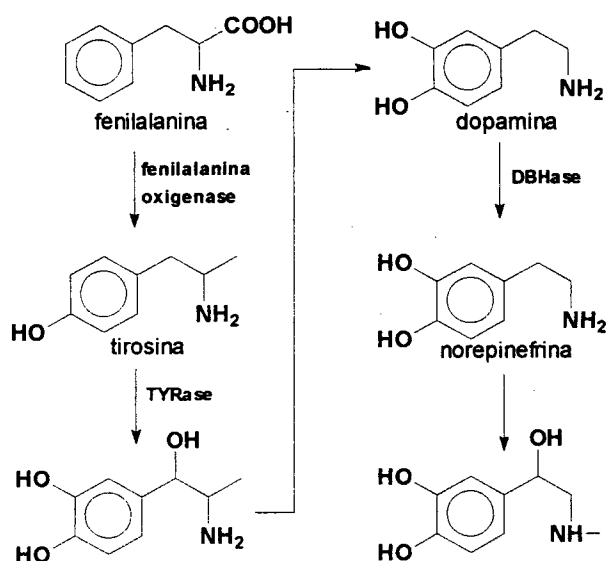
36) MARCEAU, N.; ASPIN, N.; SASS-KORTSAK, A.: Absorption of  $^{64}\text{Cu}$  from the gastro-intestinal tract, **Am. J. Physiol.**, 218, 377, 1970.

37) KÄGI, J.; HIMMELHOCH, S.; WHANGER, P.; BETHUNE, J.; VALLEE, B.: Equine hepatic & renal metallothioneins, **J. Biol. Chem.**, 249, 3537, 1974.

38) KOJIMA, Y.; KÄGI, J.: Metallothioneins, **Trends. Biochem. Sci.**, 03, 89, 1978.

39) ROBERTS E.; MATHYSSE, S.: Neurochemistry; at the crossroads of neurobiology, **Ann. Rev. Biochem.**, 39, 777, 1970.

sistema nervoso central há uma diversidade de acordo com as várias regiões existentes 42,43. A nível molecular existem concentrações de ácidos como o  $\gamma$ -amino butírico e de cistatotionina e fosfoetanolamina que indicam funções fisiológicas específicas, incluindo a transmissão sináptica. 44. Neste contexto, o cobre é em *elemento-traço* importante, desempenhando funções específicas. A figura abaixo<sup>45</sup> sumariza a participação de enzimas de cobre na síntese de determinados neurotransmissores;



Esquema 3: Participação de enzimas de cobre na síntese de neurotransmissores.

O conteúdo do metal, foi medido em cérebros de ratos 46 e de humanos 47, porém diferentes padrões foram utilizados dificultando comparações 48. Abaixo sumariza-se alguns resultados referentes à humanos.

substância branca	nº de cérebros	variação
lóbulo frontal	07	10,0 - 16,3
lóbulo occipital	04	10,4 - 13,2
lóbulo parietal	06	7,4 - 14,4
lóbulo temporal	04	12,4 - 16,3
corpo caloso	05	5,9 - 17,1
cerebelo	07	5,6 - 18,4

Tabela 7: Concentração de cobre na substância branca.

40) ROBERTS, E.; BAXTER, C.: Neurochemistry, *Ann. Rev. Biochem.*, 32, 513, 1963.

41) THOMPSON, R.; WEBSTER, G.: Neurochemistry, *Ann. Rev. Biochem.*, 29, 365, 1960.

42) FRIED, R.: Introduction to neurochemistry, *J. Chem. Ed.*, 45, 322, 1968.

43) MOORE, W.; MAHLER, H.: Introduction to molecular psychology, *J. Chem. Ed.*, 42, 49, 1965.

44) PERRY, T.; BERRY, K.; HANSEN, S.; DIAMOND, S.; MOK, C.: Regional distribution of amino acids in human brain, *J. Neurochem.*, 18, 513, 1971.

45) KAIM, W.; SCHWEDERSKY, B.: *Opus cit.*, p. 199.

46) SAITO, T.; ITOH, T.; SATOH, H.; SAITO, K.: Copper & zinc distribution in eight regions of rat brain, *J. Trace El. Exp. Med.*, 01, 33, 1988.

47) WARREN, P.; EARL, C.; THOMPSON, R.: The distribution of copper in human brain, *Brain*, 83, 709, 1960.

48) Saito et al expressaram o valor em  $\mu\text{gCu/g}$  em base úmida enquanto Warren et al o fizeram em  $\mu\text{gCu/g}$  em base seca. Além disso utilizaram ácidos diferentes para "abrir" as amostras.

substância cinza	nº de cérebros	variação
córtex frontal	07	19,6 - 32,6
córtex occipital	06	13,2 - 28,3
córtex parietal	05	21,7 - 50,3
córtex temporal	05	23,0 - 30,8
putamen	06	23,3 - 43,2
tálamo	07	13,3 - 18,8
córtex cerebelar	08	27,4 - 3,9

Tabela 8: Concentração de cobre na substância cinza.

O cobre apresenta-se principalmente na forma de proteínas e enzimas. Algumas são bem estudadas como as cerebrocupreínas<sup>49,50</sup> (SOD cerebral, a primeira proteína isolada), a D $\beta$ Hase, as amino-oxidasês e a TYRase, enquanto outras são bem menos conhecidas como uricase e ácido  $\delta$ -aminolevulínico desidrase<sup>51</sup>, além disso aceita-se que processos de captura e liberação de neurotransmissores, quando da transformação do impulso elétrico em químico nas sinápses, estão interligados com mecanismos de formação/quebra de complexos de ferro e cobre, além de outros metais bivalentes<sup>52</sup>. Outros estudos propõem que o íon Cu(II) seja responsável pela atividade biológica de certos neuropeptídeos, viabilizando a sustentação da conformação correta via coordenação com os aminoácidos prolina e/ou tirosina em posições terminais<sup>53,54</sup> e pela liberação do LHRH presente em neurônios do hipotálamo, um dos hormônios responsáveis pela geração do desejo sexual, mediante oxidação de seus grupos tiois<sup>55</sup>.

### 2.3.3.) Estados patológicos induzidos por deficiência ou excesso de Cobre.

Tanto a deficiência como o excesso de cobre no organismo conduzem a estados patológicos bem caracterizados<sup>56</sup>. Ao estado deficiente de cobre chama-se Hipocupremia, ao passo que ao excesso do metal chama-se Hiperocupremia. Na seqüência comenta-se brevemente ambas as situações.

49) PORTER, H.; FOLCH, J.: Cerebrocuprein I. A copper-containing protein isolated from the brain, **J. Neurochem.**, 01, 260, 1957.

50) PORTER, H.; AINSWORTH, S.: The isolation of the copper-containing protein cerebrocuprein I from normal human brain, **J. Neurochem.**, 05, 91, 1959.

51) NALBADYAN, R.: Copper in the brain, **Neurochem. Res.**, 08, 1211, 1983.

52) RAJAN, K.; COLBURN, R.; DAVIS, J.: Metal chelates in the storage & transport of neurotransmitters, **Metal Ions in Biological Systems**, ed. H. Sigel, Marcel Dekker, 06, 291, 1976.

53) PETTIT, L.; FORMICKA-KOZLOVWSKA, G.: A suggested role for copper in the biological activity of neuropeptides, **Neurosci. Let.**, 50, 53, 1984.

54) KOSLOWSKI, H.; FORMICKA-KOZLOVWSKA, G.; PETTIT, L.; STEEL, I.: Can copper II ions activate small peptide molecules, **Frontier of Bioinorganic Chemistry**, ed. A. Xavier, VCH, 668, 1986.

55) RICE, G.; BARNEA, A.: A possible role for copper-mediated oxidation of thiols in the regulation of the release of LHRH from isolated Hypotalamic Granules, **J. Neurochem.**, 41, 1672, 1983.

56) para detalhes neste tópico sugere-se N. Aspin & A. Sass-Kortsak: Copper, em **Disorders of Mineral Metabolism**, eds. F. Bronner & J. Coburn, Academic Press, 01, 59, 1981.

**Hipocupremia:** A deficiência do metal pode ter origem em baixos conteúdos alimentares ingeridos, má absorção deste conteúdo ou desajustes na produção/atuação da ceruloplasmina. Mesmo sendo uma disfunção rara os efeitos desta falta são marcantes e manifestam-se na forma de anemias, leucopenias<sup>57</sup>, desmineralização de ossos e baixos níveis de cobre sérico. Talvez, a doença que mais caracterize a deficiência de cobre seja o Mal de Menkes, descrito em 1962<sup>58,59</sup> como uma patologia neuro-degenerativa ligada a estados de hipoceruloplasminemia (baixa concentração de ceruloplasmina) que ocorre em um de cada 35.000 pessoas, apresentando atraso de crescimento, retardo psicomotor, hipotermia e convulsões, culminando com morte súbita entre o primeiro e o terceiro ano de vida. Foram utilizadas formas de tratamento via oral e parenteral (subcutânea ou intravenosa), todavia apenas métodos *in útero* tem se mostrado aptos a controlar a doença.

**Hipercupremia:** O excesso de cobre no organismo pode ser devido a um acréscimo da ingestão, absorção, da produção de ceruloplasmina ou uma diminuição da excreção do 'cobre biliar'. Ao contrário da hipocupremia, a hipercupremia é uma disfunção bem mais freqüente, apresentando como sintomas típicos irritações das mucosas, ulceração intestinal, diarreia, náusea, vômito, hemoglobinúria (sangue na urina) e podendo ser relacionada com uma série de doenças como pelagra, psoríasis e outras dermatites em que o nível de ceruloplasmina é normal, porém o nível de cobre plásmico é aumentado<sup>60</sup>, além de sua principal manifestação como Mal de Wilson ou Degeneração Hepatolenticular é conhecido desde 1912, quando foi descrito por S. Kinnear Wilson<sup>61</sup>. É caracterizado por a) degeneração neurológica, b) cirrose e c) depósito de cobre na forma de anéis esverdeados, ditos de Kaiser-Fleischer, na córnea dos pacientes, geralmente menores de vinte anos. A degeneração citada pode ser monitorada pela presença de distonia (contração involuntária dos músculos), rigidez, falta de coordenação motora ou pseudoesclerose e tremores. Crianças são menos passíveis de tratamento. Observa-se que a capacidade intelectual dos portadores do Mal de Wilson é considerada normal. A doença é fatal se não tratada devidamente. Agentes quelantes tem sido utilizados neste tratamento. O primeiro ligante utilizado neste sentido foi o 2,3 dimercaptopropanol (BAL)<sup>62</sup>, com boas características de quelante porém muito tóxico. Na década de 60, obteve-se o PEN, Penicilamina (β,β - dimetil cisteína)<sup>63</sup>, que veio a se tornar uma das melhores opções de tratamento. Quando o PEN torna-se inefetivo utiliza-se como alternativa a trietilenotetramina.

Com esta revisão, procurou-se introduzir os principais tópicos referentes à bioquímica do cobre. Ressaltou-se três enzimas que servirão de base para a discussão dos modelos que foram sintetizados e caracterizados nesta dissertação.

---

57) A leucopenia é uma diminuição do número de neutrófilos (leucócito polinuclear) no sangue com conseqüente enfraquecimento do sistema imunológico.

58) MENKES, J.; ALTER, M.; STEIGLEDER, G.; WEAKLEY, D.; SUNG, J.: A sex-linked recessive disorder with retardation of growth, peculiar hair and focal cerebral and cerebellar degeneration, **Pediatrics**, 29, 764, 1962.

59) DANKS, D.: Copper transport & utilization in Menke's syndrome, **Inorg. Perspect. Biol. Med.**, 01, 73, 1977.

60) KEKKI, M.; KOSELKO, P.; LASSUS, A.: Serum ceruloplasmin bound copper & non-ceruloplasmin bound copper in psoriasis, **J. Invest. Dermatol.**, 47, 159, 1966.

61) WILSON, S. A. K.: Progressive lenticular degeneration: a familial nervous disease associated with cirrhosis of the liver, **Brain**, 34, 295, 1912.

62) BAL significa British anti-Lewisite e foi desenvolvido para uso contra gases contendo arsênio em guerras químicas, como o Lewisite.

63) WALSH, J. M.: Penicillamine, a new oral therapy for Wilson's disease, **Am. J. Med.**, 21, 487, 1965.

## **2. Objetivos**

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais:

(I) Síntese e caracterização de compostos de coordenação mononucleares de cobre como modelos para a enzima Galactose Oxidase.

(II) Síntese e caracterização de compostos de coordenação binucleares de cobre como modelos para as enzimas Tirosinase e Dopamina  $\beta$  Hidroxilase.

### 2.2. Objetivos Específicos:

*nota* (I) Síntese de complexos mononucleares de cobre com o ligante 2-hidroxibenzil-2-metilpiridil amina, HBPA.

*nota* (II) Síntese de complexos binucleares de cobre com o ligante 2,6-bis[(2- hidróxi benzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metilfenol), H<sub>3</sub>BBPMP.

(III) Caracterização destes complexos por meio de suas análises elementares e espectroscopias vibracionais.

(IV) Estudo do comportamento destes complexos por meio de espectroscopia visível em diferentes solventes, espectroscopia de ressonância paramagnética de elétron, eletroquímica e magnetoquímica (quando pertinente).

(V) Determinação das estruturas via difratometria de raios X, para os complexos que gerarem cristais adequados.

(VI) Comparação das propriedades dos análogos sintéticos com as das enzimas citadas.



### **3. Secção Experimental**

### 3.1. Materiais\*.

#### 3.1.1. Solventes:

Acetato de etila (GQ), acetona (GQ), acetonitrila (N;M), clorofórmio (GQ,N), diclorometano (GQ,N), dimetilformamida (N,M), etanol (GQ), éter etílico (V), isopropanol (GQ), ligroína (GQ), metanol (GQ,M), tetrahidrofurano (N).

#### 3.1.2. Reagentes orgânicos:

*p*-Cresol (A), cloreto de tionila (M), 2-amino metil-piridina (A), aldeído salicílico (A), piridina (M), trietil amina (V).

#### 3.1.3. Reagentes inorgânicos:

Acetato de cobre(II) (S), azida de sódio (CE), borohidreto de sódio (V), cloreto de sódio comercial, hidróxido de sódio (V), nitrato de cobre(II) (S), perclorato de cobre(II) (S), sulfato de magnésio (S), sulfato de cobre(II) (S). Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem prévia purificação, salvo indicação contrária. A acetonitrila foi seca com peneiras moleculares antes do uso em estudos eletroquímicos.

### 3.2. Análises Elementares.

As análises elementares foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer 2400 .

### 3.3. Espectroscopia Vibracional.

Sendo uma técnica básica e visando caracterizar vibrações moleculares, estiramentos e deformações típicos de grupamentos químicos, obtém-se as primeiras informações em relação aos complexos, tais como a presença ou não de grupos coordenados, presença de contraíons em geral e de pontes em complexos bimetálicos<sup>64</sup>.

Os espectros Infravermelhos, variando entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um equipamento Perkin Elmer 781.

---

\* A= Aldrich; CE= Carlo Erba; GQ= Grupo Química; M= Merck; N= Nuclear; S= *via* Sardi; V= Vetec.

<sup>64</sup> Os espectros Infravermelhos estão dispostos na secção de caracterizações iniciais para facilitar a visualização. Este tópico discute e aprofunda comentários já esboçados anteriormente.

### 3.4. Síntese de Precursores e Ligantes.

#### 3.4.1. Síntese do núcleo 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol, BCP.

O Núcleo utilizado no ligante foi 2,6-Bis(Clorometil)-4-metilfenol, abreviado para BCP (phenol). O produto foi obtido segundo modificações propostas pelo Prof. Dr. Marcos A. de Brito<sup>65</sup>, àquela constante na literatura<sup>66</sup>.

A aproximadamente zero grau, adiciona-se em um balão contendo p-Cresol (21,6g : 0,2 moles) uma solução aquosa de NaOH 5M, sob agitação constante. Após 1 hora, a solução inicial exhibe uma coloração dourada. Adiciona-se formaldeído<sup>67</sup> (43,2g : 0,4 moles) a esta solução e deixa-se reagir por duas horas. Após corrigir o pH da solução amarela resultante para a neutralidade<sup>68</sup>, esta é deixada em repouso por 48 horas e então colocada sob agitação/exaustão em um becker na capela, até que se forme progressivamente um precipitado branco que é filtrado. A solução mãe é conservada em geladeira, cedendo mais 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol. Ponto de fusão = 128-129°C. Rendimento = 18,7g (~70%) com base no reagente limitante p-cresol.

Abaixo observa-se a equação que descreve a reação.

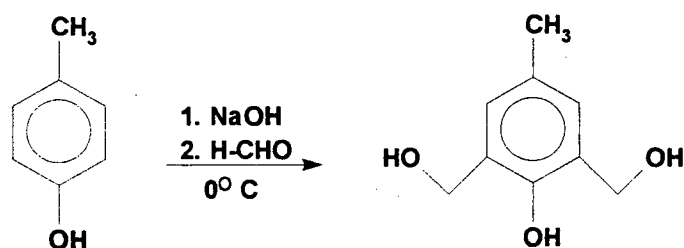


Figura 8: Obtenção do diálcool para o núcleo BCP.

Adiciona-se lentamente o produto 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (15,0g : 0,12 moles) a uma solução de Cloreto de Tionila (38,4g : 23,5mL : 0,32 moles) em Diclorometano seco (120 mL). Após a adição o sistema é deixado reagir sob agitação/exaustão até a secura. Sob esta forma o produto será utilizado nas etapas subsequentes. Ponto de fusão 79-82°C. A purificação do produto é feita pela dissolução em diclorometano, lavagem com *salmoura* e secagem com  $\text{MgCl}_2$ . A solução isenta de água é evaporada até a secura. Ponto de fusão 85-86°C, rendimento 16,2g (~86%).

Na seqüência observa-se a equação que descreve a reação.

65) de BRITO, M. A.: Comunicação pessoal.

66) BOROVIK, A.; PAPAETHYMIU, V.; TAYLOR, L.; ANDERSON, O.; QUE JR., L.: Models for Iron-Oxo Proteins, *J. Am. Chem. Soc.*, *111*, 6183, 1989.

67) Pode-se utilizar também uma solução aquosa de formaldeído a 37%.

68) A pH's básicos, há a formação do sal de sódio correspondente. Isto pode ser facilmente determinado pela leitura do ponto de fusão (> 280°C).

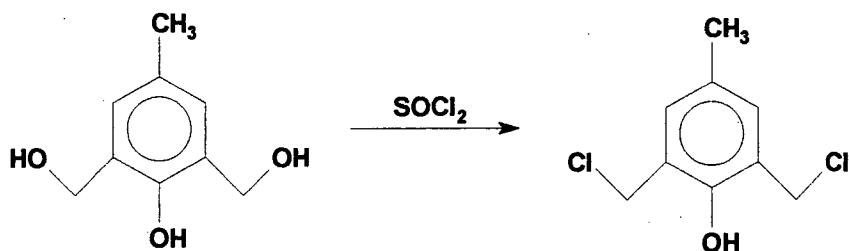


Figura 9: Obtenção do dicloreto para o núcleo BCP.

### 3.4.2. Síntese do ligante 2-hidroxybenzil-2-metilpiridil amina, HBPA.

A síntese da amina assimétrica 2-hidroxybenzil-2-metilpiridil amina, HBPA, seguiu a rota proposta por M. A. de Brito <sup>69,70</sup>, com pequenas adaptações.

A temperatura ambiente e sob agitação constante, em um balão com 30mL de metanol dissolve-se 2-aminometil piridina (15,70g : 15mL : 0,15 moles) e aldeído salicílico (18,60g : 16mL : 0,15 moles). Após homogeneização deixa-se a reação ocorrer por mais 30 minutos, garantindo assim a formação da base de Schiff equivalente. Sob banho de gelo, adiciona-se lentamente (~30 minutos) Borohidreto de Sódio (2,0g : ~0,06moles). A reação é deixada acontecer por mais 30 minutos, quando o produto exibe uma coloração amarelo/laranja.

Abaixo vê-se a equação que descreve a reação:

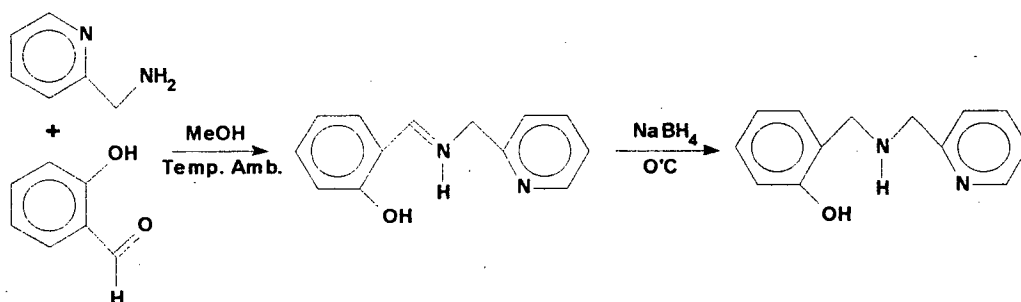


Figura 10: Síntese do ligante HBPA.

A seguir concentra-se o produto em um evaporador rotatório, restando um óleo viscoso. Este óleo é dissolvido em clorofórmio (~100mL), lavado com brine e seco. As extrações persistem até que o pH da água de lavagem torne-se neutro. A seguir extrai-se o solvente e deixa-se o produto em repouso. Dentro de ~24horas dá-se a solidificação do mesmo que é macerado e lavado com isopropanol gelado, rendendo um produto branco com ponto de fusão de  $63\text{-}64^\circ\text{C}$ . O rendimento é de 18,10g (~58%).

Abaixo exibe-se as caracterizações iniciais para HBPA.

69) de BRITO, M. A.: Análogos sintéticos para a estrutura do sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras, Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.

70) NEVES, A.; de BRITO, M.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.: A new asymmetric  $\text{N}_5\text{O}_2$ -donor ligand and its first  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  complex as model for the redox properties of uteroferrin, *Inorg. Chim. Acta*, 99, 131, 1995.

O espectro eletrônico do composto foi executado previamente <sup>69</sup>.

→ Espectro de Infravermelho:

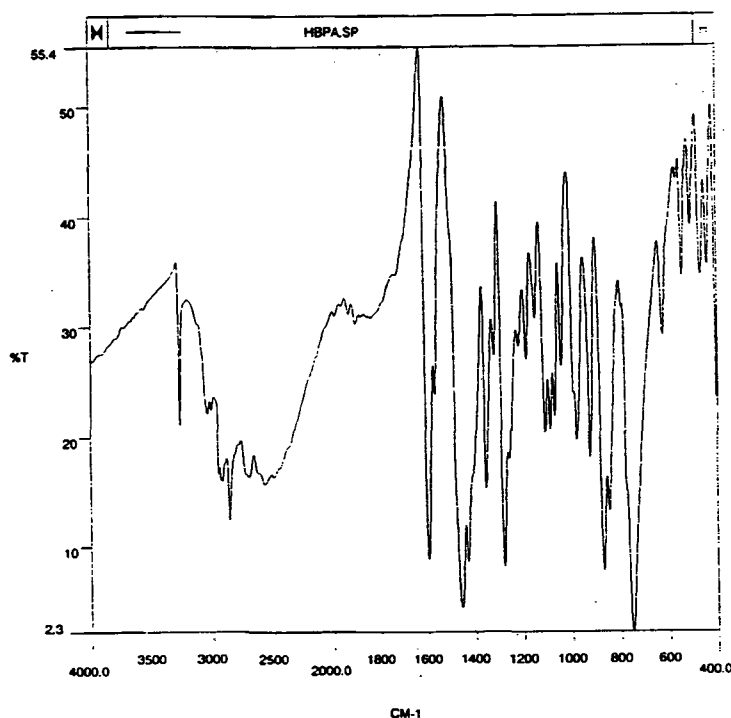


Figura 11: Espectro de infravermelho, em KBr de HBPA.

Bandas de relevância <sup>71</sup>:

Banda(cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
624	$\delta$ (C-H)	deformação-no-plano para o fenol
1352	$\delta$ (O-H)	deform. -fora-do-plano p/ o fenol
1566 e 1595	$\nu$ (C=C) e $\nu$ (C=N)	estiramentos da piridina
3262	$\nu$ (NH)	estiramento da amina

Tabela 9: bandas de relevância para o HBPA.

→ Análise elementar:

Percentuais	C	H	N
Calculado	72,87	6,59	13,07
Experimental	72,64	6,23	12,96

Tabela 10: CHN para HBPA.

71) Atribuições de infra-vermelho para moléculas orgânicas terão base em: a) LAMBERT, J.; SHURVELL, H.; VERBIT, L.; COOKS, R.; STOUT, G.: **Organic structural analysis**, Macmillan Co., Inc. New York, 1<sup>a</sup> ed., pp 151 a 315, 1976. b) SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G.; MORRILL, T.: **Spectrometric identification of organic compounds**, Wiley & Sons, Inc., 3<sup>a</sup> ed., pp 73 a 157, 1974.

Trata-se de uma molécula com estequiometria C:H:N, 13:14:2, concordante com a fórmula mínima  $C_{13}H_{14}N_2O_1$  e massa molecular de 214,27, proposta para o HBPA.

### 3.4.3. Síntese do ligante 2,6-bis[(2- hidróxibenzil) (2-metiipiridil) - aminometil] - 4- metilfenol), $H_3BBPMP$ .

O ligante  $H_3BBPMP$  foi preparado de acordo com o método descrito por Neves, Brito *et all* <sup>72</sup>, com pequenas adaptações.

2-hidroxibenzil-2-metilpiridil amina, HBPA (20,0g : 0,093 moles) e  $Et_3N$  (18,0g : 0,182 moles) são adicionados gota a gota em 50 mL de THF (seco). Este é adicionado sob agitação constante a uma solução de 20 mL de  $CH_2Cl_2$  (seco) contendo 2,6-bis(hidroxiometil)-4-metilfenol (10,0g : 0,049 moles), à temperatura ambiente. Após 1 hora, adiciona-se água (500 mL) ao sistema e filtra-se o ligante.

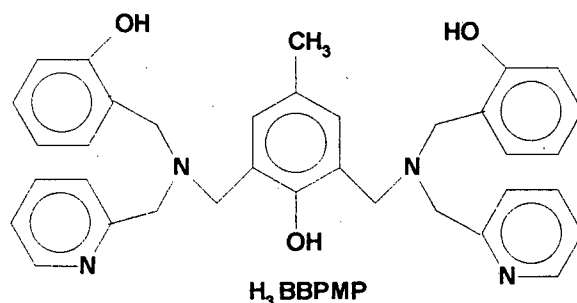


Figura 12: Ligante  $H_3BBPMP$ .

Dissolve-se o  $H_3BBPMP$  em  $CH_2Cl_2$ , lava-se com *salmoura* e seca-se com  $MgSO_4$  anidro. Obtêm-se um sólido amorfo branco. Ponto de fusão = 166 a 167°C. O rendimento é de 14,10g (~55%).

Na seqüência mostra-se as caracterizações iniciais para  $H_3BBPMP$ . O espectro eletrônico do composto foi executado previamente <sup>69</sup>.

→ Espectro de infravermelho:

72) NEVES, A.; de BRITO, M.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.; MASCARENHAS, Y.: Synthesis, structure & properties of a new binuclear iron (III) complex as a model for the PAP, *Inorg. Chim. Acta*, 214, 03, 1993.

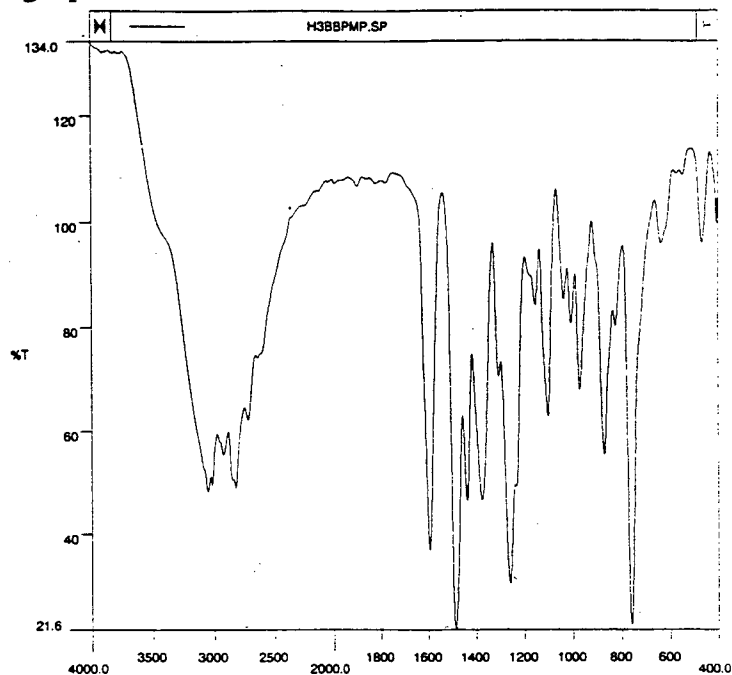


Figura 13: Espectro de infravermelho, em KBr de H<sub>3</sub>BBPMP.

Bandas de relevância:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
758	$\delta(\text{C-H})$	deformação-no-plano p/ aromáticos
1374	$\delta(\text{O-H})$	deform.-fora do-plano p/ fenóis
1592, 1484 e 1434	$\nu(\text{=C}), \nu(\text{C=N})$	estiramento simétrico p/aromáticos
2820-2922	$\nu(\text{C-H})$	estiramento simétrico p/ CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>
3014	$\nu(\text{C=C})$	estiramento simétrico p/ C=C

Tabela 11: Bandas de relevância para H<sub>3</sub>BBPMP.

→ Análise elementar:

Percentuais	C	H	N
Calculado	74,98	6,47	9,99
Experimental	74,53	6,37	9,82

Tabela 12: CHN para H<sub>3</sub>BBPMP

Trata-se de uma molécula com estequiometria C:H:N, 35:36:4, concordante com fórmula mínima C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> e massa molecular 560,70, conforme proposto para o H<sub>3</sub>BBPMP.

### 3.5. Síntese dos Complexos <sup>73,74,75</sup>:

73) NEVES, A.; ERTHAL, S.; VERANI, C. N.; ZAGONEL, G.; FIGUEIREDO, C.: Síntese e propriedades de complexos mononucleares com o ligante 2-HidroxiBenzil-2-MetilPiridil Amina, HBPA, **Resumos da 18a RA-SBQ**, QI-20, 1995.

74) NEVES, A.; VERANI, C.N.; de BRITO, M.; HORN, A.: Síntese e caracterizaçãodos primeiros complexos de cobre com o ligante 2,6-bis[(2- hidróxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metilfenol), H<sub>3</sub>BBPMP, **Resumos da 18a RA-SBQ**, QI-50, 1995.

75) Os nomes dos complexos foram atribuidos em se adaptando as regras 7 (Coördination compounds), 7.3 (Ligands), 7.4 (Di and polynuclear complexes) e 7.41 (Bridging groups) de IUPAC's nomenclature of Inorganic Chemistry, em CRC's Handbook of Chemistry and Physics, 64a edição, 1983 - 1984.

### 3.5.1. Complexos Mononucleares

#### 3.5.1.1. Síntese do complexo diperclorato de (bis[(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]- cobre(II)) trihidrato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Atenção:** Apesar de não terem sido observadas dificuldades com o seu manuseio, complexos contendo perclorato são potencialmente explosivos e devem ser tratados com cuidado !

O complexo foi sintetizado pela adição de 2-hidroxibenzil-2-metilpiridil amina, HBPA (0,60g : ~0,0028 moles) em MeOH (15 mL) com subsequente adição de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,52g: 0,0014 moles). Imediatamente há a formação de uma solução verde escuro, com gradual precipitação de um sólido lilás, que foi filtrado e lavado com éter etílico. Cristais úteis para determinação de estrutura foram obtidos por difusão de EtOAc em solução metanólica do complexo. O rendimento é de 1,62g (~80 %, com base no ligante).

Abaixo seguem as caracterizações iniciais para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

→ Espectro de infravermelho para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :

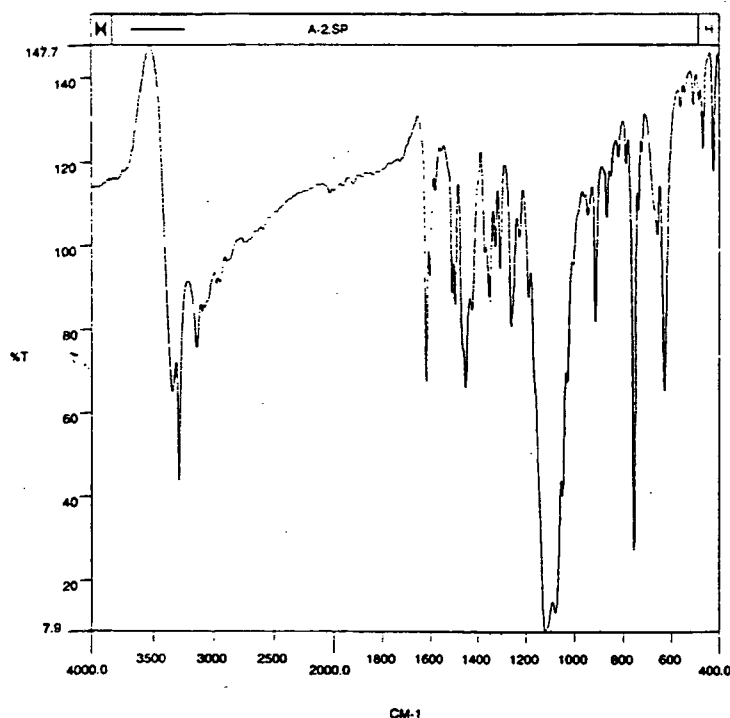


Figura 14: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Bandas de relevância<sup>76</sup>:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
1118 e 1076	v (ClO <sub>4</sub> )	Estiramento simétrico. Comprova a presença do contraíon ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
1346	δ (OH)	Deform.-fora do-plano p/ fenóis. Indica não coordenação e justifica a estequiometria.

Tabela 13: Bandas de relevância para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Percentuais	C	H	N
Calculado	41,92	4,60	7,52
Experimental	41,17	4,64	7,52

Tabela 14 : CHN para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

Estequiometria C:H:N, 26:34:4, concordante com fórmula mínima Cu<sub>1</sub>C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub> e massa molecular de 745,03, propostas para o [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

**3.5.1.2. Síntese do complexo diacetato de (Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II))trihidrato, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O**

O complexo [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O foi obtido seguindo a rota sintética descrita acima. Utilizou-se na reação com HBPA (0,83g: ~0,004 moles) em MeOH (25 mL) o sal Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,42g : ~0,002 moles). Cristais foram obtidos da forma citada acima. Rendimento = 2,10g (~84 %, com base no ligante).

Exibe-se abaixo os resultados das caracterizações iniciais para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

→ Espectro de infravermelho:

<sup>76</sup>) Atribuições de infra-vermelho para contraíons terão base em K. NAKAMOTO: *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley & Sons, Inc., 1970.

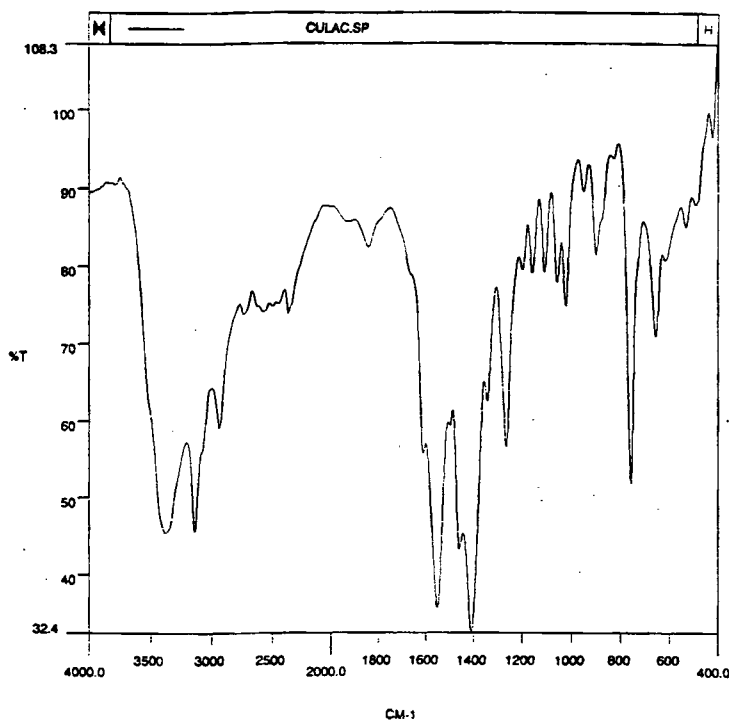


Figura 15: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$

Bandas de relevância:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
1548 - 1408	$\nu C=O$ e $\nu C-O$	Estiramento simétrico. Comprova a presença do contraíon $OAc^-$
1340	$\delta OH$	Deformação fora do plano para fenóis

Tabela 15: Bandas de relevância para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ .

Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ :

Percentuais	C	H	N
Calculado	54,25	6,07	8,44
Experimental	54,31	5,95	8,37

Tabela 16: CHN para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ .

Estequiometria C:H:N, 30:40:4, concordante com fórmula mínima  $Cu_1C_{30}H_{40}N_4O_9$  e massa molecular 664,21, cf. proposto para o  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ .

### 3.5.1.3. Síntese do complexo dinitrato de (Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II) dihidrato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi obtido pela mesma rota sintética acima. Utilizou-se o sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,45g : ~0,002 moles) na reação com HBPA (0,82g: ~0,004 moles) em meio metanólico (20 mL). Cristais foram obtidos pela evaporação da solução mãe. Rendimento = 1,31 g (~72 %, com base no ligante).

Exibe-se abaixo as caracterizações iniciais para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

→ Espectro de infravermelho para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

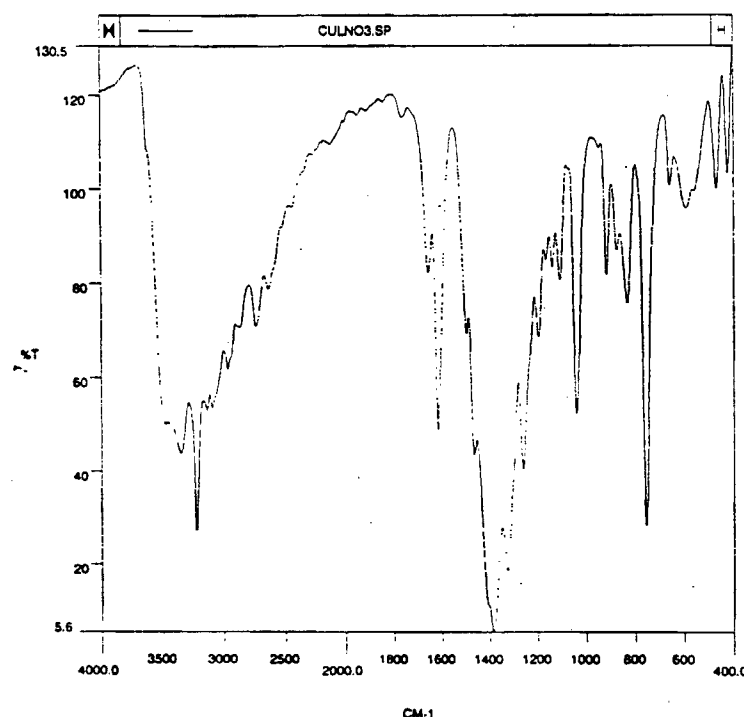


Figura 16: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bandas de relevância:

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Designação
1384, 1324 e 1036	$\nu_5$ , $\nu_2$ e $\nu_1$ para $\text{NO}_3$	Estiramento simétrico. Comprova a presença do contraíon $\text{NO}_3^-$

Tabela 17: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A relação  $\nu_5 - \nu_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$  implica em valores abaixo daqueles observados para  $\text{NO}_3$  coordenado. Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

Percentuais	C	H	N
Calculado	47,89	4,95	12,89
Experimental	48,01	4,77	12,37

Tabela 18: CHN para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Estequiometria C:H:N, 26:32:6 com fórmula mínima  $\text{Cu}_1\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{10}$  e massa molecular 652,12, cf. proposto para o  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.5.1.4. Síntese do complexo sulfato de (Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II)) trihidrato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi obtido como já descrito. Utilizou-se na reação com HBPA (0,81g: ~0,004 moles) em MeOH (25 mL) o sal  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,47g : ~0,002 moles). Rendimento = 2,10g (~84 %, com base no ligante). Não se obteve cristais para este composto.

Abaixo as caracterizações iniciais para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

→ Espectro de infravermelho para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :

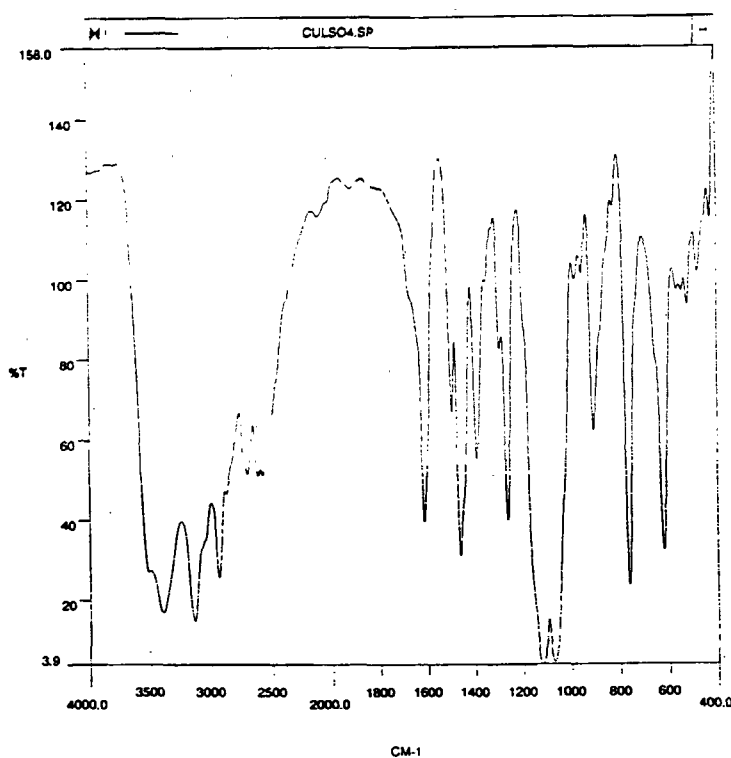


Figura 17: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Bandas de relevância:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
1118 - 1068	v <sub>3</sub>	Estiramento simétrico. Comprova a presença do contraíon SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
620	v <sub>4</sub>	idem

Tabela 19: Bandas de relevância para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Percentuais	C	H	N
Calculado	48,63	5,34	8,72
Experimental	48,71	5,15	8,43

Tabela 20: CHN para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Trata-se de um complexo com estequiometria C:H:N, 26:34:4, e fórmula mínima Cu<sub>1</sub>C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, massa molecular 642,18, cf. proposto para o [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

### 3.5.2. Complexos Binucleares

**3.5.2.1. Síntese do complexo acetato de (Cu-acetato, Cu'-aquo [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metil-fenolato) dicobre (II), tetra-hidrato, [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O<sup>77</sup>.**

O complexo [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc · 4H<sub>2</sub>O foi obtido pela reação entre o ligante 2,6-bis [(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil)-aminometil]-4- metilfenol), H<sub>3</sub>BBPMP e o sal Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, conforme indicado abaixo.

Em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) adiciona-se o ligante H<sub>3</sub>BBPMP (0,57g : ~1mmol), sob agitação e após homogeneização adiciona-se lentamente uma solução metanólica (30mL) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,40g : ~2mmol). Deixa-se reagindo por mais 2 horas com aquecimento brando. O sistema é levado a um evaporador rotatório onde tem seu volume reduzido a 1/3 do inicial, retorna à temperatura ambiente e é deixado em repouso por 48 horas, quando é filtrado e lavado com i-PrOH gelado e seco com éter etílico. Cristais foram obtidos pela difusão de EtOAc em MeOH. Abaixo os resultados das caracterizações iniciais para [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O.

→ Espectro de infravermelho para [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O:

<sup>77</sup> NEVES, A.; VERANI, C. N.; VENCATO, I.: Copper protein analogues, Synthesis, structure & properties of the [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O complex, *J. Bioinorg. Chem.*, 59, 675, 1995.

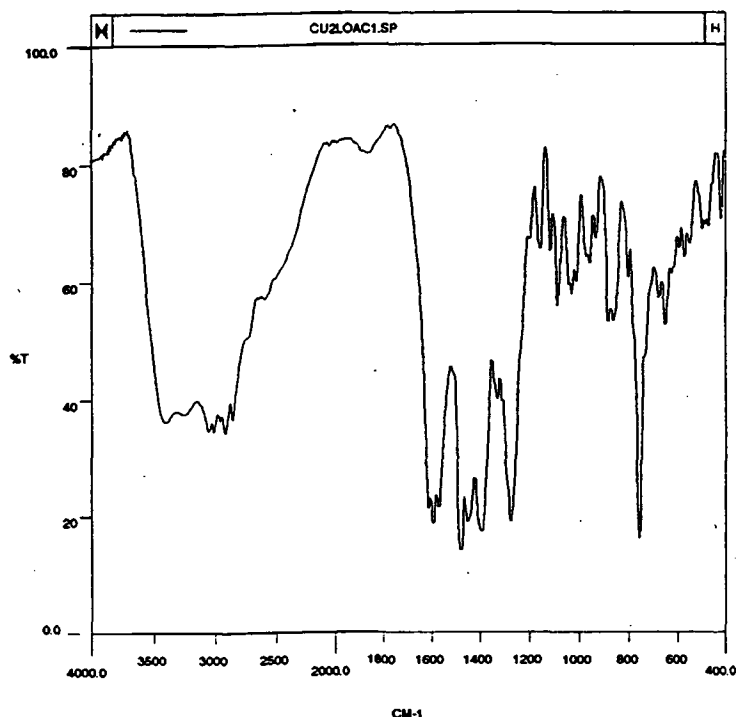


Figura 18: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$

Bandas de relevância:

Banda ( $cm^{-1}$ )	Atribuição	Designação
1378	$\delta$ -OH	deformação fora do plano p/ fenol(is)
1394, 1448	$\nu_s(OAc)$	estiramento simétrico de OAc
1566, 1595	$\nu_{as}(OAc)$	estiramento assimétrico de OAc
3416	$\nu_s(OH)$	estiramento para grupo OH

Tabela 21: Bandas de relevância para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$

Percentuais	C	H	N
Calculado	52,40	5,64	6,27
Experimental	52,24	5,32	6,48

Tabela 22: CHN para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

Estequiometria C:H:N, 10:12:4, para fórmula mínima  $Cu_2C_{39}H_{50}N_4O_{12}$  e massa molecular de 893,94, cf. proposto para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

**3.5.2.2. Síntese do complexo diperclorato de ( $\mu$ -hidróxo [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metil- piridil) - aminometil] - 4- metilfenolato) dicobre (II) monohidrato,  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$ .**

**Atenção:** Apesar de não terem sido observadas dificuldades com o seu manuseio, complexos contendo perclorato são potencialmente explosivos e devem ser tratados com cuidado !

O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  foi obtido pela reação entre  $\text{H}_3\text{BBPMP}$  (0,57g : ~1mmol) e  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,1g : ~2mmol) de forma análoga àquela indicada acima. Rendimento: 0,82g (~87%). Seguem-se as caracterizações iniciais para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

→ Espectro de infravermelho para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :

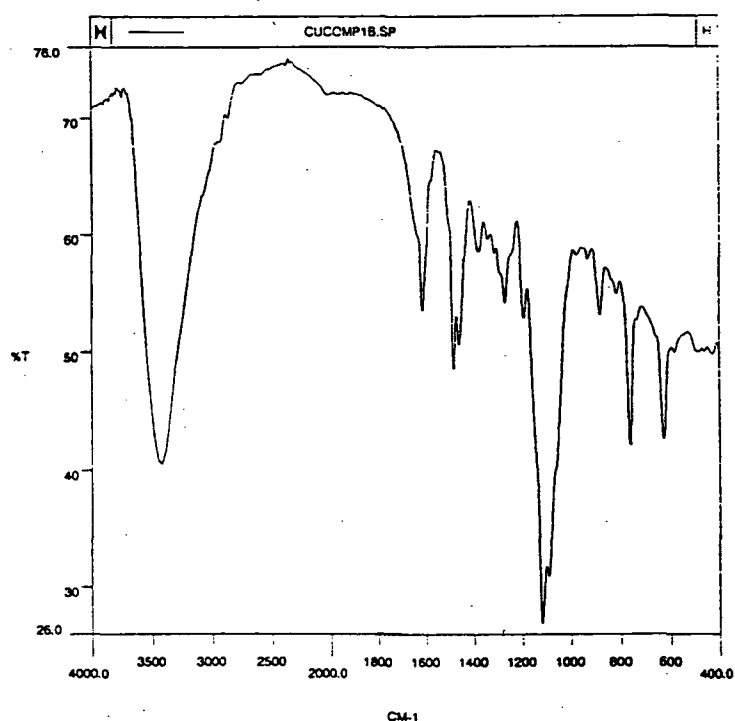


Figura 19: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Bandas de relevância:

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Designação
1118	$\nu(\text{ClO}_4)$	estiramento simétrico do contraion $\text{ClO}_4^-$
1378	$\delta(\text{OH})$	deformação fora do plano para fenol(is)

Tabela 23: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$   
Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :

Percentuais	C	H	N
Calculado	45,91	4,06	6,09
Experimental	46,63	3,92	6,15

Tabela 24: CHN para  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$

Estequiometria C:H:N, 35:37:4, para fórmula mínima  $Cu_2C_{35}H_{37}N_4O_{13}Cl_2$  e massa molecular de 919,70, cf. proposto para  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$ .

### 3.5.2.3. Síntese do complexo perclorato de ( $\mu$ -azido [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil]-4- metil-fenolato) dicobre (II) diclorofórmio, dimetanol, $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$ .

**Atenção:** Apesar de não terem sido observadas dificuldades com o seu manuseio, complexos contendo perclorato são potencialmente explosivos e devem ser tratados com cuidado !

O complexo  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$  foi obtido pela reação entre  $H_3BBPMP$  (0,57g : ~1mmol),  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (1,1g : ~2mmol) e  $NaN_3$  (0,10g : ~0,15mmol) de forma análoga à indicada acima. O  $NaN_3$  foi adicionado à solução do ligante. Rendimento: 0,87g (~92%).

A tentativa de obtenção do complexo  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4$ , a partir da adição de  $NaN_3$  em uma solução metanólica de  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$  mostrou-se ineficiente, com a geração de uma mistura de complexos de difícil separação. Abaixo os resultados das análises iniciais para  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$

→ Espectro de infravermelho para  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$ .

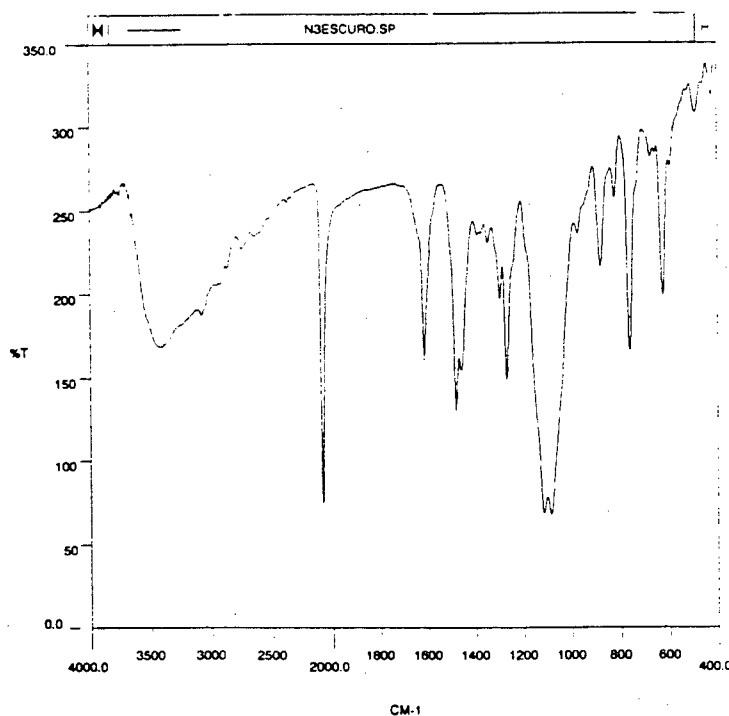


Figura 20: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr para  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4$ .



Bandas de relevância:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Designação
1118	$\nu(\text{ClO}_4)$	estiramento simétrico do contraion $\text{ClO}_4^-$
1378	$\delta(\text{OH})$	deformação fora do plano para fenol(is)
2084	$\nu(\text{N}_3)$	estiramento assimétrico para azida

Tabela 25: Bandas de relevância para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4$ 

Outras bandas são similares àquelas do ligante.

→ Análise elementar para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

Percentuais	C	H	N
Calculado	49,58	5,12	10,61
Experimental	50,12	5,18	10,55

Tabela 26: CHN para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

Estequiometria C:H:N 39:44:7, para fórmula mínima  $\text{Cu}_2\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{O}_9\text{Cl}_7$  e massa molecular de 1130,08, cf. proposto para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

### 3.6. Espectroscopia

Com o espectro eletrônico deseja-se compreender processos de transferências de carga (TC) e transições que ocorram no metal, sabendo que os ligantes absorvem apenas na região ultravioleta do espectro<sup>78</sup>. As TC envolvem a doação de elétrons ou por parte do metal (TCML) ou por parte do ligante (TCLM)<sup>79,80</sup>. Processos TCLM envolvem ligantes oxidáveis e metais redutíveis. Processos TCML envolvem metais oxidáveis e ligantes redutíveis. Transições d - d envolvem transferência de elétrons dentro dos próprios orbitais d<sup>81</sup>. A origem dos processos espectrais é avaliada pelo valor do coeficiente de extinção molar,  $\epsilon$  presente na equação  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$  onde  $A$  é a absorvância,  $b$  é o caminho óptico (geralmente 1 cm) e  $c$  é a concentração. Processos de transferência de carga, permitidos por spin e Laporte, apresentam  $\epsilon$ 's elevados, com valores acima de  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , ao passo que processos d - d por serem transições proibidas por Laporte e/ou Laporte e spin, apresentam  $\epsilon$ 's entre 10 e  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>82</sup>. Publicações de cunho didático tem aparecido, popularizando a interpretação destes fenômenos<sup>83,84,85</sup>. Os espectros visíveis foram obtidos para os complexos a partir de soluções em água, metanol, acetonitrila e dimetilformamida em um equipamento Perkin Elmer L19.

78) de BRITO, M.: *Opus cit.*, p 59.79) LEVER, A.B.P.: **Charge transfer spectra of transition metal complexes**, J. Chem. Ed., 51, 612, 1974.80) JOLLY, W.: **Modern Inorganic Chemistry**, McGraw Hill, NY, pp 449 - 453, 1991.81) ATKINS, P.W.: **Physical Chemistry**, Oxford Press, Oxford, pp 595 - 596, 1994.82) FIGGIS, B. N.: **Introduction to ligand fields**, Wiley & sons, NY, 1966, 203 - 247.83) CARLIN, R.: Electronic spectra of transition metal complexes, **J. Chem. Ed.**, 40, 231, 1963.84) HOCHSTRASSER, R.: The energies of the electronic configurations of transition metals, **J. Chem. Ed.**, 42, 154, 1965.85) CROSBY, G.: Structure, bonding & excited states of coordination complexes, **J. Chem. Ed.**, 60, 791, 1983.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (E.P.R.) é importante para o estudo de moléculas e íons que contenham elétrons desemparelhados, como radicais livres, complexos metálicos e mesmo espécies diamagnéticas em estado tripleto, sendo seu alvo a modificação do momento angular de spin ( $m_s$ ) frente a um campo magnético ( $H_0$ ).

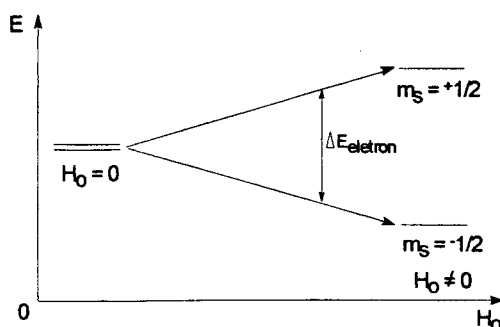


Figura 21: modificação do momento angular de spin ( $m_s$ ) frente a um campo magnético ( $H_0$ ).

Uma transição ocorre entre os dois estados de spin, quando a frequência ( $\nu$ ) da radiação de microondas satisfaz a equação<sup>86</sup>  $\Delta E = h \nu = g \beta H_0$  sendo  $h$  a constante de Plank,  $\beta$  o magneton de Bohr,  $H_0$  a força do campo magnético aplicado e  $g$  o fator de espalhamento de Landé, que para um elétron livre vale 2,0023.

A partir dos dados de E.P.R. informações sobre o ambiente de coordenação do centro que possui o elétron desemparelhado (Cu(II) por exemplo), caráter das ligações formadas e localização do(s) elétron(s) desemparelhado(s) podem ser obtidas. Diversos trabalhos têm focado as potencialidades deste método, aplicado a radicais orgânicos<sup>87</sup>, complexos<sup>88</sup> ou proteínas<sup>89</sup>.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica, E.P.R. de primeira derivada foram registrados a temperatura ambiente e a 77 K usando amostras pulverizadas dos complexos, em um equipamento Bruker ESP 300E X-band Spectrometer e foram medidos pelo Prof. Dr. Antônio Mangrich, da Universidade Federal do Paraná.

### 3.7. Eletroquímica

Técnicas eletroquímicas têm sido amplamente utilizadas no estudo sistemático de complexos, íons metálicos, drogas ou outros tipos de substâncias que sofram redução ou oxidação. A mais difundida, tem sido a voltametria cíclica. Livros<sup>90,91</sup> e artigos tem referenciado a análise, enfocando princípios<sup>92,93</sup>, aspectos experimentais<sup>94</sup> e formalismos matemáticos<sup>95</sup>.

86) DRAGO, R.: **Physical methods in chemistry**, Saunders, pp 316 e 467, 1972.

87) BUNCE, N.: Interpretation of esr spectra of organic radicals, **J. Chem. Ed.**, 64, 907, 1987.

88) LEHTO, J.: EPR studies of vanadium adducts with O, N, P & As donor ligands, **Inorg. Chem.**, 27, 2233, 1988.

89) SOLOMON, E.; GEWIRTH, A.; WESTMORELAND, T.: EPR of active sites in Cu-proteins.

90) BARD, A.; FAULKNER, F.: **Electrochemical methods**, Wiley & sons, NY, 1980.

91) KISSINGER, P.; HEINEMANN, W.: **Laboratory technics in eletroanalytical chemistry**, Marcel Dekker, NY, 1984.

92) MABBOTT, G.: An introduction to cyclic voltammetry, **J. Chem. Ed.**, 60, 697, 1983.

93) KISSINGER, P.; HEINEMANN, W.: Cyclic voltammetry, **J. Chem. Ed.**, 60, 702, 1983.

94) VAN BENSCHOTTEN, J.; LEWIS, J.; HEINEMANN, W.; ROSTON, D.; KISSINGER, P.: Cyclic voltammetry experiment, **J. Chem. Ed.**, 60, 772, 1983.

95) HEINZE, J.: Theory of cyclic voltammetry at microdisk electrodes, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, 85, 1096, 1981.

Os voltamogramas registram corrente vs. potencial em uma varredura contínua e cíclica do potencial aplicado. essa varredura, geralmente se dá em células compostas de três eletrodos imersos na solução a ser analisada. O eletrodo de trabalho abriga em sua superfície a reação de interesse, sendo usualmente composto de um microdisco de platina, ouro ou grafite. O eletrodo de referência proporciona um potencial estável ao qual compara-se o potencial do eletrodo de trabalho. São amplamente difundidos os eletrodos de calomelano (Saturated Calomel Electrode - SCE) e Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl<sub>2</sub>). O último dos três eletrodos chama-se auxiliar e é constituído de um material inerte, ainda que condutor, como a platina e/ou o grafite. A corrente é passada através dos eletrodos auxiliar e de trabalho. Não há corrente passando no eletrodo de referência.

Estes processos voltamétricos são agrupados em três categorias distintas<sup>96</sup>; reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis. Referindo-se ao cobre é usual incluí-lo em processos quase-reversíveis ou mais comumente em processos irreversíveis, relacionados com uma baixa velocidade de transferência dos elétrons e/ou com modificações estruturais decorrentes de geometrias preferenciais características para a forma Cu(I) (tetraédrico) e Cu(II) (piramidal quadrado, bipiramidal trigonal, quadrado planar) <sup>97</sup>. Poucos artigos exibem estudos eletroquímicos com este metal <sup>98,99</sup>.

Dados eletroquímicos foram obtidos a partir de soluções acetonitrílicas em uma cela de três eletrodos, sendo Platina o eletrodo de trabalho, fio de platina o eletrodo auxiliar e SCE o eletrodo de referência. Usou-se como eletrólito suporte o sal hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, TBAPF<sub>6</sub> em um equipamento PAR (Princeton Applied Research) 273 Potentiostato/Galvanostato. Todas as medidas foram normatizadas pelo uso de Ferroceno como referência interna.

### 3.8. Magnetoquímica

O termo magnetoquímica foi utilizado pela primeira vez no início do século, em uma tese intitulada *Relação magnetoquímica entre propriedades magnéticas e constituição química*<sup>100</sup>, sendo essa correlação buscada com avidez, desde Faraday<sup>101</sup>.

Quando um complexo binuclear apresenta elétrons desemparelhados ( $\uparrow$ ), estes podem interagir resultando em um acoplamento paralelo ( $\uparrow\uparrow$ ), dito *ferromagnético* ou em um antiparalelo ( $\uparrow\downarrow$ ), dito *antiferromagnético* <sup>102</sup>.

---

96) a) Refs. 92 e 93. b) da LUZ, D.: Síntese e estudo eletroquímico de metais de transição com o ligante TPEN. **Dissertação**, UFSC, 1991.

97) a) JAMESON, R. opus cit.. b) KARLIN, K.; HAYES, J.; JUEM, S.; HUTCHINSON, J.; ZUBIETA, J.: Tetragonal vs. trigonal coordination in Cu(II) complexes, **Inorg. Chem.**, 21, 4106, 1982.

98) GAGNÉ, R.; KREH, R.; DODGE, J.: The synthesis, electrochemistry & reactivity of binuclear copper complexes, **Electrochem. spect. studies of biol. redox comp.** (ed. K. Kadish), ACS, 1982.

99) TANDON, S.; CHEN, L.; THOMPSON, L.; BRIDSON, J.: Dinuclear Cu(II) complexes of BPMTD ligands, **Inorg. Chem.**, 33, 490, 1994.

100) WEDEKIND, E.: Magnetochemie Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur, **Chem. Abstr.**, 06, 2355, 1912.

101) O, CONNOR, C.: Magnetochemistry; advances in theory and experimentation, **Prog. Inorg. Chem.**, ed S. Lippard, Wiley & sons, 203, 1986.

102) CARLIN, R.: **Magnetochemistry**, Springer Verlag, Berlin, 1986.

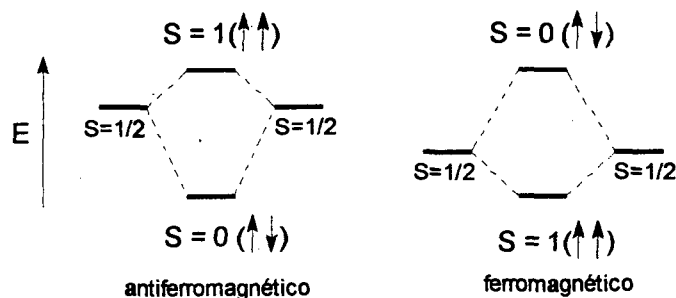


Figura 22: Formas de acoplamento observados.

Uma pequena interação entre os orbitais dos dois centros favorece o acoplamento ferromagnético (magnetização forte) ao passo que interações fortes ou indiretas, oriundas da presença de pontes (superexchange)<sup>103</sup> favorecem o acoplamento antiferromagnético (magnetização fraca), mais freqüente.

Como os compostos mononucleares apresentam  $S = \frac{1}{2}$ , o seu momento magnético efetivo  $\mu_{\text{eff}} = 2[S(S+1)]^{1/2}$  será sempre por volta de 1,73 BM e para cálculos de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é desejável conhecer a estrutura dos compostos, apenas o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi analisado.

Medidas magnéticas foram obtidas em um equipamento Bruker BE 25 D-200, Faraday type com fonte Bruker B-Mn165/45 e criostato Jeybold-Haraeus VNH 300, com fluxo de Hélio em um gradiente de temperatura entre 290 e 4,2 K. O estudo magnetoquímico foi efetuado pelo Dr. Klaus Griesar e pelo Prof. Dr. Wolfgang Haase da Technische Hochschule Darmstadt, Alemanha.

### 3.9. Difratometria de Raios X

A totalidade das técnicas empregadas vislumbra aspectos definidos das propriedades dos compostos estudados, todavia, é inapta quanto a determinação completa da estrutura química. No estado sólido, a difratometria de raios X é a única técnica capaz de dirimir estas dúvidas. Baseada no fenômeno da difração, esta técnica mapeia a distribuição de densidade eletrônica em uma cela unitária com grandezas equivalentes ou aproximadas aos comprimentos de onda dos raios X. A equação matemática na qual se expressa esta densidade eletrônica é dada por  $\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \cos 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}$  onde  $\mathbf{r}$  é um vetor entre a origem e algum ponto arbitrário no interior da cela unitária,  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica no ponto especificado por  $\mathbf{r}$ ,  $V$  é o volume da cela,  $\mathbf{H}$  é um grupo de planos contidos no retículo e  $F(\mathbf{H})$  é o fator de estrutura<sup>104,105</sup>. Livros abordam o tema<sup>106</sup>.

Dos sete complexos apresentados aqui, três tiveram suas estruturas determinadas por difratometria de raios X, sendo que dois destes são mononucleares - os complexos  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - e um é binuclear - o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Todos os cristais foram obtidos segundo métodos propostos na literatura<sup>107,108,109</sup>, sendo que cristais dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})$

103) MABBS, F.; MACHIN, D.: *Magnetism & transition metal complexes*, Chapman & Hall, London, 173, 1973.

104) MACKENTYRE, W.: X ray crystallography as a tool for structural chemists, *J. Chem. Ed.*, 41, 526, 1964.

105) KARLE, J.: Recovering phase information from intensity data, *Science*, 232, 837, 1986.

106) BUERGER, M.: *Contemporary crystallography*, McGraw Hill, 1970.

107) KOHMAN, G.: Precipitation of crystals from solution, *Art & Science of growing crystals* (Ed. J.J. Gilman) pp 152-164, Wiley & sons, London, 1963.

$N_3$ ]  $ClO_4$ .  $2(CHCl_3)$   $2(CH_3OH)$  foram obtidos porém não se mostraram adequados à análise. Além destes compostos, o ligante HBPA teve sua estrutura elucidada.

A determinação das estruturas foi executada em um difratômetro automático de monocristal Nonius CAD 4, utilizando os pacotes CAD4-Express<sup>110</sup> para coleta de dados, MOLEN<sup>111</sup>, para redução de dados e refinamento, SIR92<sup>112</sup>, para resolução de estruturas e ORTEPII<sup>113</sup> para gráficos estruturais. Os cálculos foram executados em um computador DEC 3000 AXP. A resolução das estruturas foi efetuada pelo Prof. Dr. Ivo Vencato do Departamento de Física na Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.10. Espaço Físico.

O trabalho de síntese, espectroscopia eletrônica e os dados eletroquímicos foram desenvolvidos no Laboratório de Química Bioinorgânica, as análises elementares e os espectros vibracionais foram obtidos na Central de Análises, ambos no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Os espectros de ressonância paramagnética de elétrons foram obtidos no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. As medidas magnéticas foram executadas na Technische Hochschule Darmstadt, Alemanha.

---

108) KHAMSKII, E.: *Crystallization from solutions*, Consultant Bureau, NY, 1969.

109) PETROV, T.; TREIVUS, E.; KASATKIN, A.: *Growing crystals from solution*, Consultant Bureau, NY, 1969.

110) NONIUS: CAD-4 Express Software. Version 1.1. Nonius, Delft, The Netherlands, 1993.

111) FAIR, C.: Molen. An Interactive Intelligent System for crystal structure analysis. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.

112) BURLA, M.; CAMALLI, M.; ALTOMARE, A.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.: *XIV European Crystallographic Meeting*, Enschede, The Netherlands, 1992.

113) JOHSON, C.: ORTEP-II. Report ORNL-5138/ Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.

#### **4. Resultados e Discussão.**

## 4. Resultados e Discussão.

### 4.1. Sínteses :

#### 4.1.1. Ligantes

Os ligantes 2-HidroxiBenzil-2-MetilPiridil Amina, HBPA e 2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metilfenol), H<sub>3</sub>BBPMP foram sintetizados, seguindo as rotas citadas e descritas na Secção Experimental, dando rendimentos razoáveis (58% e 55% respectivamente) . Os mesmos foram caracterizados por meio de espectroscopia vibracional e análise elementar. A caracterização completa dos ligantes foi descrita anteriormente <sup>69</sup>.

A tabela abaixo, compara os resultados referentes à análise elementar, ponto de fusão e rendimento obtidos na síntese dos ligantes com aqueles descritos na literatura.

Ligantes	Análise elementar		Ponto de fusão (°C)		Rendimento	
	este trabalho	ref. 69	este trabalho	ref.69	este trabalho	ref. 69
HBPA	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	<i>idem</i>	63 - 64	62-63	58	60
H <sub>3</sub> BBPMP	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub>	<i>idem</i>	166 - 167	167-168	55	50

Tabela 27: Comparação entre as propriedades dos ligantes.

Observa-se boa concordância entre ambas as sínteses.

#### 4.1.2. Complexos mononucleares.

Os complexos mononucleares de cobre [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . 3H<sub>2</sub>O, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> . 3H<sub>2</sub>O, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O e [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> . 3H<sub>2</sub>O, foram obtidos seguindo a mesma estratégia de síntese e podem ser considerados sais do cátion complexo [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, conforme proposto por S. Erthal <sup>114</sup> para seus complexos, todavia decidiu-se descrevê-los e estudá-los à parte por exibirem propriedades bem definidas, atribuídas aos contraíons. No trabalho citado, intentava-se apenas a obtenção de cristais. Utilizou-se os sais Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .3H<sub>2</sub>O e CuSO<sub>4</sub> .3H<sub>2</sub>O, que eram misturados a uma solução metanólica de HBPA.

A caracterização dos precipitados indicou a formação dos complexos acima citados. A tabela a seguir, compara os resultados referentes à análise elementar e espectro vibracional dos contraíons .

114) ERTHAL, S. M. D.: Síntese e caracterização de compostos de coordenação de ferro e manganês como modelos bioinorgânicos, Tese, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 1993.

Complexos	Análise elementar	$\nu$ contraíons ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_1\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Cl}_2$	1118 - 1076
$[\text{Cu}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_1\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9$	1548 - 1408
$[\text{Cu}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_1\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{10}$	1384, 1324 e 1036
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_1\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9$	1118, 1068 e 620

Tabela 28: Análise elementar e IR dos contraíons para complexos mononucleares.

Todos os valores de infravermelho são coincidentes com aqueles citados por K. Nakamoto (ref. 76)

#### 4.1.3. Complexos binucleares

Os complexos binucleares de cobre  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$  foram obtidos seguindo as estratégias de síntese descritas anteriormente. Utilizou-se os sais  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , que eram misturados a uma solução metanólica de  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ . A caracterização dos precipitados indicou a formação dos complexos acima citados. A tabela abaixo, compara os resultados referentes à análise elementar e espectro vibracional dos grupos exógenos ligados aos centros de cobre.

Complexos (a)	Análise elementar	$\nu$ exógenos ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{12}$	$\text{OAc} = 1566, 1448$
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cu}_2\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Cl}_2$	$\text{OH} = 1378$
$[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4$	$\text{Cu}_2\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{O}_9\text{Cl}_7$	$\text{N}_3 = 2084$

L = bbpmp ; (a) sem moléculas de solvente.

Tabela 29: Análise elementar e IR dos ligantes exógenos para complexos binucleares.

As análises elementares bem como os valores assinalados para os ligantes exógenos são concordantes com as estruturas propostas.

## 4.2. Espectroscopia Vibracional :

### 4.2.1. Complexos mononucleares.

Os espectros exibem uma banda referente à deformação fora do plano para fenóis por volta de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  indicando a não coordenação da hidroxila do fenol do ligante.

Cada um dos contraíons está caracterizado. O espectro de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , indica contraíons perclorato entre  $1118$  a  $1076 \text{ cm}^{-1}$ , o espectro de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  indica contraíons acetato entre  $1548$  e  $1408 \text{ cm}^{-1}$ , o espectro de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  indica contraíons nitrato entre  $1384$ ,  $1324$  e  $1036 \text{ cm}^{-1}$  e por fim o espectro de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  indica contraíons sulfato entre  $1118$  e  $1068 \text{ cm}^{-1}$  e em  $620 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.2. Complexos binucleares

O espectro do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  também exhibe bandas referentes a fenóis livres e grupos acetato. A posição relativa das bandas referentes



aos segundos, indica poder tratar-se tanto de espécies monocoordenadas como de contraíons, sugerindo a presença de diferentes formas de acetato.

As bandas entre  $1566\text{ cm}^{-1}$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$  sugerem acetato como contraíon, ao passo que as bandas entre  $1595\text{ cm}^{-1}$  e  $1394\text{ cm}^{-1}$ , acetato monodentado.

O espectro do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  apresenta claramente o grupo perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) como contraíon entre  $1118\text{ cm}^{-1}$  e  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Também exibe uma banda em  $1378\text{ cm}^{-1}$  que deve ser atribuída aos grupos fenólicos não coordenados.

Por fim, o espectro do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$  exibe uma banda pronunciada em  $2085\text{ cm}^{-1}$  e outra menor em  $1296\text{ cm}^{-1}$ , ambos referentes aos estiramentos (stretching) do grupo azida ( $\text{N}_3$ ).

### 4.3. Difractometria de Raios X # :

#### 4.3.1. Estrutura de 2-Hidroxibenzil-2-metilpiridil Amina, HBPA.

Com cristais obtidos pelo Prof. Dr. Marcos Brito e determinação da estrutura pelo Prof. Dr. Alzir Batista, Dulce Souza e Glaucius Oliva a estrutura do ligante HBPA pode ser vista a seguir.

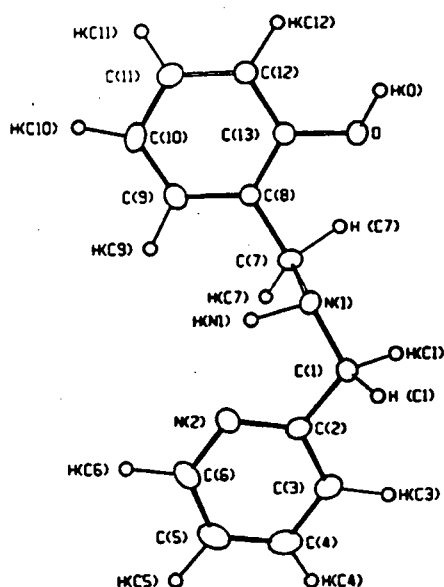


Figura 23: Ortep para HBPA

# Tabelas de fatores de estrutura observados e calculados e demais dados cristalográficos encontram-se arquivados na sala do Difractômetro CAD4, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. À medida do possível, serão submetidas à publicação e depois de aceitas, farão parte do banco de dados do Cambridge Crystallographic Database.

Seguem-se os dados cristalográficos, Coordenadas atômicas fracionais e parâmetros de temperatura isotrópica e algumas distâncias e ângulos de ligação importantes.

Fórmula	$C_{13}H_{14}N_2O$
Peso molecular	214.27
Grupo espacial	C2/c
a	22.945(5) Å
b	6.932(1) Å
c	14.695(3) Å
$\beta$	107.75(2) °
Volume	2226(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
D (calculado)	1.279 g.cm <sup>-3</sup>
Dimensões da amostra	0.12 x 0.30 x 0.60 mm
Radiação	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,70930$ Å
Temperatura	298 K
Coef. abs. linear ( $\mu$ )	0.771 cm <sup>-1</sup>
técnica de varredura	$\omega - 2\theta$
vel. média de varredura	6.7 - 20 ° min <sup>-1</sup>
$\theta$ range	0 - 25 °
F(000)	912
número reflexões medidas	1554
ref. acima de 3 $\sigma$ (i)	864
número de parâmetros refinados	145
função minimizada	$\Sigma w( F_o  -  F_c )^2$
$R = \Sigma [  F_o  -  F_c  ] / \Sigma  F_o $	0.054
$R_w$	0.058
S	1.86
$h_{min}, h_{max}; k_{min}, k_{max};$ $l_{min}, l_{max}$	-27, 24, 0, 8; 0, 17
$\rho$ residual, max. min.	0.262, -0.276 elec Å <sup>-3</sup>

Tabela 30: Dados cristalinos, parâmetros da coleta de dados para HBPA.

Átomo	x	y	z	Beq
O	0.2389(1)	0.1311(5)	0.7058(2)	3.5(1)
N(1)	0.1795(2)	-0.2973(5)	0.6239(2)	2.7(1)
N(2)	0.0916(2)	-0.5181(6)	0.4957(3)	3.6(1)
C(1)	0.1995(2)	-0.4443(7)	0.5667(3)	3.3(1)
C(2)	0.1489(2)	-0.5456(7)	0.4926(3)	2.9(1)
C(3)	0.1633(2)	-0.6683(7)	0.4287(3)	4.0(2)
C(4)	0.1166(3)	-0.7760(8)	0.3658(4)	4.9(2)
C(5)	0.0580(3)	-0.7505(8)	0.3692(4)	4.8(2)
C(6)	0.0473(2)	-0.6206(8)	0.4336(4)	4.3(2)
C(7)	0.1612(2)	-0.1147(7)	0.5700(3)	3.2(1)
C(8)	0.1382(2)	0.0257(6)	0.6289(3)	2.6(1)
C(9)	0.0756(2)	0.0397(7)	0.6162(3)	3.6(2)
C(10)	0.0535(2)	0.1652(8)	0.6720(4)	4.3(2)
C(11)	0.0939(2)	0.2786(8)	0.7389(4)	4.2(2)
C(12)	0.1562(2)	0.2680(7)	0.7523(3)	3.5(2)
C(13)	0.1780(2)	0.1418(7)	0.6970(3)	2.9(1)

Tabela 31: Coordenadas atômicas fracionais e parâmetros de temperatura isotrópica (Å<sup>2</sup>) para HBPA.

Átomos	Distância (Å)
O - C(13)	1.366(6)
N(1) - C(1)	1.480(6)
N(2) - C(6)	1.344(7)
C(1) - C(2)	1.502(7)
C(2) - N(2)	1.343(7)
C(2) - C(3)	1.380(7)
C(4) - C(3)	1.399(8)
C(5) - C(4)	1.370(1)
C(6) - C(5)	1.381(8)
C(7) - N(1)	1.484(6)
C(8) - C(9)	1.394(7)
C(8) - C(13)	1.388(6)
C(8) - C(7)	1.501(7)
C(9) - C(10)	1.393(7)
C(10) - C(11)	1.374(8)
C(11) - C(12)	1.384(8)
C(12) - C(13)	1.387(7)

Tabela 32: Distâncias de ligação (Å), para HBPA.

Átomos	Ângulo (°)
C(7) - N(1) - C(1)	111.7(3)
C(2) - N(2) - C(6)	116.6(4)
N(1) - C(1) - C(2)	115.4(4)
C(1) - C(2) - N(2)	117.2(4)
C(1) - C(2) - C(3)	119.3(4)
N(2) - C(2) - C(3)	123.4(4)
C(2) - C(3) - C(4)	119.0(5)
C(5) - C(4) - C(3)	118.0(5)
C(6) - C(5) - C(4)	119.3(5)
N(2) - C(6) - C(5)	123.7(5)
C(8) - C(7) - N(1)	109.7(4)
C(9) - C(8) - C(13)	118.7(4)
C(9) - C(8) - C(7)	119.8(4)
C(13) - C(8) - C(7)	121.5(4)
C(8) - C(9) - C(10)	120.6(5)
C(9) - C(10) - C(11)	119.4(5)
C(10) - C(11) - C(12)	120.9(5)
C(11) - C(12) - C(13)	119.4(5)
O - C(13) - C(8)	117.8(4)
O - C(13) - C(12)	121.3(4)
C(8) - C(13) - C(12)	120.8(4)

Tabela 33 : Ângulos entre os átomos (°), para HBPA.

O ligante HBPA, apresenta um grupo espacial C2/c e consiste em um grupo amina R-NH-R', onde R é um grupo 2-metilpiridina e R' é um grupo 2-metilfenol. Ambos os anéis são aproximadamente coplanares com um ângulo diédrico de 3,5(9)°. O anel piridínico apresenta distâncias C-C  $\cong$  1,38 Å e C-N  $\cong$  1,34 Å, sendo que seus ângulos internos são de  $\sim$  119°, com exceção de C2-N2-C6 com 116°. O anel fenólico apresenta distâncias C-C semelhantes e ângulos internos entre 119 e 121°. O oxigênio fenólico O,

está a  $\sim 1,37$  Å de C13. As distâncias  $C_{ar}-C_{sp^3}$  são de  $\sim 1,50$  Å ao passo que aquelas  $N1-C_{sp^3}$  são  $\sim 1,48$ . O ângulo  $C7-N1-C1$  é de  $112^\circ$ . Os dados referentes aos H's indicam ligações de hidrogênio com distâncias variando de 2,6 a 3,1 Å.

Conforme será visto para os complexos, os comprimentos de ligação  $N1-C_{sp^3}$  e C-C aromáticos tendem a aumentar para  $\sim 1,50$  e 1,41 Å, respectivamente, devido a acomodação dos ligantes em torno do íon metálico, com subsequente diminuição da densidade eletrônica no ligante.

#### 4.3.2. Estrutura do complexo Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]- cobre(II) diperclorato trihidrato, $[Cu^{II}(Hbpa)_2] (ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

A estrutura do complexo  $[Cu^{II}(Hbpa)_2] (ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  pode ser vista abaixo.

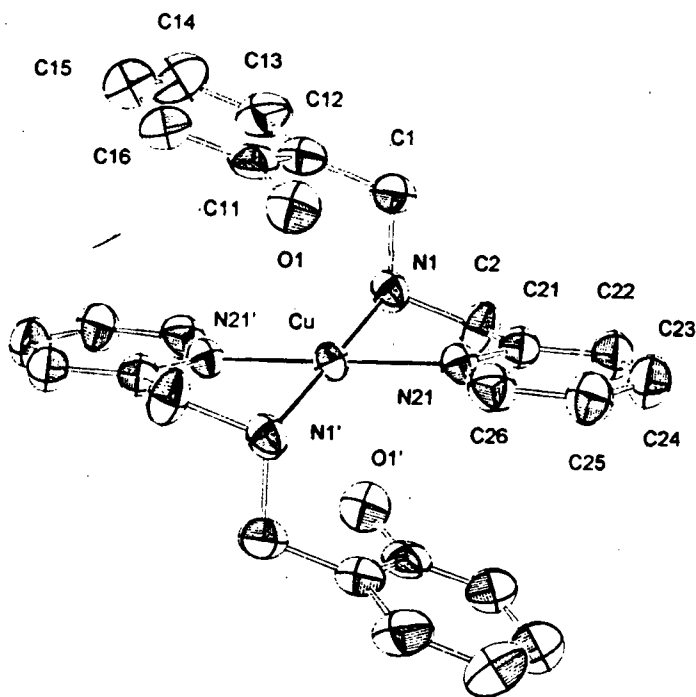


Figura 24: Ortep para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2] (ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

O desenho ORTEP com respeito ao contraíon está na seqüência.

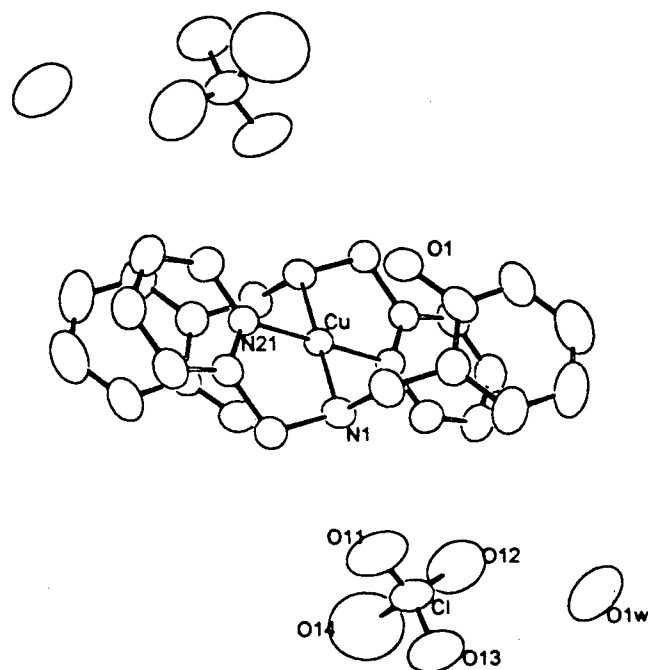


Figura 25: Ortep para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  com contraion.

Formula	Cu <sub>1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl
Peso molecular	394,27
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n (monoclinico)
a	10,358(2) Å
b	11,945(1) Å
c	13,493(1) Å
β	107,33 °
Volume	1586,6 Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculado)	1,648 g.cm <sup>-3</sup>
Dimensões da amostra	0,20 x 0,40 x 0,50 mm
Radiação	MoKα, λ= 0,71073 Å
Temperatura	298 K
Coef. abs. linear (μ)	8,21 cm <sup>-1</sup>
scan technique	θ - 2θ
θ range	2,22 - 25 °
reflex. p/ medida de cela	25
função minimizada	Σw( Fo  -  Fc ) <sup>2</sup>
esquema de pesagem	ω = 1/ σ(F) <sup>2</sup>
R	0,742
R <sub>w</sub>	0,1150
S	3,72

Tabela 34: Dados do cristal para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Equipamento	'Nonius CAD-4'
Método de difração	$\lambda/w/2\lambda q$
F(000)	804
Correção exp. de absorção	'empirical psi scan'
Tmin	0.9146
Tmax	0.9998
Número de reflexões exp.	5815
Número de refl. únicas	2782
Reflexões observadas	2000
Critério p/ reflex. obs.	' $F > 6.0\sigma(F)$ '
$h_{min}$	-11
$h_{max}$	12
$k_{min}$	-14
$k_{max}$	14
$l_{min}$	-15
$l_{max}$	0
Decaimento percentual	-1,4

Tabela 35: Dados de refinamento para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 

Abaixo são vistas as coordenadas atômicas e parâmetros térmicos do complexo.

Átomo	x	y	z	B(eq)
Cu	1.000	0.000	1.0000	2.58 (2)
O1	1.1215 (5)	0.0822 (5)	1.1794 (4)	4.5 (1)
N1	1.1858 (5)	-0.0356 (5)	0.9847 (4)	3.2 (1)
N21	1.0193 (5)	-0.1576 (5)	1.0525 (4)	2.9 (1)
C1	1.3000 (8)	-0.0092 (7)	1.0814 (6)	3.9 (2)
C2	1.1833 (7)	-0.1586 (6)	0.9595 (6)	4.1 (2)
C11	1.2118 (7)	0.1559 (7)	1.1585 (5)	3.8 (2)
C12	1.3010 (7)	0.1128 (7)	1.1079 (6)	3.8 (2)
C13	1.3931 (9)	0.1868 (9)	1.0824 (8)	5.7 (2)
C14	1.393 (1)	0.3022 (9)	1.1080 (9)	7.2 (3)
C15	1.302 (1)	0.3415 (8)	1.1586 (8)	6.6 (3)
C16	1.2070 (9)	0.2668 (8)	1.1830 (7)	5.1 (2)
C22	1.1096 (7)	-0.2188 (6)	1.0238 (5)	3.2 (1)
C23	1.1279 (8)	-0.3326 (7)	1.0432 (6)	4.2 (2)
C24	1.0466 (8)	-0.3848 (7)	1.0973 (6)	4.6 (2)
C25	0.9552 (8)	-0.3224 (7)	1.1299 (6)	4.4 (2)
C26	0.9456 (8)	-0.2081 (7)	1.1065 (6)	3.9 (2)
C1	1.3128 (2)	0.0918 (2)	0.7421 (2)	5.32 (5)
O11	1.302 (1)	0.0162 (8)	0.8134 (7)	11.4 (3)
O12	1.2693 (9)	0.1972 (8)	0.7557 (8)	12.9 (3)
O13	1.4342 (7)	0.0906 (7)	0.7186 (5)	8.1 (2)
O14	1.219 (1)	0.060 (1)	0.6388 (8)	15.2 (4)
O1w	1.4977 (8)	0.3609 (9)	0.8252 (7)	11.5 (3)

Tabela 36: Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

A seguir encontram-se os principais valores de distâncias e ângulos entre os átomos do complexo.

Átomo	Distância (Å)
Cu - N1	2.042(6)
Cu - N21	2.001(5)
Cu - O1	2.475(1)
O1 - C11	1.37(1)
N1 - C1	1.508(8)
N1 - C2	1.51(1)
N21 - C22	1.33(1)
N21 - C26	1.34(1)
C1 - C12	1.50(1)
C2 - C22	1.50(1)
C11 - C12	1.40(1)
C11 - C16	1.37(1)
C12 - C13	1.42(1)
C13 - C14	1.42(1)
C14 - C15	1.40(2)
C15 - C16	1.44(1)
C22 - C23	1.39(1)
C23 - C24	1.41(1)
C24 - C25	1.38(1)
C25 - C26	1.40(1)
C1 - O11	1.35(1)
C1 - O12	1.37(1)
C1 - O13	1.386(8)
C1 - O14	1.49(1)

Tabela 37: Distâncias de ligação entre os átomos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Átomos	Ângulo (°)
N1 Cu N21	80.8(2)
Cu N1 C1	113.1(5)
Cu N1 C2	105.8(4)
C1 N1 C2	110.8(5)
Cu N21 C22	114.8(5)
Cu N21 C26	126.9(5)
C22 N21 C26	118.1(6)
N1 C1 C12	110.8(6)
N1 C2 C22	108.5(6)
O1 C11 C12	117.0(7)
O1 C11 C16	119.6(8)
C12 C11 C16	123.3(8)
C1 C12 C11	120.9(7)
C1 C12 C13	120.4(8)
C11 C12 C13	118.6(8)
C12 C13 C14	120.0(1)
C13 C14 C15	119.0(1)
C14 C15 C16	120.7(9)
C11 C16 C15	117.9(9)
N21 C22 C2	115.2(6)
N21 C22 C23	123.6(7)
C2 C22 C23	121.0(7)
C22 C23 C24	117.4(8)
C23 C24 C25	119.8(8)
C24 C25 C26	117.9(8)
N21 C26 C25	123.1(8)

O11	Cl	O12	115.0(7)
O11	Cl	O13	115.3(6)
O11	Cl	O14	108.8(7)
O12	Cl	O13	113.4(6)
O12	Cl	O14	102.0(7)
O13	Cl	O14	100.0(6)

Tabela 38: Ângulos entre os átomos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

O grupo espacial deste complexo é  $P2_1/n$  (monoclínico), sendo que o átomo de cobre está sobre um elemento de simetria e consistindo em cátions mononucleares de  $[Cu^{II}(Hbpa)_2]^{+2}$  e ânions perclorato não coordenados.

Dois unidades do ligante  $N_2O$ -doador Hbpa estão coordenadas por intermédio dos nitrogênios aminicos e piridínicos de modo equatorial, ao passo que dois oxigênios fenólicos posicionam-se axialmente. Este é um raro exemplo em que ocorre a interação Cu - O sem deprotonação. Os nitrogênios semelhantes ( $N_{am}$  e  $N_{py}$ ) estão trans entre si. O afastamento do átomo de cobre em relação ao plano N1 - N21 - O1 é de 0,974(6) Å, sendo a ligação Cu - O1 praticamente perpendicular.

O anel de cinco membros, formado por Cu - N1 - C2 - C22 - N21, onde N21 é o nitrogênio do grupo 2-metilpiridil, é planar. O anel de seis membros, formado entre Cu - N1 - C1 - C12 - C11 - O1, onde O1 pertence ao grupo fenol adota uma configuração de barco.

As ligações Cu -  $N_{amina}$  (2,042(6) Å) e Cu -  $N_{piridina}$  (2,001(5) Å) no plano equatorial estão em concordância com ambientes quadrado planares<sup>115</sup>, piramidal quadrados<sup>116</sup> e octaédricos distorcidos<sup>117</sup>. Observa-se que os grupos fenólicos do ligante interagem com o metal (Cu - O1 = 2,471 Å). Tais ligações são relativamente longas em comparação àquelas encontradas em complexos neutros como o  $[Cu(bnp)Cl]$  de Rajendran *et al*, com uma distância Cu - Ofenolato = 2,268 Å. Isso determina ligações axiais do tipo Cu - OH<sub>fenol</sub>. Tanto quanto é sabido, este é o primeiro exemplo de um complexo de cobre (II) em que dois oxigênios fenólicos estão coordenados de modo axial, sem deprotonação.

Os grupos perclorato estão ordenados e não ofendem a geometria estabelecida. Três ligações Cl - O são similares, com comprimento variando entre 1,35 e 1,39 Å e uma ligação apresenta-se mais longa, com 1,49 Å. Os ângulos O - Cl - O variam entre 100,0 a 115,3 °, com um valor médio da ordem de 109,1 °.

#### 4.3.3. Estrutura do complexo Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II) diacetato trihidrato, $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ <sup>118,119</sup>.

A seguir visualiza-se o desenho Ortep do complexo.

115) TAMBURINI, S.; VIGATO, P.; COSELATTO, U.: Structure of Copper complexes, *J.C.S. Dalton Trans.*, 1993, 1989.

116) RAJENDRAN, U.; VISWANATAN, R.; PALANIANDAVAR, M.; LAKSHMINARAYANAN, M.: Copper complexes of novel tripoidal ligands, *J.C.S. Dalton Trans.*, 3563. 1992.

117) RANFOLD, J.; SODLER, P.; TOCHER, D.: Synthesis & structure of new Copper complexes, *J.C.S. Dalton Trans.*, 3393, 1993.

118) VERANI, C.N.; NEVES, A.; VENCATO, I.: Crystal structure of Bis [(2-hidróxibenzil) (2-metil piridil) amino]- cobre(II) diacetato trihidrato,  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ , *Resumo da 13a Reunião Soc. Bras. Crist.*, 29, 1995.

119) NEVES, A.; VERANI, C. N.; VENCATO, I.: Bis [(2-hydroxybenzil) (2-methypyridil)amino]- copper (II) diacetato trihydrate,  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ , *Acta Crys.* aceito para publicação.



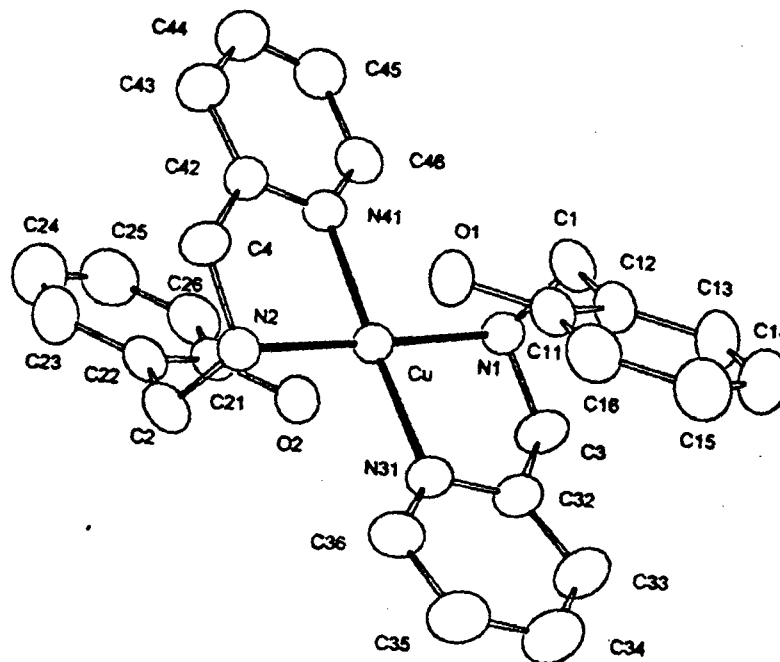


Figura 26: Ortep para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>](OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O  
Segue-se o desenho ORTEP considerando a presença do contraíon.

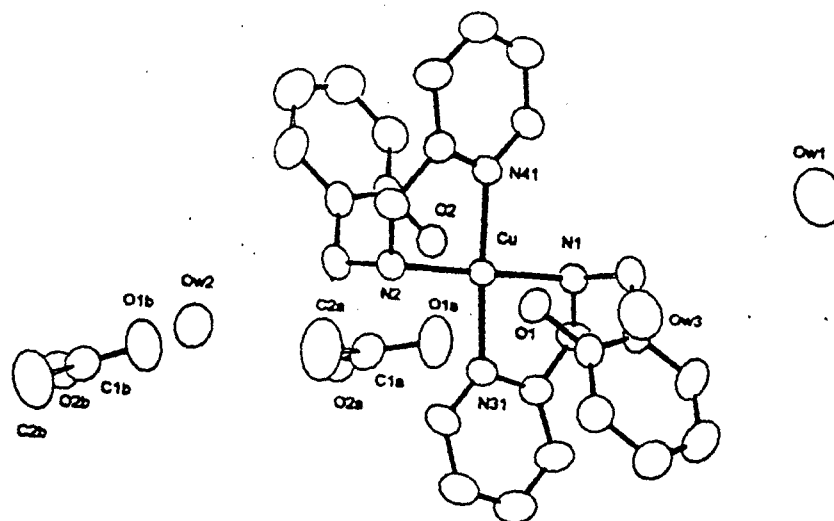


Figura 27: Ortep de [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>](OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O com contraíon.

Na seqüência são colocados os dados referentes ao cristal e refinamento do composto. Os softwares utilizados são os mesmos citados anteriormente 110 - 113.

Fórmula	$\text{Cu}_1\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9$
Peso molecular	658,17
Grupo espacial	P -1 (triclinico)
a	11.356(1) Å
b	11.862(1) Å
c	12.989(1) Å
$\alpha$	106.88(1) °
$\beta$	102.95(1) °
$\gamma$	94.38(1) °
Volume	1612.8(1) Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculado)	1,355 g.cm <sup>-3</sup>
Dimensões da amostra	0.55 x 0.45 x 0.40 mm
Radiação	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Temperatura	298 K
Coef. abs. linear ( $\mu$ )	7,32 cm <sup>-1</sup>
scan technique	w - 2 $\theta$
$\theta$ range	2,1 - 25
Reflex. p/ medida de cela	25
Função minimizada	$\sum w( F_o  -  F_c )^2$
Sistema de peso	$\omega = 1 / \sigma(F)^2$
$R = \sum [  F_o  -  F_c  ] / \sum  F_o $	0,061
$R_w$	0,082
S	1,96

Tabela 39: Dados do cristal para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Método de difração	$\backslash w/2\backslash q$
F(000)	686
Correção exp. de absorção	'empirical psi scan'
Tmin	0.9694
Tmax	0.9998
Número de reflexões exp.	5668
Número total de reflexões	5367
Reflexões observadas	4550
Critério p/ reflex. obs.	' $F > 6.0\sigma(F)$ '
$h_{\text{min}}$	-13
$h_{\text{max}}$	13
$k_{\text{min}}$	0
$k_{\text{max}}$	14
$l_{\text{min}}$	-15
$l_{\text{max}}$	14
Reflexões de controle	2
Tempo entre difr. padrão	120
Decaimento percentual	-3.6

Tabela 40: Dados de refinamento para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A seguir são vistas as coordenadas atômicas e parâmetros térmicos do complexo.

Átomo	x	y	z	B(eq)
Cu	0.22505 (7)	0.23005 (6)	0.24556 (6)	2.64 (1)
O1	0.4365 (4)	0.2653 (4)	0.3682 (4)	3.4 (1)
O2	0.0161 (4)	0.1874 (4)	0.1264 (4)	3.5 (1)
N1	0.2379 (5)	0.4055 (4)	0.2683 (4)	2.9 (1)
N2	0.2179 (5)	0.0567 (4)	0.2305 (4)	2.8 (1)
N31	0.3175 (5)	0.2315 (4)	0.1263 (4)	3.2 (1)
N41	0.1447 (4)	0.2336 (4)	0.3720 (4)	2.9 (1)
C1	0.3362 (6)	0.4777 (5)	0.3717 (5)	3.4 (1)
C2	0.1142 (6)	-0.0204 (6)	0.1374 (5)	3.5 (1)
C3	0.2533 (6)	0.4257 (6)	0.1634 (5)	3.6 (1)
C4	0.2176 (6)	0.0430 (5)	0.3416 (5)	3.3 (1)
C11	0.5106 (6)	0.3548 (5)	0.3563 (5)	3.1 (1)
C12	0.4643 (6)	0.4613 (5)	0.3574 (5)	3.2 (1)
C13	0.5379 (7)	0.5557 (6)	0.3480 (6)	4.5 (2)
C14	0.6569 (7)	0.5426 (7)	0.3365 (7)	5.3 (2)
C15	0.7016 (7)	0.4349 (7)	0.3340 (6)	4.9 (2)
C16	0.6285 (6)	0.3409 (6)	0.3446 (6)	4.0 (2)
C21	-0.0550 (6)	0.1068 (6)	0.1520 (5)	3.3 (1)
C22	-0.0090 (6)	0.0016 (6)	0.1590 (5)	3.4 (1)
C23	-0.0786 (7)	-0.0834 (7)	0.1852 (6)	4.8 (2)
C24	-0.1932 (8)	-0.0635 (8)	0.2050 (8)	6.2 (2)
C25	-0.2388 (8)	0.0435 (9)	0.1975 (7)	6.0 (2)
C26	-0.1696 (7)	0.1286 (7)	0.1710 (6)	4.6 (2)
C32	0.3308 (6)	0.3393 (5)	0.1122 (5)	3.2 (1)
C33	0.4099 (6)	0.3699 (6)	0.0537 (6)	4.2 (2)
C34	0.4784 (7)	0.2834 (7)	0.0079 (6)	5.0 (2)
C35	0.4652 (7)	0.1722 (7)	0.0233 (6)	4.9 (2)
C36	0.3833 (6)	0.1480 (6)	0.0829 (5)	4.1 (2)
C42	0.1528 (5)	0.1352 (5)	0.4033 (5)	2.9 (1)
C43	0.1058 (6)	0.1188 (6)	0.4894 (5)	3.9 (2)
C44	0.0444 (6)	0.2079 (7)	0.5421 (6)	4.4 (2)
C45	0.0322 (7)	0.3082 (7)	0.5066 (6)	4.4 (2)
C46	0.0831 (6)	0.3187 (6)	0.4208 (5)	3.7 (2)
O1a	0.5216 (4)	0.0669 (4)	0.3501 (5)	5.0 (1)
O2a	0.4114 (4)	-0.0727 (4)	0.1978 (4)	4.1 (1)
C1a	0.4879 (6)	-0.0397 (5)	0.2896 (6)	3.7 (1)
C2a	0.5450 (8)	-0.1336 (6)	0.3352 (7)	6.2 (2)
O1b	0.0933 (5)	-0.3572 (4)	-0.0892 (4)	5.3 (1)
O2b	-0.0108 (4)	-0.4929 (4)	-0.2487 (4)	4.2 (1)
C1b	0.0693 (6)	-0.4609 (6)	-0.1593 (6)	3.9 (2)
C2b	0.1477 (8)	-0.5529 (6)	-0.1281 (7)	6.3 (2)
Ow1	0.2450 (7)	0.8757 (7)	0.5039 (6)	8.9 (2)
Ow2	0.2716 (5)	-0.2989 (4)	0.1144 (4)	5.0 (1)
Ow3	0.1569 (6)	0.7123 (6)	0.2886 (5)	7.4 (2)

Tabela 41: Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ 

Abaixo encontram-se os valores de distâncias e ângulos entre os átomos do complexo.

Átomo	Distância (Å)
Cu - O1	2.494(6)
Cu - O2	2.449(6)

Cu - N1	2.004(5)
Cu - N2	2.002(5)
Cu - N31	2.060(6)
Cu - N41	2.042(6)
O1 - C11	1.369(8)
O2 - C21	1.365(9)
N1 - C1	1.516(7)
N1 - C3	1.495(9)
N2 - C2	1.497(7)
N2 - C4	1.499(9)
N31 - C32	1.345(9)
N31 - C36	1.355(9)
N41 - C42	1.345(9)
N41 - C46	1.358(9)
C1 - C12	1.53(1)
C2 - C22	1.51(1)
C3 - C32	1.506(9)
C4 - C42	1.502(9)
C11 - C12	1.403(9)
C11 - C16	1.40(1)
C12 - C13	1.40(1)
C13 - C14	1.41(1)
C14 - C15	1.40(1)
C15 - C16	1.40(1)
C21 - C22	1.41(1)
C21 - C26	1.41(1)
C22 - C23	1.40(1)
C23 - C24	1.41(1)
C24 - C25	1.43(1)
C25 - C26	1.40(1)
C32 - C33	1.39(1)
C33 - C34	1.41(1)
C34 - C35	1.39(1)
C35 - C36	1.40(1)
C42 - C43	1.40(1)
C43 - C44	1.41(1)
C44 - C45	1.40(1)
C45 - C46	1.40(1)
O1a - C1a	1.255(7)
O2a - C1a	1.242(7)
C1a - C2a	1.53(1)
O1b - C1b	1.266(7)
O2b - C1b	1.240(7)
C1b - C2b	1.55(1)
O1 - O1a	2.580
O1a - Ow1	2.795
O1b - O2	2.551
O1b - Ow2	2.811
O2a - Ow2	2.791
Ow2 - Ow3	2.829
Ow3 - O2b	2.822
Ow3 - Ow1	2.806

Tabela 42: Distâncias de ligação entre os átomos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$

Átomos			Ângulo (°)
N1	Cu	N2	177.1(2)
N1	Cu	N31	83.3(2)
N1	Cu	N41	95.7(2)
N2	Cu	N31	97.8(2)
N2	Cu	N41	83.0(2)
N31	Cu	N41	176.0(2)
Cu	N1	C1	112.3(4)
Cu	N1	C3	108.0(3)
C1	N1	C3	114.2(5)
Cu	N2	C2	113.1(4)
Cu	N2	C4	108.0(3)
C2	N2	C4	113.7(5)
Cu	N31	C32	111.9(4)
Cu	N31	C36	126.7(5)
C32	N31	C36	119.8(6)
Cu	N41	C42	112.6(4)
Cu	N1	C46	127.6(5)
C42	N1	C46	119.8(6)
N1	C1	C12	111.8(5)
N2	C2	C22	112.1(5)
N1	C3	C32	109.4(6)
N2	C4	C42	110.5(5)
O1	C11	C12	117.6(6)
O1	C11	C12	117.6(6)
O1	C11	C16	121.2(6)
C12	C11	C16	121.2(6)
C1	C12	C11	121.5(6)
C1	C12	C13	119.1(6)
C11	C12	C13	119.4(7)
C12	C13	C14	119.8(7)
C13	C14	C15	120.3(8)
C14	C15	C16	120.0(8)
C11	C16	C15	119.3(7)
O2	C21	C22	117.5(6)
O2	C21	C26	121.1(7)
C22	C21	C26	121.4(7)
C2	C22	C21	120.5(6)
C2	C22	C23	120.0(6)
C21	C22	C23	119.5(7)
C22	C23	C24	120.1(8)
C23	C24	C25	119.8(9)
C24	C25	C26	120.2(8)
C21	C26	C25	118.9(8)
N31	C32	C3	115.7(6)
N31	C32	C33	122.7(6)
C3	C32	C33	121.7(6)
C32	C33	C34	117.9(7)
C33	C34	C35	119.3(8)
C34	C35	C36	119.4(7)
N31	C36	C35	120.9(7)
N41	C42	C4	116.4(6)
N41	C42	C43	122.6(6)
C4	C42	C43	121.0(6)
C42	C43	C44	117.8(7)

C43	C44	C45	119.4(7)
C44	C45	C46	119.3(7)
N41	C46	C45	121.0(7)
O1a	C1a	O2a	124.6(7)
O1a	C1a	C2a	116.4(6)
O2a	C1a	C2a	119.0(5)
O1b	C1b	O2b	125.3(7)
O1b	C1b	C2b	115.9(6)
O2b	C1b	C2b	118.8(6)
O1	O1a	Ow1	106.2
Ow2	O1b	O2	116.0
O2a	Ow2	O1b	118.3
O2a	Ow2	Ow3	99.5
O1b	Ow2	Ow3	109.7
O2b	Ow3	Ow1	121.6
Ow2	Ow3	Ow1	123.6
Ow2	Ow3	O2b	110.6

Tabela 43: Ângulos entre os átomos para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ .

A estrutura deste complexo também consiste em cátions mononucleares de  $[Cu^{II}(Hbpa)_2]^{+2}$  e de ânions acetato não coordenados, no lugar daqueles percloratos já descritos, todavia apresenta um grupo espacial P-1.

Os ligantes tridentados Hbpa estão ligados equatorialmente ao metal por intermédio dos nitrogênios amínicos e piridínicos. Átomos semelhantes ( $2N_{amínicos}$  e  $2N_{piridínicos}$ ) ocupam posições trans entre si. Os oxigênios ( $O_{fenólicos}$ ) estão ocupando posições axiais, completando a esfera de coordenação.

O plano equatorial formado por N1 - N2 - N31 - N41 é planar estando o centro metálico deslocado em 0,012(5) Å. As ligações Cu - O1 e Cu - O2 são quase perpendiculares a este plano, apresentando um ângulo O1 - Cu - O2 igual a 177,6(1)°. O centro metálico move-se em direção a O2 em 0,057 Å, ficando levemente fora do plano.

Os dois anéis quelatos de seis membros ( $CuNC_3O$ ) adotam conformações de cadeira com ângulos de torção N1 - C1 - C12 - C11 de -72,3(7)° e N2 - C2 - C22 - C21 de 72,8(7)°. Os anéis de cinco membros remanescentes, formados pelos grupos 2 - metil piridil, são planares, com a soma dos ângulos internos de 528,3° e 530,2° para os anéis Cu - N31 - C32 - C3 - N1 e Cu - N41 - C42 - C4 - N4, respectivamente. Os dois anéis piridínicos são planares, com um ângulo diédrico de 17,8(5) Å.

Os comprimentos de ligação, entre Cu -  $N_{amínia}$  (2,003(5) Å) e Cu -  $N_{piridina}$  (2,051(6) Å) também são concordantes com os valores aceitos para ambientes SP, SPy e Oh distorcido, como discutido anteriormente.

Os dois grupos fenólicos do ligante também estão interagindo com o metal (Cu - O1 = 2,494(6) Å e Cu - O2 = 2,449(6) Å), determinando ligações axiais do tipo Cu -  $OH_{fenol}$ . Este seria o segundo exemplo de um complexo de cobre (II) em que dois oxigênios fenólicos estão coordenados de modo axial, *sem deprotonação*, conforme discutido anteriormente.

Por fim os grupos acetato estão ordenados e não exibem nenhuma distorção significativa na geometria planar. As ligações C - O variam entre 1,240(7) Å a 1,266(7) Å, enquanto as ligações C - C exibem valores da ordem de 1,53(1) a 1,55(1) Å. Os ângulos O - C - O variam entre 115,9(6) e 125,3(7)°.

Conforme pode ser observado ambas as estruturas são compostas de cátions mononucleares  $[Cu^{II}(Hbpa)_2]^{+2}$  e de ânions não coordenados. As principais semelhanças

dizem respeito à estequiometria, forma de acomodação das unidades HBPA e posições relativas de nitrogênios similares e dos oxigênios em relação ao íon metálico. Já a principal diferença diz respeito aos grupos espaciais distintos -  $P2_1/n$  para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  e  $P-1$  para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ . O fato de o íon  $Cu(II)$  do primeiro composto estar sobre um elemento de simetria implica na geração de uma molécula simétrica, com distâncias  $Cu-N$ (amínicos e piridínicos) e  $Cu-O$  iguais e com  $180^\circ$  entre si, o que diminui a exatidão das medidas, em comparação com o segundo. Tanto os grupos espaciais como os hábitos cristalinos monoclinico e triclinico, respectivamente, devem ser atribuídos a diferentes interações cátion complexo - contraíons.

**4.3.4. Estrutura do complexo acetato de (Cu-acetato, Cu'-aquo [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metil- piridil)-aminometil] 4- metilfenolato) dicobre (II) , tetra-hidrato,  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .**

Também o complexo  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$  rendeu cristais para a análise de raios X. Abaixo vê-se o desenho Ortep.

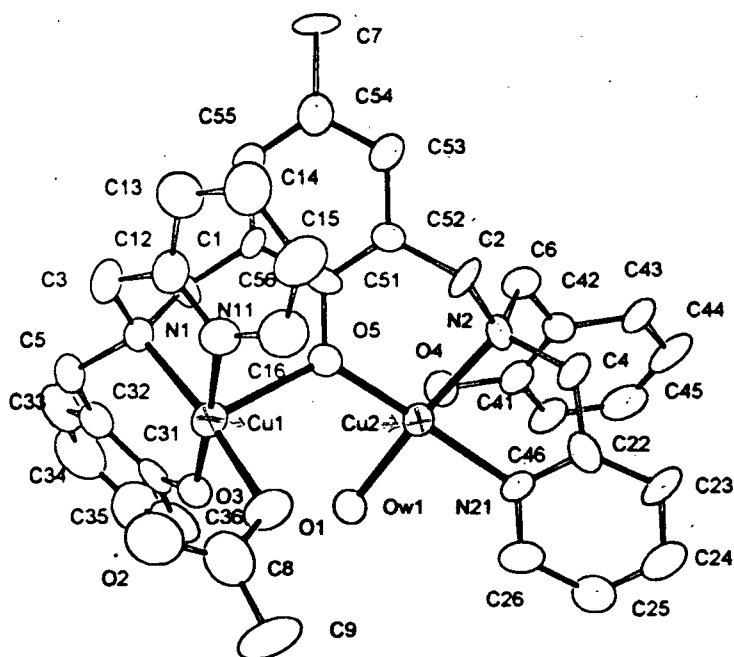


Figura 28: Ortep para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$

Fórmula	$Cu_2C_{39}H_{50}N_4O_{12}$
Peso molecular	893,94
Grupo espacial	$P2_1/n$ (monoclinico)
a	12,278(3)
b	27,150(2)
c	13,266(4)
$\beta$	$113,12^\circ$

Volume	4067(1) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculado)	1,432 g.cm <sup>-1</sup>
Dimensões da amostra	0.11 x 0.56 x 0.56
Radiação	MoKα, λ = 0,7103
Temperatura	298 K
Coef. abs. linear (μ)	11,08 cm <sup>-1</sup>
scan technique	θ - 2θ
θ range	2,3 - 18,8
reflex. p/ medida de cela	22
função minimizada	Σw( Fo  -  Fc ) <sup>2</sup>
sistema de pesagem	ω = 1/σ(F) <sup>2</sup>
R = Σ [  Fo  -  Fc  ] / Σ  Fo	0,0623
R <sub>w</sub>	0,0781
S	2,63

Tabela 44: Dados do cristal para [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O

Método de difração	ω/2θ
F(000)	1828
Correção exp. de absorção	'empirical psi scan'
Tmin	0.8876
Tmax	0.9993
Número de refl. únicas	3453
Reflexões observadas	2123
Critério p/ reflex. obs.	'F > 6.0σ(F)'
h <sub>min</sub>	-10
h <sub>max</sub>	11
k <sub>min</sub>	-24
k <sub>max</sub>	0
l <sub>min</sub>	-12
l <sub>max</sub>	0
Decaimento percentual	-1,2

Tabela 45: Dados de refinamento para [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O.

Na seqüência são colocados os dados cristalográficos e os comprimentos e ângulos de ligação do composto.

Atomo	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Cu1	0.7594(1)	0.33500(6)	0.7169(1)	3.04(4)
Cu2	0.6814(1)	0.39917(6)	0.4494(1)	2.60(4)
O1	0.7761(7)	0.4055(3)	0.7453(6)	4.1(3)
O2	0.8380(9)	0.3892(4)	0.9221(7)	6.3(3)
O3	0.5919(6)	0.3427(3)	0.6797(6)	3.2(2)
O4	0.5250(6)	0.3695(3)	0.2808(6)	3.1(2)
O5	0.7419(6)	0.3414(3)	0.5359(6)	2.7(2)
N1	0.7462(8)	0.2606(4)	0.7058(7)	2.7(3)
N2	0.7974(7)	0.3972(4)	0.3734(7)	2.5(3)
N11	0.9318(8)	0.3218(4)	0.7562(8)	3.3(3)
N21	0.6471(8)	0.4667(4)	0.3829(7)	2.5(3)
C1	0.704(1)	0.2424(5)	0.5877(9)	3.4(3)
C2	0.9090(9)	0.3707(4)	0.4447(9)	2.6(3)
C3	0.866(1)	0.2398(5)	0.775(1)	3.4(4)
C4	0.833(1)	0.4491(4)	0.363(1)	3.0(3)



C5	0.6600(9)	0.2432(5)	0.7532(9)	3.2(3)
C6	0.748(1)	0.3701(5)	0.2625(9)	2.6(3)
C7	0.997(1)	0.1891(5)	0.424(1)	4.2(4)
C8	0.806(1)	0.4201(6)	0.842(1)	5.1(4)
C9	0.801(1)	0.4740(5)	0.866(1)	6.7(5)
C12	0.958(1)	0.2736(5)	0.7667(9)	3.6(4)
C13	1.066(1)	0.2539(6)	0.770(1)	4.5(4)
C14	1.151(1)	0.2891(6)	0.763(1)	5.4(5)
C15	1.122(1)	0.3398(6)	0.753(1)	5.0(5)
C16	1.011(1)	0.3545(5)	0.751(1)	4.2(4)
C22	0.726(1)	0.4822(5)	0.3424(9)	2.9(4)
C23	0.714(1)	0.5262(5)	0.286(1)	4.0(4)
C24	0.612(1)	0.5570(5)	0.274(1)	4.6(4)
C25	0.530(1)	0.5397(5)	0.318(1)	3.9(4)
C26	0.549(1)	0.4949(5)	0.3717(9)	3.4(4)
C31	0.505(1)	0.3072(5)	0.6524(9)	3.3(3)
C32	0.5353(9)	0.2582(5)	0.6845(9)	3.0(3)
C33	0.444(1)	0.2226(5)	0.653(1)	5.2(4)
C34	0.324(1)	0.2367(6)	0.592(1)	6.0(5)
C35	0.299(1)	0.2864(6)	0.565(1)	6.0(5)
C36	0.390(1)	0.3243(6)	0.594(1)	4.7(4)
C41	0.529(1)	0.3925(4)	0.1898(9)	2.9(3)
C42	0.6407(9)	0.3948(4)	0.1813(9)	2.4(3)
C43	0.645(1)	0.4189(4)	0.0891(9)	3.0(4)
C44	0.542(1)	0.4401(5)	0.009(1)	4.0(4)
C45	0.434(1)	0.4365(5)	0.022(1)	4.1(4)
C46	0.427(1)	0.4134(5)	0.1125(9)	3.2(4)
C51	0.8048(9)	0.3067(5)	0.5113(9)	2.4(3)
C52	0.8838(9)	0.3183(4)	0.4637(9)	2.3(3)
C53	0.948(1)	0.2801(5)	0.4355(9)	3.1(4)
C54	0.932(1)	0.2307(5)	0.4581(9)	3.1(4)
C55	0.857(1)	0.2187(5)	0.5126(9)	3.3(4)
C56	0.7924(9)	0.2569(4)	0.5384(8)	2.3(3)
Ow1	0.5600(6)	0.4040(3)	0.5126(6)	2.9(2)
Ow2	0.875(1)	0.4616(5)	0.6221(9)	9.2(3)
Ow3	0.9164(9)	0.5189(4)	0.1753(9)	7.5(3)
Ow4	0.607(1)	0.0967(5)	0.4835(9)	8.9(3)
Ow5	0.9471(9)	0.4191(4)	0.1385(8)	6.8(3)
O1a	0.8604(8)	0.1086(4)	0.8399(7)	5.7(3)
O2a	0.6850(9)	0.1087(4)	0.7114(8)	7.2(3)
C1a	0.754(1)	0.0997(6)	0.811(1)	5.5(4)
C2a	0.701(1)	0.0839(6)	0.888(1)	6.1(4)

Tabela 46: Dados cristalográficos para  $[Cu_2(Hbbmp)(OAc)(H_2O)] OAc 4H_2O$ .

Abaixo os comprimentos de ligação. Por questão de comodidade e de racionalização do espaço, a tabela abaixo está colocada de modo diferente das anteriores

Átomo 1	Átomo 2	Distância (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distância (Å)
Cu1	Cu2	3.724(2)			
Cu1	O1	1.946(9)	N21	C26	1.38(2)
Cu1	O3	1.929(8)	C1	C56	1.53(2)
Cu1	N1	2.03(1)	C2	C52	1.50(2)
Cu1	N11	2.00(1)	C3	C12	1.49(2)
Cu2	O5	1.913(7)	C4	C22	1.53(2)
Cu2	N2	2.04(1)	C5	C32	1.50(1)

Cu2	N21	2.007(9)	C6	C42	1.50(1)
Cu2	Ow1	1.982(9)	C7	C54	1.55(2)
O1	C8	1.26(2)	C8	C9	1.50(2)
O2	C8	1.28(2)	C12	C13	1.42(2)
O3	C31	1.37(1)	C13	C14	1.45(2)
O4	C41	1.38(2)	C14	C15	1.42(2)
O5	C51	1.34(2)	C15	C16	1.42(2)
N1	C1	1.53(1)	C22	C23	1.39(2)
N1	C3	1.50(1)	C23	C24	1.46(2)
N1	C5	1.51(2)	C24	C25	1.42(2)
N2	C2	1.51(1)	C25	C26	1.39(2)
N2	C4	1.50(2)	C31	C32	1.40(2)
N2	C6	1.54(1)	C31	C36	1.40(2)
N11	C12	1.34(2)	C32	C33	1.41(2)
N11	C16	1.34(2)	C33	C34	1.43(2)
N21	C22	1.34(2)	C34	C35	1.40(2)
C35	C36	1.45(2)	C51	C56	1.42(2)
C41	C42	1.42(2)	C52	C53	1.43(2)
C41	C46	1.39(1)	C53	C54	1.40(2)
C42	C43	1.41(2)	C54	C55	1.41(2)
C43	C44	1.42(2)	C55	C56	1.43(2)
C44	C45	1.42(2)	O1a	C1a	1.24(2)
C45	C46	1.38(2)	O2a	C1a	1.28(2)
C51	C52	1.39(2)	C1a	C2a	1.47(3)

Tabela 47: Comprimentos de ligação para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

Na seqüência os ângulos de ligação.

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ângulo ( $^{\circ}$ )	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ângulo ( $^{\circ}$ )
Cu1	O5	Cu2	122.4(4)	Cu2	N2	C4	107.6(8)
O1	Cu1	O3	88.0(4)	Cu2	N2	C6	113.4(7)
O1	Cu1	N1	173.5(4)	C2	N2	C4	106.3(8)
O1	Cu1	N11	96.0(4)	C2	N2	C6	106.8(9)
O3	Cu1	N1	92.4(4)	C4	N2	C6	112.6(9)
O3	Cu1	N11	175.9(4)	Cu1	N11	C12	112.6(8)
N1	Cu1	N11	83.5(4)	Cu1	N11	C16	125.5(8)
O5	Cu2	N2	95.3(4)	C12	N11	C16	120.(1)
O5	Cu2	N21	168.0(3)	Cu2	N21	C22	113.7(8)
O5	Cu2	Ow1	88.8(3)	Cu2	N21	C26	125.1(9)
N2	Cu2	N21	82.8(4)	C22	N21	C26	121.(1)
N2	Cu2	Ow1	175.4(3)	N1	C1	C56	110.0(9)
N21	Cu2	Ow1	93.6(4)	N2	C2	C52	111.2(8)
Cu1	O1	C8	118.2(9)	N1	C3	C12	108(1)
Cu1	O3	C31	128.9(7)	N2	C4	C22	108(1)
Cu2	O5	C51	123.8(7)	N1	C5	C32	112(1)
Cu1	N1	C1	112.5(7)	N2	C6	C42	112(1)
Cu1	N1	C3	107.4(7)	O1	C8	O2	121.(1)
Cu1	N1	C5	109.3(8)	O1	C8	C9	120.(1)
C1	N1	C3	111(1)	O2	C8	C9	119.(1)
C1	N1	C5	108.3(8)	N11	C12	C3	117.(1)
C3	N1	C5	107.9(9)	N11	C12	C13	124.(1)
Cu2	N2	C2	109.9(7)	O4	C41	C42	117.3(9)
C3	C12	C13	119.(1)	O4	C41	C46	120.(1)
C12	C13	C14	116.(1)	C42	C41	C46	123.(1)
C13	C14	C15	119.(1)	C6	C42	C41	122.(1)
C14	C15	C16	119.(1)	C6	C42	C43	121.(1)
N11	C16	C15	122.(1)				

N21	C22	C4	116. (1)	C41	C42	C43	117.3 (9)
N21	C22	C23	123. (1)	C42	C43	C44	121. (1)
C4	C22	C23	120. (1)	C43	C44	C45	119. (1)
C22	C23	C24	117. (1)	C44	C45	C46	121. (1)
C23	C24	C25	119. (1)	C41	C46	C45	119. (1)
C24	C25	C26	120. (1)	O5	C51	C52	122. (1)
N21	C26	C25	120. (1)	O5	C51	C56	119. (1)
O3	C31	C32	120.2 (9)	C52	C51	C56	120. (1)
O3	C31	C36	115. (1)	C2	C52	C51	121. (1)
C32	C31	C36	125. (1)	C2	C52	C53	118. (1)
C5	C32	C31	122. (1)	C51	C52	C53	121. (1)
C5	C32	C33	120. (1)	C52	C53	C54	120. (1)
C31	C32	C33	118 (1)	C7	C54	C53	120. (1)
C32	C33	C34	121. (1)	C7	C54	C55	120. (1)
C33	C34	C35	118. (1)	C53	C54	C55	120. (1)
C34	C35	C36	123. (1)	C54	C55	C56	119. (1)
C31	C36	C35	115. (1)	C1	C56	C51	121. (1)
C1	C56	C55	118. (1)	O1a	C1a	C2a	123. (1)
C51	C56	C55	121. (1)	O2a	C1a	C2a	119. (1)
O1a	C1a	O2a	118. (2)				

Tabela 48: Principais ângulos para  $[Cu_2(Hbbmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

A estrutura do complexo  $[Cu_2(Hbbmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$  é composta por uma unidade de ligante coordenada à dois centros de cobre(II), Cu1 e Cu2, estando o primeiro em um ambiente piramidal quadrado e o segundo disposto de forma planar.

O centro Cu1 exibe uma ligação longa Cu1 - O5 (2,34 Å) com o oxigênio do fenolato, bem como um grupo acetato coordenado de forma terminal (monodentado), com uma distância de Cu1 - O1 igual a 1,96(7) Å. A esfera de coordenação do Cu1 se completa com os nitrogênios amínicos, piridínicos e o oxigênio fenólico ( $N_{amin.}$ ,  $N_{py}$  e  $O_{phenol}$ ) do ligante.

O centro planar Cu2 exibe uma distância Cu2 - O5 igual a 1,91(5) Å, portanto, menor do que a equivalente Cu1 - O5. A esfera de coordenação para Cu2 se completa com uma ligação amínica Cu2 - N2 de 2,04(7) Å de comprimento e outra ligação piridínica Cu2 - N21 de 2,01(7) Å, além da presença de uma molécula de água coordenada via oxigênio (Cu2 - Ow) à 1,96(8) Å. O oxigênio O4 permanece protonado e se mantém a 2,45 Å do centro Cu2, indicando assim, fraca interação, da mesma forma como ocorrido para os complexos mononucleares.

A distância Cu1 - Cu2 é de 3,724 Å, comparável com as distâncias de íons cobre (II) encontrados para as enzimas em estudo, de ~3,66 Å<sup>120</sup>.

#### 4.4. Espectroscopia Eletrônica :

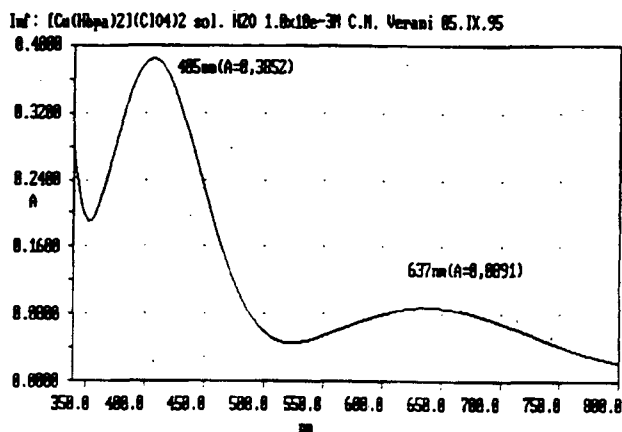
##### 4.4.1 Complexos mononucleares

Como descrito na síntese, há a geração de uma espécie verde quando em solução e de um precipitado lilás quando em estado sólido. Propõe-se a geração de novas espécies dependentes do solvente utilizado.

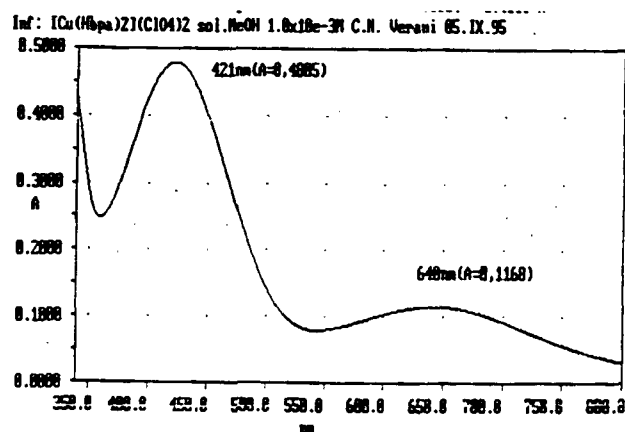
<sup>120</sup>) SORRELL, T.; GARRITY, M.; ELLIS, D.: Synthesis and reactivity of binuclear copper complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 166, 71, 1989.

Procedeu-se à leitura do espectro do complexo  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  em água ( $H_2O$ ), metanol (MeOH), acetonitrila (MeCN) e dimetilformamida (DMF) e dos demais em acetonitrila e dimetilformamida.

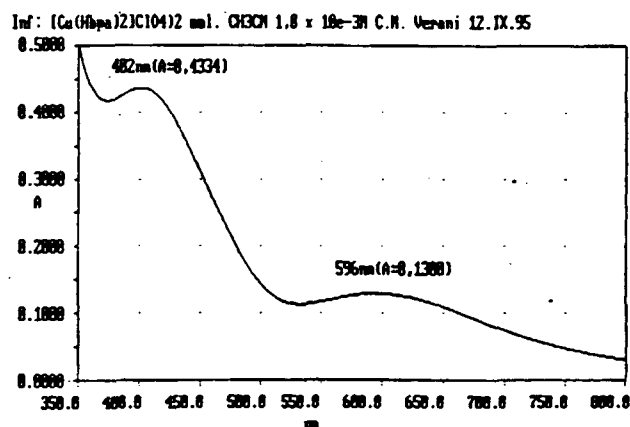
Os resultados são vistos a seguir.



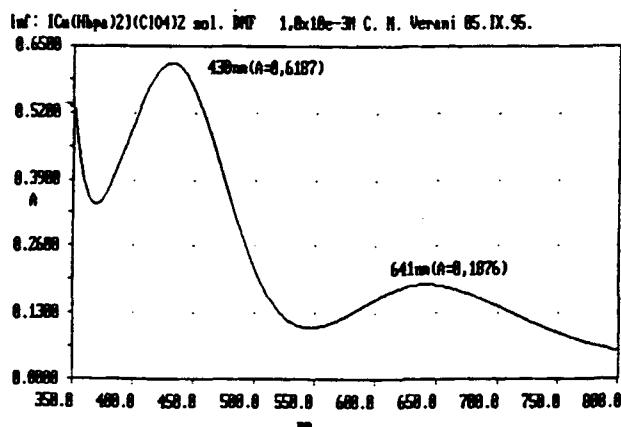
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29: espectro visível de  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . (a) água; (b) metanol; (c) acetonitrila (d) DMF

Inf: [Cu(Hbpa)2](ClO4)2 solucoes 1,8x10<sup>-3</sup>M C. N. Verani 12.IX.95.

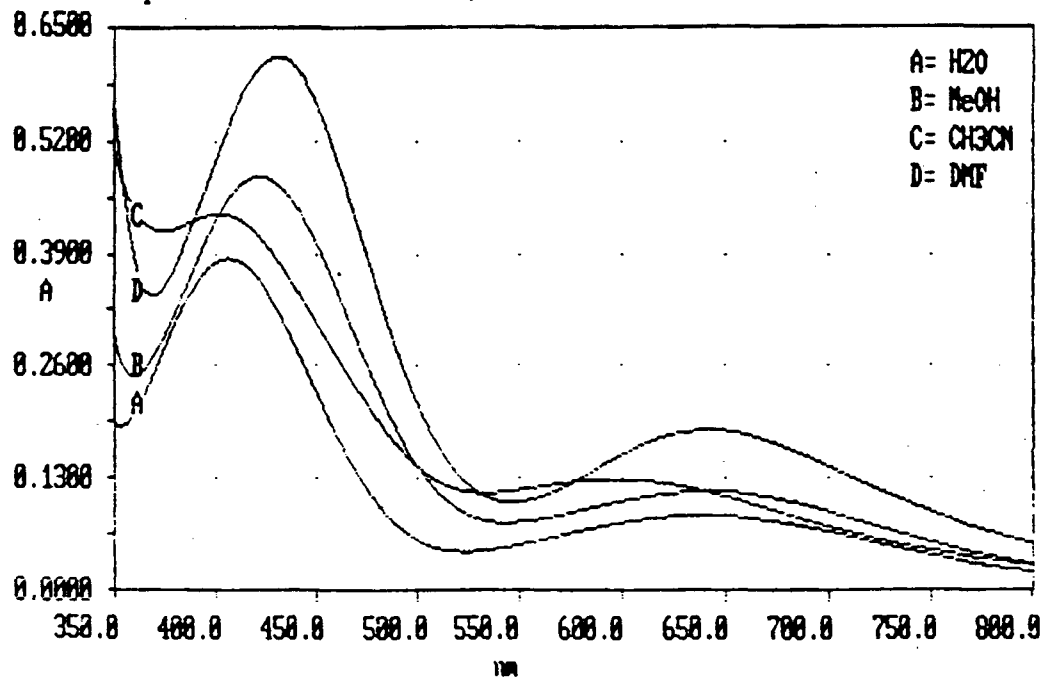
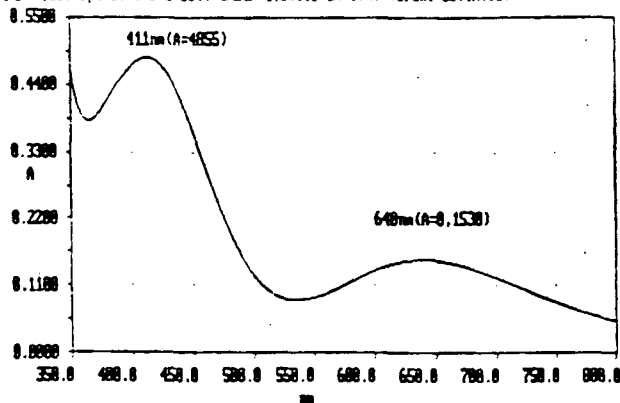


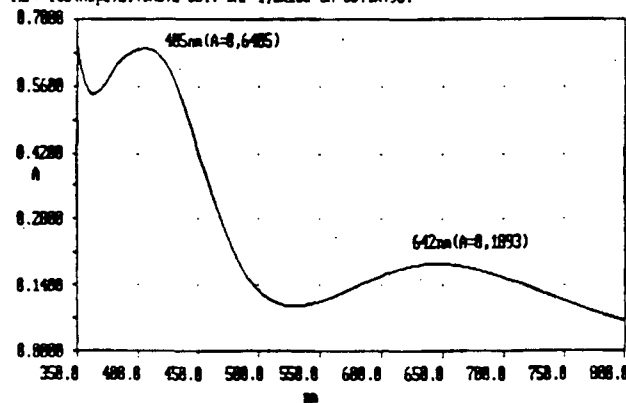
Figura 30: Sobreposição de espectros para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Inf: [Cu(Hbpa)2](OAc)2 sol. CH3CN 1,8x10<sup>-3</sup>M C.N. Verani 08.IX.95.



(a)

Inf: [Cu(Hbpa)2](OAc)2 sol. DMF 1,8x10<sup>-3</sup>M 08.IX.95.



(b)

Figura 31: Espectro visível para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ . (a) acetoneitrila; (b) DMF.

Inf: [Cu(Hbpa)<sub>2</sub>](OAc)<sub>2</sub> solucoes 1,6x10<sup>-3</sup>M C. N. Verani 08.IX.95

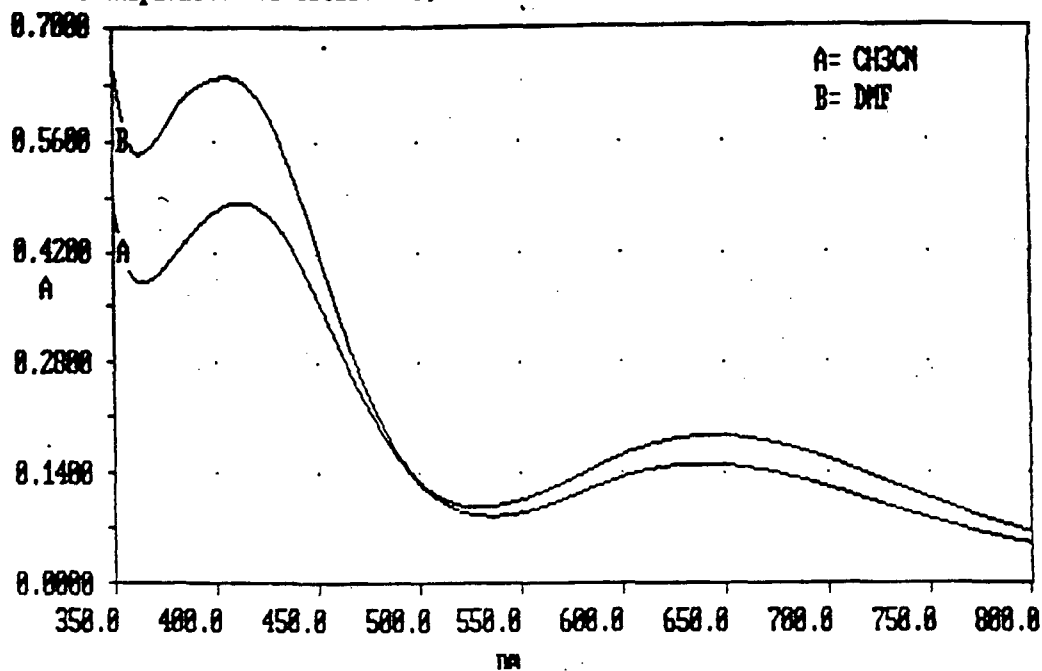
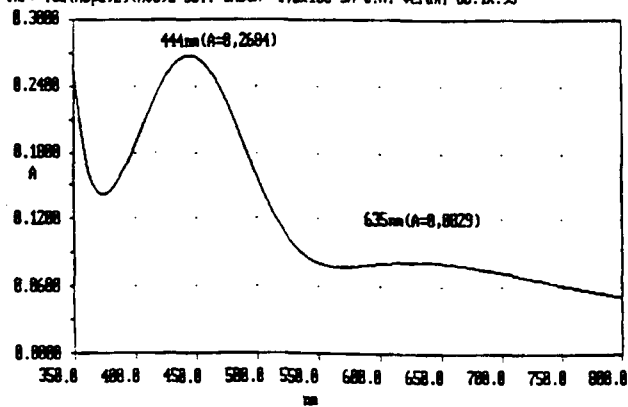


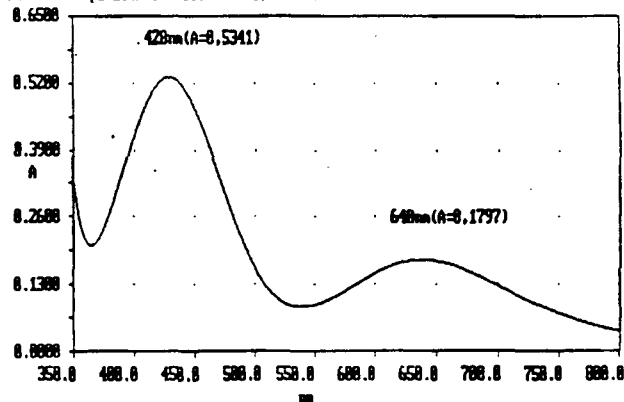
Figura 32: Sobreposição dos espectros para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>](OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Inf: [Cu(Hbpa)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sol. CH3CN 1,6x10<sup>-3</sup>M C. N. Verani 08.IX.95



(a)

Inf: [Cu(Hbpa)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sol. DMF 1,6x10<sup>-3</sup>M C. N. Verani 08.IX.95



(b)

Figura 33: Espectro visível para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. (a) acetoneitrila; (b) DMF.

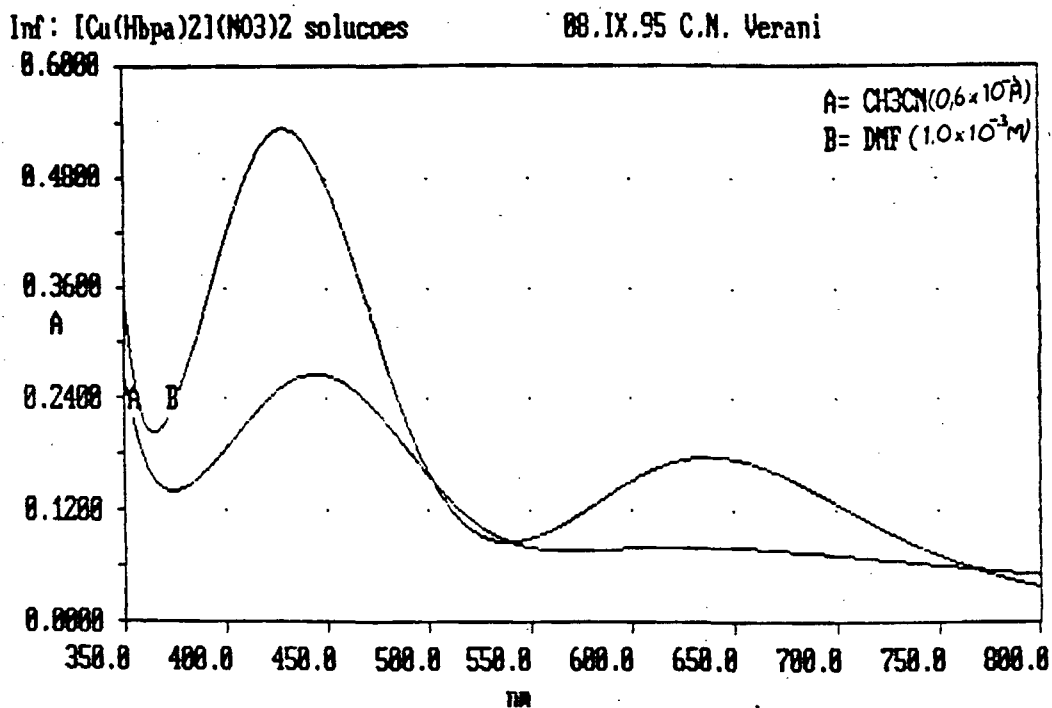


Figura 34: Sobreposição dos espectros para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

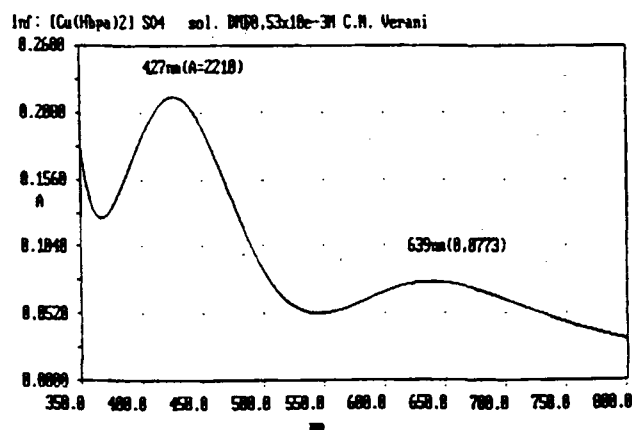


Figura 35: Espectro visível para [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O em DMF.

Propõe-se uma aproximação das moléculas de solvente nas posições axiais do cobre. Os orbitais  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  aumentam sua energia ao passo que os nitrogênios amínicos e piridinicos das unidades HBPA tendem a se afastar do centro metálico, diminuindo assim a energia dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ <sup>121</sup>, conforme representado abaixo:

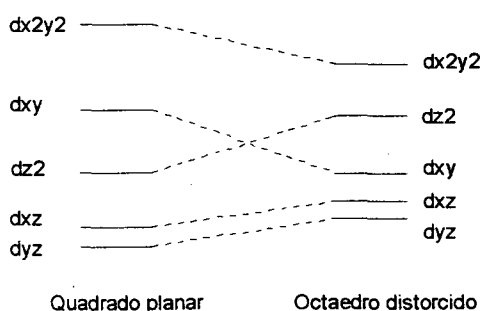


Figura 36: Configuração e presença de solventes.

Sumarizando os resultados em tabelas temos:

→ Para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Solvente	$\lambda_1 / \epsilon$	$\lambda_2 / \epsilon$	$\Delta\lambda$
H <sub>2</sub> O	405/385	637/89	232
MeOH	421/481	640/117	219
MeCN	402/430	596/130	194
DMF	430/619	641/188	211

Valores de  $\lambda$  em nm e de  $\epsilon$  em  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$

Tabela 49: Sumário de resultados para  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

→ Para todos os complexos

Complexo	Acetonitrila		Dimetilformamida	
	$\lambda_1/\epsilon_1$	$\lambda_2/\epsilon_2$	$\lambda_1/\epsilon_1$	$\lambda_2/\epsilon_2$
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	402/430	596/130	430/619	641/188
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{OAc})_2$	411/485	640/153	405/640	642/189
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{NO}_3)_2$	444/415	635/130	428/534	640/180
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2]\text{SO}_4$	insolúvel	insolúvel	427/417	639/146

Valores de  $\lambda$  em nm e de  $\epsilon$  em  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 50: Sumário de resultados para complexos mononucleares.

Todos os complexos exibem apenas duas bandas. A primeira por volta de 400 a 450 nm e a segunda entre 600 e 650 nm. Para ambos, os valores de  $\epsilon$  são inferiores a  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , indicando ausência de transferências de carga de qualquer espécie.

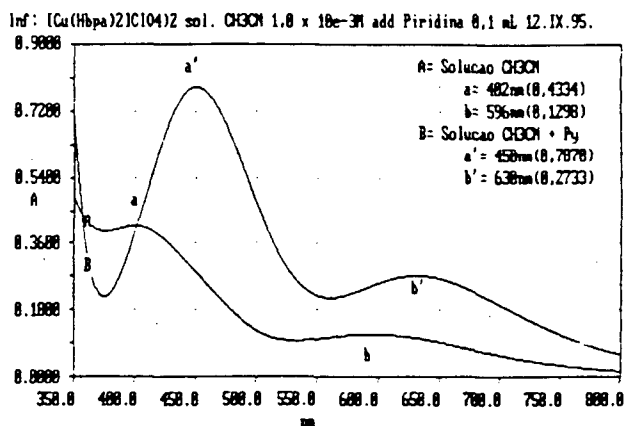
<sup>121</sup>) MANCH, W.; FERNELIUS, W.: The structure & spectra of Ni(II) & Cu(II) complexes, *J. Chem. Ed.*, 38, 192, 1961.



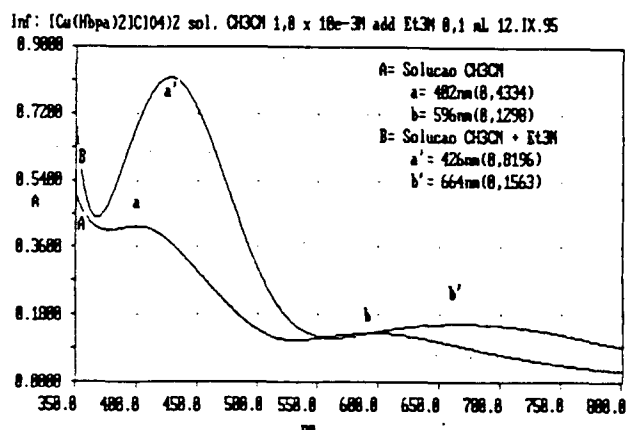
Propõe-se que esteja havendo uma forte interação entre solventes e complexos, haja visto não haver relação com batocromismo<sup>122,123</sup>.

Sendo assim, por apresentarem baixos valores de  $\epsilon$ , bem como independerem do solvente atribui-se a  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  processos de transição do tipo d-d do metal, ocorrentes nos novos complexos formados com as moléculas de solvente. A variação aleatória de  $\Delta\lambda$  indica que ambas transições são independentes entre si e podem significar diferentes interações entre o complexo e os solventes. Propõe-se que  $\lambda_2$  esteja associado a uma transição mais facilitada, referente ao processo  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $\nu_3$ ). Já  $\lambda_1$ , poderia ser referente à transição  $\nu_2$ , i.e.  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  se a banda fosse constante, já que os orbitais envolvidos não sofrem influência direta da presença do solvente. Como há variação, pressupõe-se que seja referente a uma sobreposição das transições  $\nu_2$  e  $\nu_1$  ( $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ).

Os espectros que se seguem reforçam esta proposição<sup>124</sup>. Para o  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas duas soluções  $1,0 \times 10^{-3}$  M em acetonitrila. Foram adicionados Piridina (Py) e Trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) em pequenas proporções, até 0,1 mL verificando-se a formação de novas espécies. Observa-se que quanto mais básico o solvente ( $K_{\text{bEt}_3\text{N}} = 5,6 \times 10^{-4}$  vs.  $K_{\text{bPy}} = 2,3 \times 10^{-5}$ ), mais octaédrico tende a ser o campo<sup>125</sup>.



(a)



(b)

Figura 37: Verificação da formação de novas espécies com  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

(a) adição de piridina; (b) adição de  $\text{Et}_3\text{N}$ .

Intentou-se registrar o desdobramento espectral entre o complexo original em MeCN e o complexo formado com as bases (DMF, Py,  $\text{Et}_3\text{N}$ ), porém por ser uma reação

122) RAO, C.N.: *Ultraviolet & Visible spectroscopy*, Wiley & sons, NY, pp 13 - 17, 1967.

123) REICHARDT, C.: Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.*, 94, 2319, 1994.

124) Dada a complexidade das espécies disponíveis no tocante à multiplicidade de sítios passíveis de substituição intentou-se uma aproximação basicamente qualitativa.

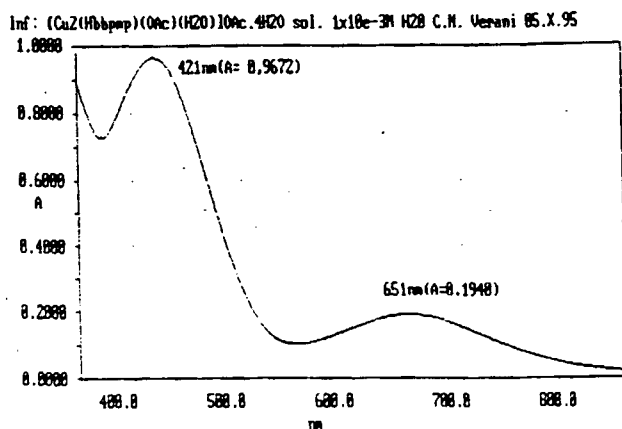
125) HUHSEY, J.: *Inorganic Chemistry*, Harper&Collins 406, 1983.

extremamente rápida, pôde-se apenas obter os espectros inicial e final <sup>126</sup>. Isso confirma a ocupação da(s) posição(ões) axial(is) do complexo pelas moléculas de solvente. Não foi possível o isolamento destas espécies.

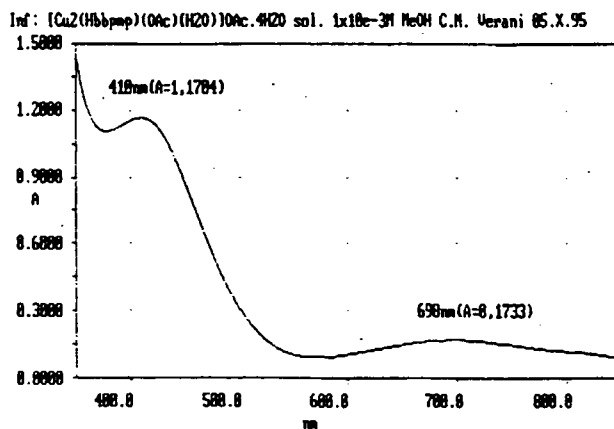
#### 4.4.2. Complexos binucleares

Para estudar os complexos binucleares procedeu-se a um estudo sistemático, similar àquele dos complexos mononucleares.

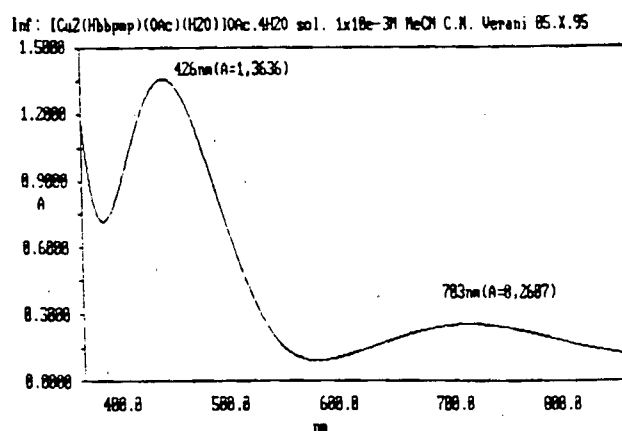
Mediu-se o espectro do complexo  $[Cu_2(Hbbmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$  em quatro solventes à saber; água ( $H_2O$ ), metanol ( $MeOH$ ), acetonitrila ( $MeCN$ ) e dimetilformamida ( $DMF$ ). Para os complexos  $[Cu_2(H_2bbmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$  e  $[Cu_2(Hbbmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$  procedeu-se à medida em acetonitrila ( $MeCN$ ) e dimetilformamida ( $DMF$ ). Os resultados se seguem.



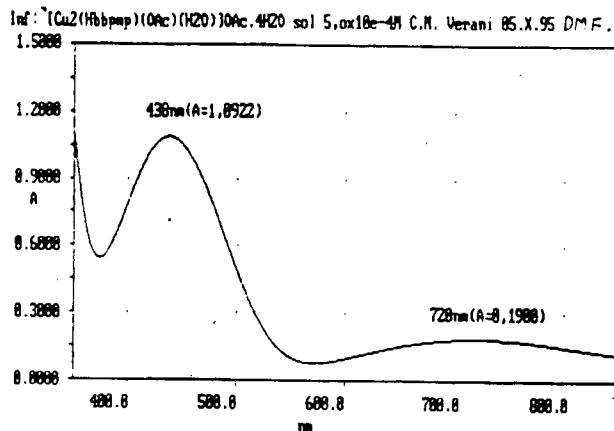
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 38: espectro visível de  $[Cu_2(Hbbmp)(OAc)(H_2O)]OAc$ : (a)  $H_2O$ ; (b)  $MeOH$ ; (c)  $MeCN$ ; (d)  $DMF$ .

<sup>126</sup> Em todos os casos, adicionou-se após a leitura do espectro final, igual quantidade de base na cela de referência, não havendo qualquer alteração.

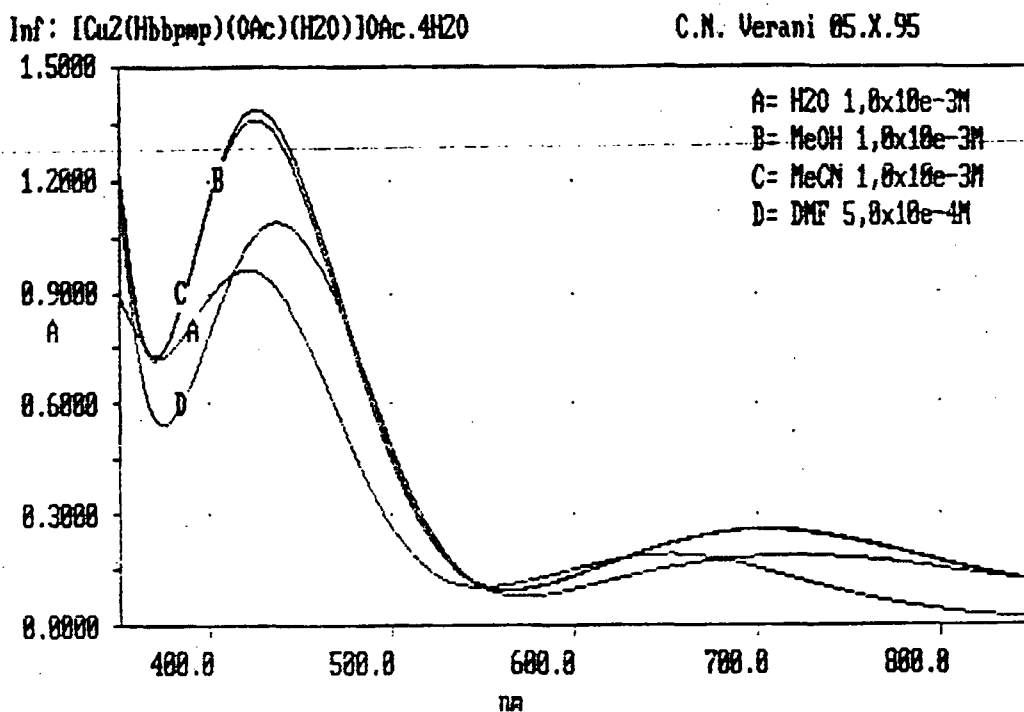


Figura 39: Sobreposição dos espectros para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc$ .

A banda  $\lambda_1$  desloca-se aleatoriamente de 410 a 438 nm enquanto  $\lambda_2$  desloca-se de 651 nm em água para 720 nm em dimetilformamida, com um deslocamento de  $\Delta\lambda = 69$  nm. Os valores de  $\epsilon$  variam entre 484 e 682  $M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II) para  $\lambda_1$  e entre 97 e 130  $M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II), para  $\lambda_2$ .

Abaixo os espectros em acetonitrila e DMF e suas sobreposições para os complexos  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$  e  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) 2(CH_3OH)$ .

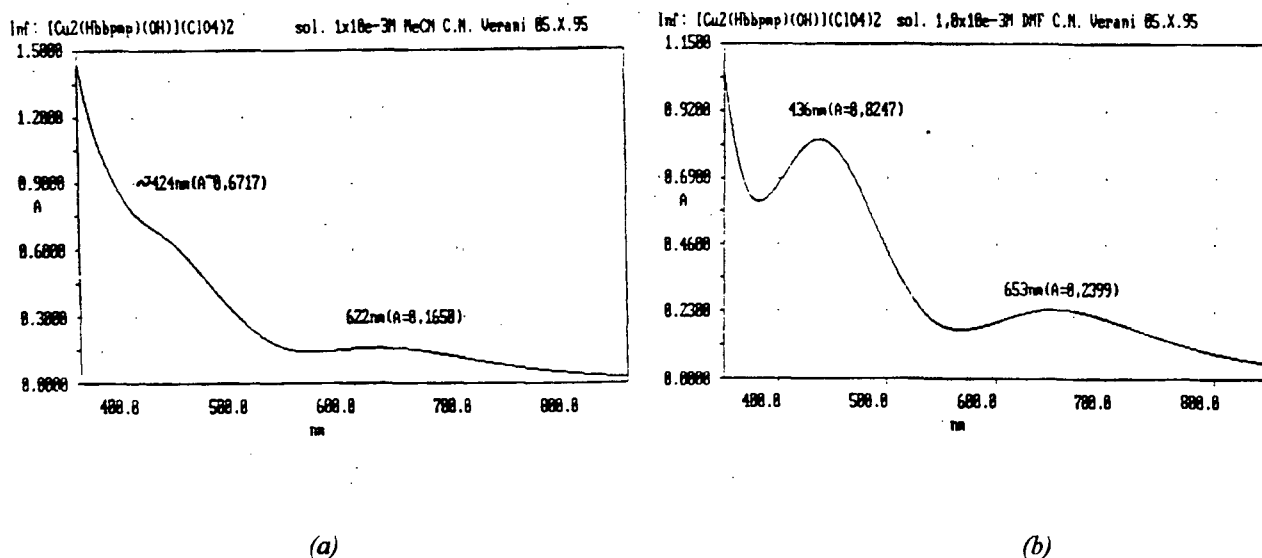


Figura 40: Espectros para  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$ . (a) acetonitrila; (b) DMF

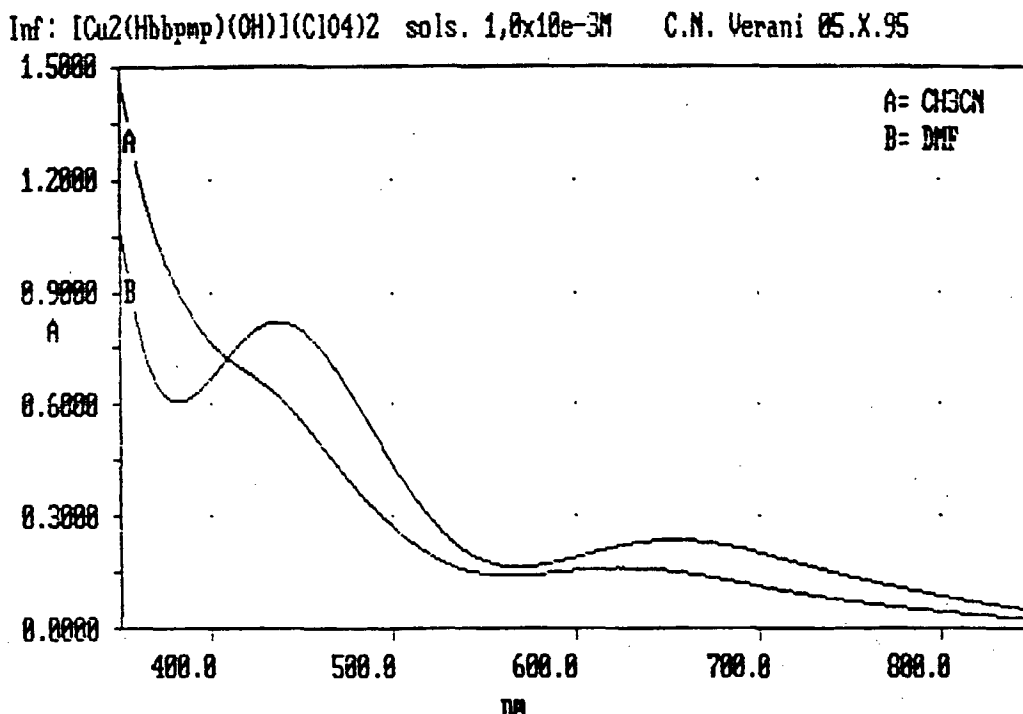
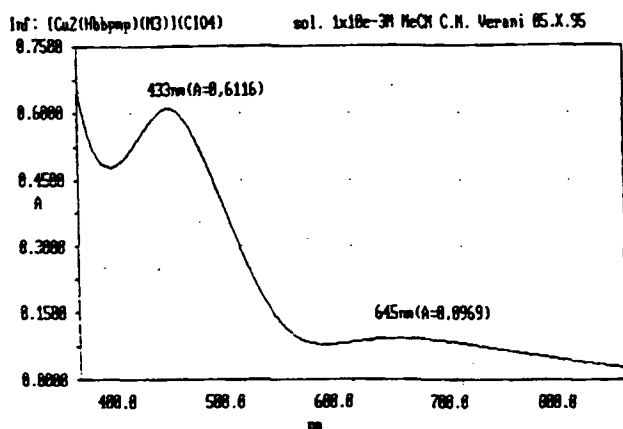
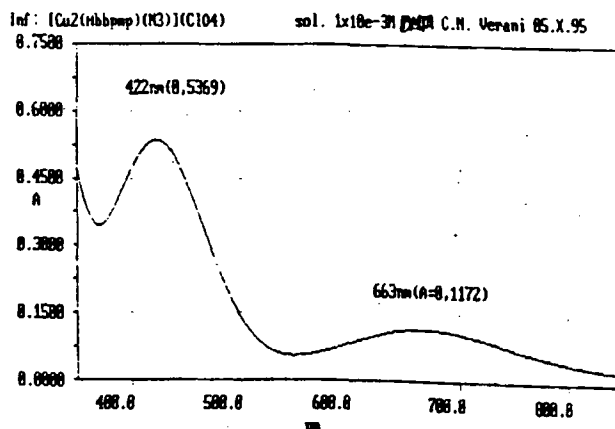


Figura 41: Sobreposição dos espectros para  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$ .

O complexo  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$  em acetonitrila exibe uma banda  $\lambda_1$  em 424 nm ( $\epsilon = 336 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)) e uma banda  $\lambda_2$  em 622 nm ( $\epsilon = 83 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)). Em dimetilformamida  $\lambda_1$  está em 436 nm ( $\epsilon = 412 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)) e  $\lambda_2$  está em 653 nm ( $\epsilon = 120 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)).



(a)



(b)

Figura 42: Espectros para  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)]ClO_4$ . (a) acetonitrila; (b) DMF

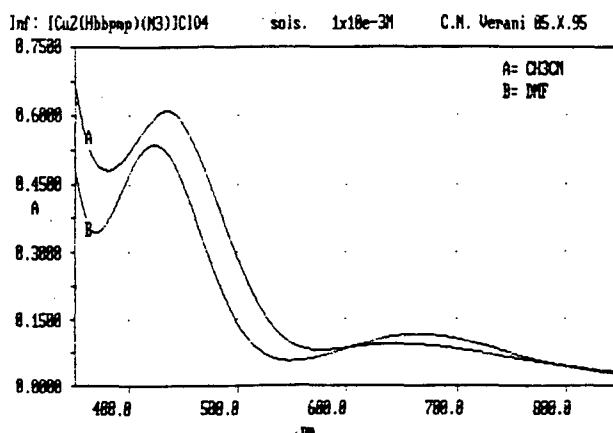


Figura 43: Sobreposição dos espectros para  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)]ClO_4$ .

O complexo  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)]ClO_4$  também apresenta uma banda  $\lambda_1$  em 433 nm ( $\epsilon = 306 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)) e outra  $\lambda_2$  em 645 nm ( $\epsilon = 48 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)) em acetonitrila. Em dimetilformamida  $\lambda_1$  está em 422 ( $\epsilon = 268 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)) e  $\lambda_2$  em 663 ( $\epsilon = 59 M^{-1}cm^{-1}$  p/ Cu(II)). A tabela abaixo sumariza:

Complexo	Solvente	$\lambda_1$	$\epsilon$	$\lambda_2$	$\epsilon$	$\Delta\lambda$
$[Cu_2(L)(OAc)(H_2O)] OAc$	$H_2O$	421	484	651	97	230
$[Cu_2(L)(OAc)(H_2O)] OAc$	MeOH	410	585	698	87	288
$[Cu_2(L)(OAc)(H_2O)] OAc$	MeCN	426	682	703	130	277
$[Cu_2(L)(OAc)(H_2O)] OAc$	DMF	438	546	720	95	282
$[Cu_2(L)(OH)] (ClO_4)_2$	MeCN	~424	~336	622	83	198
$[Cu_2(L)(OH)] (ClO_4)_2$	DMF	436	412	653	120	217
$[Cu_2(L)(N_3)] (ClO_4)$	MeCN	433	306	645	48	212
$[Cu_2(L)(N_3)] (ClO_4)$	DMF	422	268	663	59	241

Valores de  $\lambda$  em nm e de  $\epsilon$  em  $M^{-1}cm^{-1}$ .  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$

Tabela 51: Sumário de resultados para complexos binucleares.

Como para as espécies mononucleares, a variação aleatória de  $\Delta\lambda$  indica que ambas transições são independentes entre si e podem significar diferentes modos de contacto entre o complexo e os solventes. A geração de novas espécies em solução não é descartada, tendo em vista que estes compostos não obedecem a uma relação batocrômica, todavia seu isolamento não foi possível.

Da mesma forma, todos os complexos em todos os solventes apresentaram apenas duas bandas; a primeira,  $\lambda_1$  entre 410 e 438 nm e a segunda,  $\lambda_2$  entre 622 e 720 nm. TODOS os valores de  $\epsilon$  foram menores que  $1000 M^{-1}cm^{-1}$  indicando exclusivamente processos d-d.

Berends & Stephan<sup>127</sup>, trabalhando com complexos de cobre (II) com o ligante 2,6 - bis - [(bis (benzimidazolil metil) amino) metil] - p - cresol, um importante análogo do ligante  $H_3BBPMP$ , utilizado neste trabalho, assinalam que a transição entre 430 - 470 nm

127) BERENDS, H.; STEPHAN, D.: Toward Cu(II) hemocyanin models, *Inorg. Chem.*, 26, 749, 1987.

deva ser atribuída a transferência de carga (TC) fenolato  $\rightarrow$  cobre(II), baseando-se em trabalhos prévios de Sorrell<sup>128</sup> e Karlin<sup>129</sup> e colaboradores. Todavia estes trabalhos exibem valores de  $\epsilon$  na ordem de  $3500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  condizentes com o processo, ao passo que os complexos descritos na referência acima tem seus  $\epsilon$ 's variando entre 466 e  $806 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Ligantes nitrogenados também apresentam valores de  $\epsilon$  elevados, quando estão presentes transferências de carga do tipo  $\pi_L \rightarrow e_g\text{Cu}^{130,131}$ , sendo que podem encobrir as transições d - d<sup>132</sup>.

O estudo em diferentes solventes nos permite postular com firmeza se tratar de apenas de transições d - d. Oshio<sup>133</sup>, de posse da estrutura de seu complexo, atribui às bandas  $\lambda_2 \approx 622 - 720 \text{ nm}$  transições do tipo  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , todavia em se tratando de complexos binucleares de cobre sem estrutura resolvida, qualquer discussão a este respeito pode conduzir a enganos vultuosos, já que cada centro pode adotar um ambiente de coordenação diferenciado, como visto para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétron :

##### 4.5.1 Complexos mononucleares

Os espectros de E.P.R. dos complexos mononucleares foram obtidos à temperatura ambiente (298K) e podem ser vistos na seqüência.

---

128) SORRELL, T.; JAMESON, D.; O'CONNOR, C.: Synthesis, structure & magnetic properties of a binuclear pentacoordinate Cu(II) complex, *Inorg. Chem.*, 23, 190, 1984.

129) KARLIN, K.; HAYES, J.; GULTNEH, Y.; CRUSE, R.; MCKOWN, J.; HUTCHINSON, J.; ZUBIETA, J.: Cu-mediated hydroxylation of an arene, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2121, 1984.

130) KITAJIMA, N.; FUJISAWA, K.; FUJIMOTO, C.; MORO-OKA, Y.; HASHIMOTO, S.; KITAGAWA, T.; TORIUMI, K.; TATSUMI, K.; NAKAMURA, A.: New model of O<sub>2</sub> binding Hemocyanin, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1277, 1992.

131) KODERA, M.; KOURA, N.; HOSOHARA, S.; NISHIMURA, M.; OHBA, M.; OKAWA, H.; KIDA, S.: Synthesis of dicopper complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 214, 97, 1993.

132) BURK, P.; OSBORNE, J.; YOUINOU, M.: Binuclear copper complexes, an open and shut case, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1273, 1984.

133) OSHIO, H.: Synthesis, crystal structure & electrochemical properties of binuclear Cu(II) complexes, *J.C.S. Dalton Trans.*, 2985, 1990.

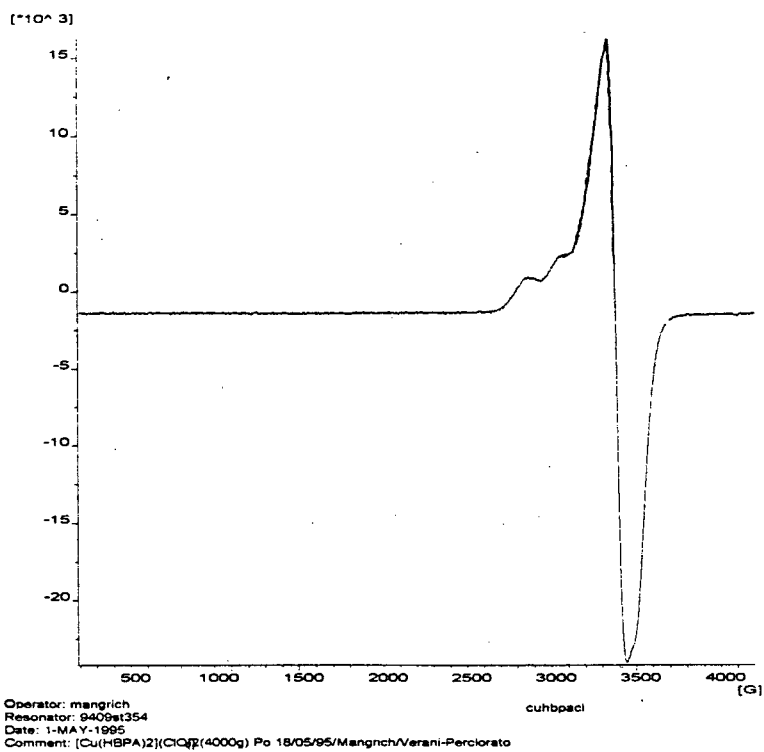


Figura 44 : E.P.R. para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

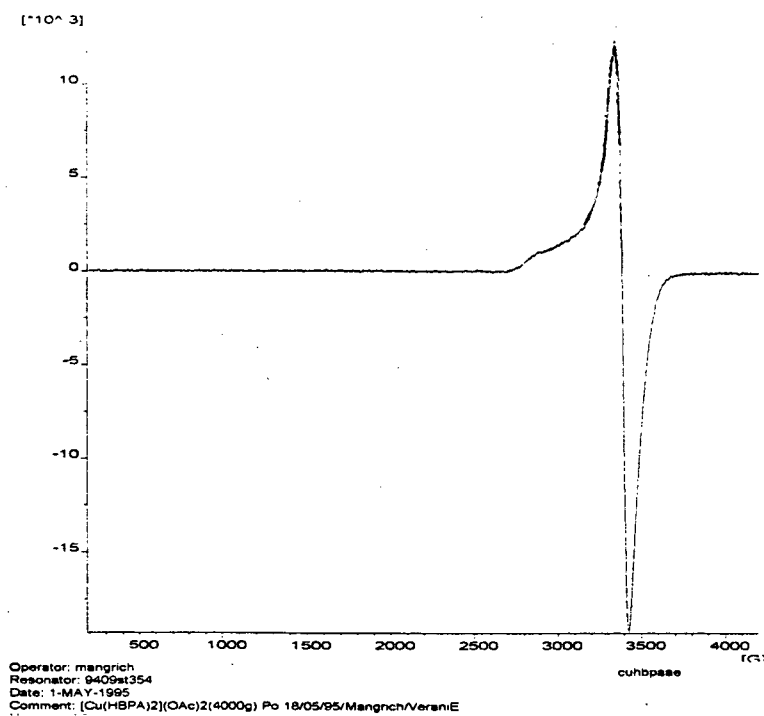


Figura 45: E.P.R. para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$

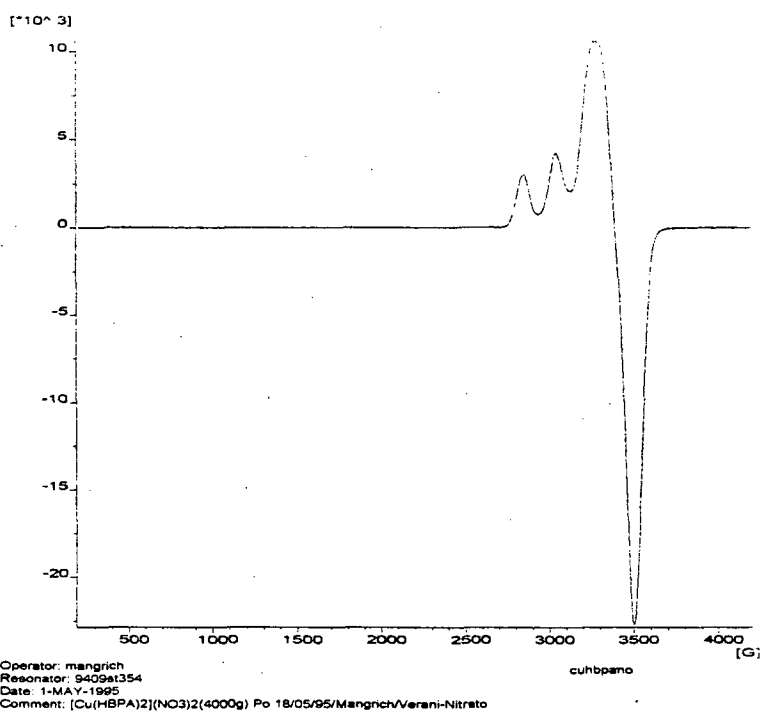


Figura 46: E.P.R. para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

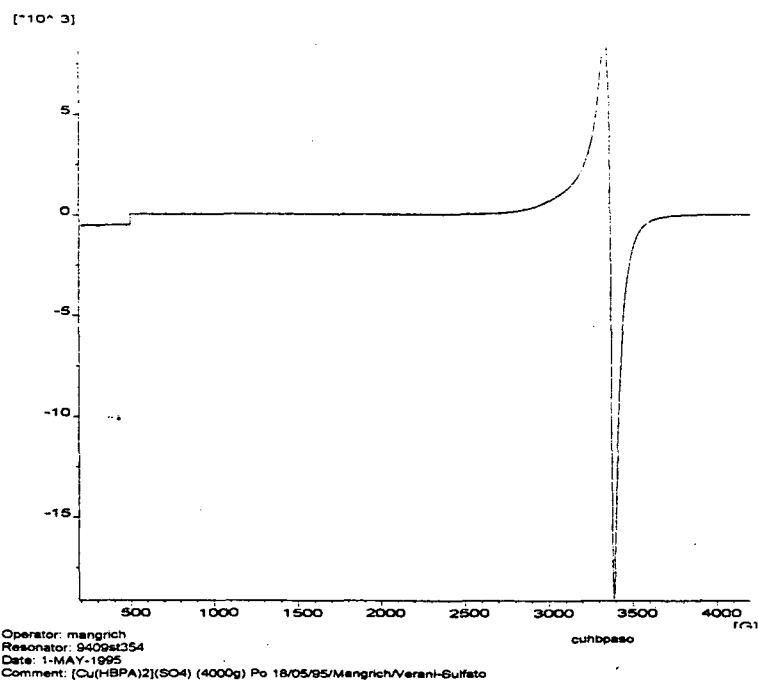


Figura 47: E.P.R. para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2]SO_4 \cdot 3H_2O$



Os valores para g, o fator de Landé e A, o desdobramento hiperfino, encontram-se sumarizados na tabela abaixo.

Complexo	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,206	2,052	201
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,207	2,040	181
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,206	2,056	201
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$g_{\text{iso}} = 2,049$		

Tabela 52: Sumário de dados de E.P.R. para os complexos mononucleares.

Estes parâmetros são característicos para um centro de cobre com simetria axial <sup>134</sup> e são descritos por

$$g_{\parallel} = g_e + 8 \lambda \alpha^2 \delta^2 / \Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xy})$$

$$g_{\perp} = g_e + 2 \lambda \alpha^2 \gamma^2 / \Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xz}, d_{yz}),$$

onde  $g_e = 2,0023$  é o fator de Landé para o elétron livre,  $\lambda = -830\text{cm}^{-1}$  é a constante de acoplamento spin-orbita e  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  são os coeficientes de ligação dos orbitais atômicos  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  para o cobre, considerando o elétron desemparelhado ocupando o orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Os valores relativamente baixos de g são compatíveis com uma vizinhança formada por ligantes nitrogenados.

Como proposto por Sagakushi & Addison <sup>135</sup> a razão  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  pode ser utilizada como uma regra empírica para prever distorções em unidades  $\text{CuN}_4$ . Quando este valor estiver entre 105 e 135  $\text{cm}^{-1}$  a unidade obedecerá a uma configuração quadrado planar, ao passo que quando estiver entre 135 e 258  $\text{cm}^{-1}$  a unidade seguirá uma configuração tetraédrica distorcida. Outros autores confirmam esta proposição<sup>136</sup>. Utilizando a relação proposta obteve-se os resultados sumarizados na tabela abaixo.

Complexo	$g_{\parallel}/A_{\parallel}$
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	122
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	110

Tabela 53: Relação de Sakagushi & Addison para mononucleares.

Todos os três complexos exibem valores condizentes com um ambiente quadrado planar. Conclui-se que os ligantes nitrogenados estão ligados ao plano equatorial dos complexos. Os próprios valores baixos de g indicam transições d - d de alta energia, também sugerindo um ambiente de coordenação planar para o íon cobre (II). A observação de g's pequenos indica um aumento na delocalização do elétron desemparelhado,

134) NATARAJAN, C.; SHEELA, C.; ATHAPPAN, P.; MURUGESSAN, R.: EPR of copper complexes *Synth. React. Met.-org. Chem.* 22, 827, 1992.

135) SAGAKUSHI, V.; ADDISON, A.: Spectroscopic & redox studies of some Cu(II) complexes, *J.C.S. Dalton Trans.*, 600, 1979.

136) LU, Q.; SHEN, C.; LUO, Q.: A study on the schiff base  $\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{SOD}$  model complexes, *Polyhedron*, 2005, 1993.

distanciando-se do núcleo de cobre e tem sido interpretada como o aumento na covalência da ligação metal-ligante. O complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  exibiu um único valor de  $g_{\text{iso}} = 2,049$ , implicando em aceitar  $g_{\text{xx}} = g_{\text{yy}} = g_{\text{zz}}$  e o complexo como pertencendo aos grupos pontuais cúbicos, i.e., tetraédrico ( $T_d$ ) ou octaédrico ( $O_h, O$ )<sup>137</sup>.

Como a interação entre o centro metálico e os fenóis não pode ser comparada com a interação  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{N}_4$ , a orientação octaédrica só seria possível se estes grupos se encontrassem desprotonados, na forma de fenolatos, o que implicaria em um balanço ótimo de cargas, sendo desnecessária a presença do contraion. Sendo a análise elementar e o espectro infravermelho concordantes frente a presença do grupo sulfato, aceita-se que o complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  esteja disposto em um ambiente tetraédrico.

#### 4.5.2. Complexos binucleares

Foram medidos os espectros E.P.R. a temperatura ambiente para os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ . Os resultados se seguem:

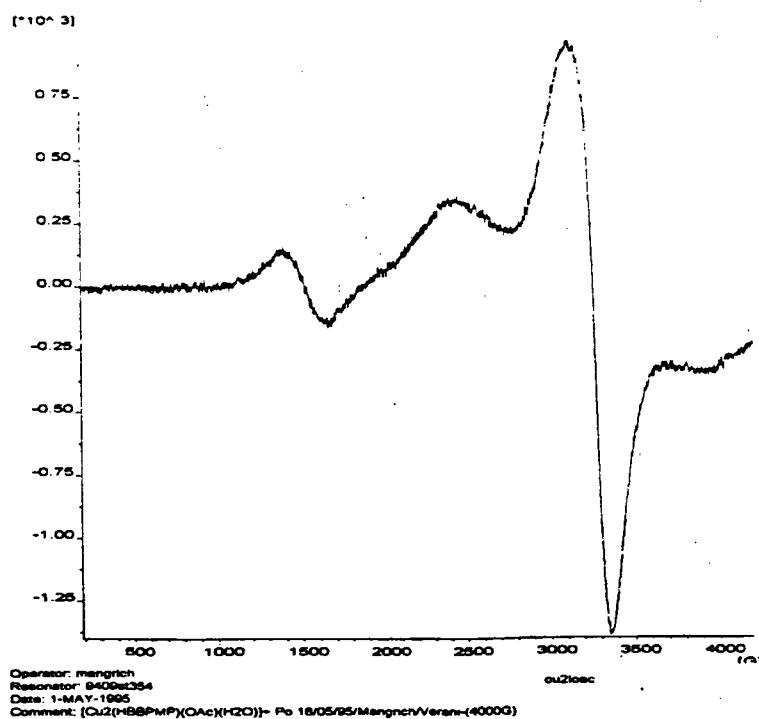


Figura 48: E.P.R. para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

137) MABBS, F.: Some aspects of epr of d transition metal compounds, *Chem. Soc. Rev.*, 313, 1993.

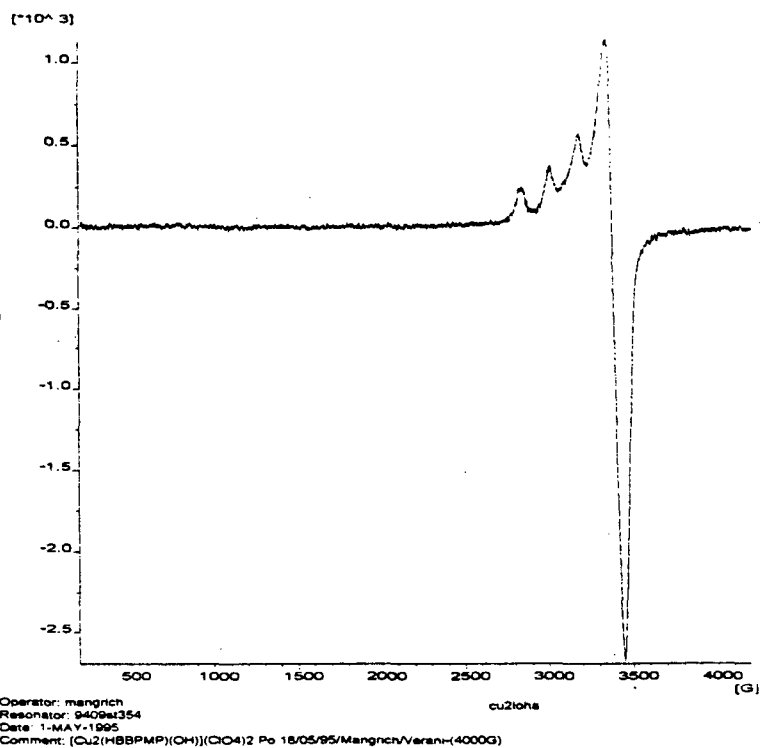


Figura 49: E.P.R. para  $[Cu_2(H_2bbmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$ .

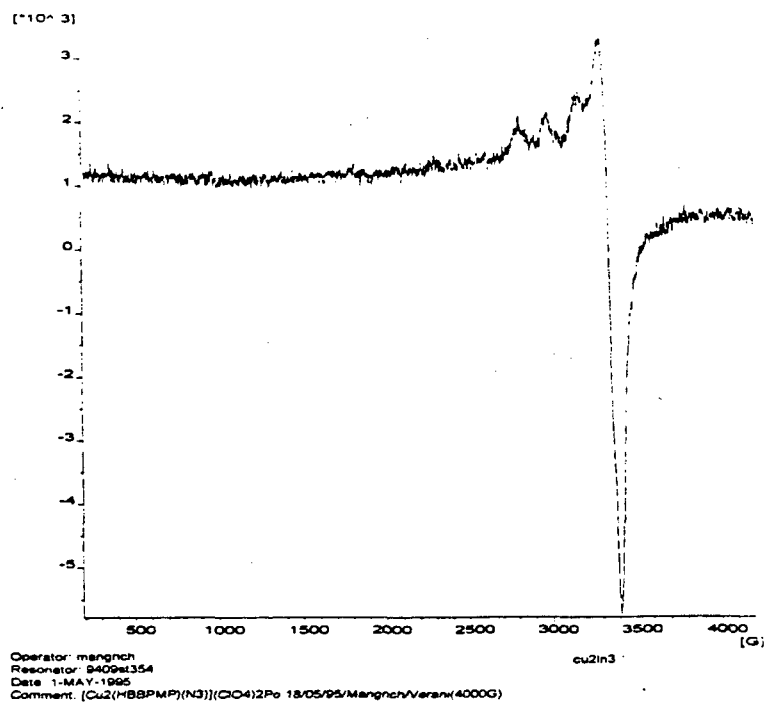


Figura 50: E.P.R. para  $[Cu_2(Hbbmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OOH)$ .

O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  apresentou um espectro onde evidencia-se a ausência de comportamento axial. Os espectros são iguais tanto a 298K como a 77K. Foram calculados  $H_{\text{min}} = 1341$  Gauss,  $g_1 = 3,74$ ,  $g_2 = 2,81$ ,  $g_3 = 2,38$  e  $g_{\text{av.}} = 2,13$ . Tentativas de se aplicar a equação de Eaton<sup>138</sup>, para determinar a distância interspins, não foram bem sucedidas.

Complexo	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4} (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .	2,24	2,04	199
$[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ .	2,22	2,04	180

Tabela 54: Sumário de dados de E.P.R. para os complexos binucleares.

Sabe-se que o aumento da intensidade do campo  $H_0$ , com subsequente diminuição de  $g_{\parallel}$  e aumento de  $A_{\parallel}$  implica na diminuição do campo ligante.

Os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  exibem valores de  $g$  compatíveis com aqueles de cromóforos contendo nitrogênio e oxigênio. Esses mesmos valores são indicativos de ambiente distorcido.

#### 4.6. Eletroquímica :

##### 4.6.1. Ligantes.

Para ambos os ligantes, o comportamento eletroquímico foi totalmente irreversível e indefinido, implicando na impossibilidade de se atribuir qualquer onda obtida para os complexos como sendo processos eletroquímicos associados a estes.

##### 4.6.2. Complexos mononucleares

Procedeu-se ao estudo eletroquímico dos complexos Bis [ (2-hidróxi benzil) (2-metil piridil) amino ]-cobre(II) diperclorato trihidrato,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e Bis [(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil)amino]- cobre(II) diacetato trihidrato,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , obtendo-se os resultados que seguem<sup>139</sup>.

138) EATON, S.; MORE, K.; SAWANT, B.; EATON, G.: Use of EPR half field transition to determine the interspin distance, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6560, 1983.

139) As moléculas de solvente dos compostos devem ser desconsideradas haja visto se tratar de medidas em solventes passíveis de substituição.

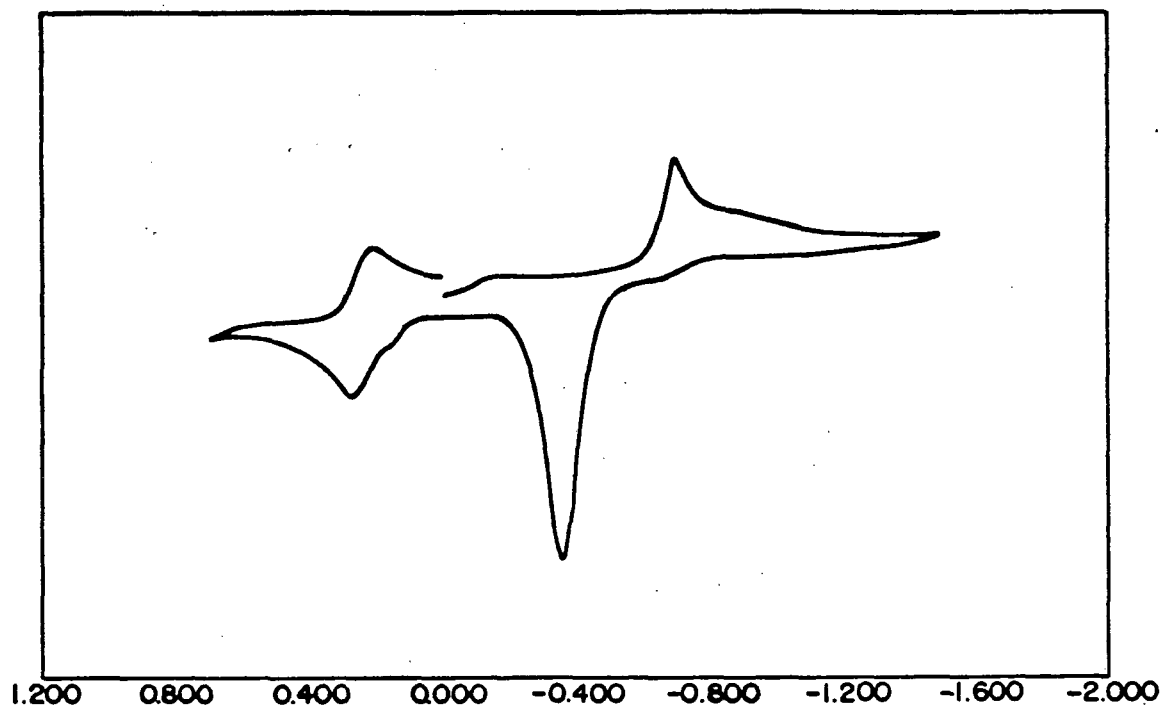


Figura 51: Voltamograma ciclico de  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  em MeCN, a 100 mV/seg. A onda em  $\sim 0,30$  V é referente ao par  $Fc^+/Fc$ .

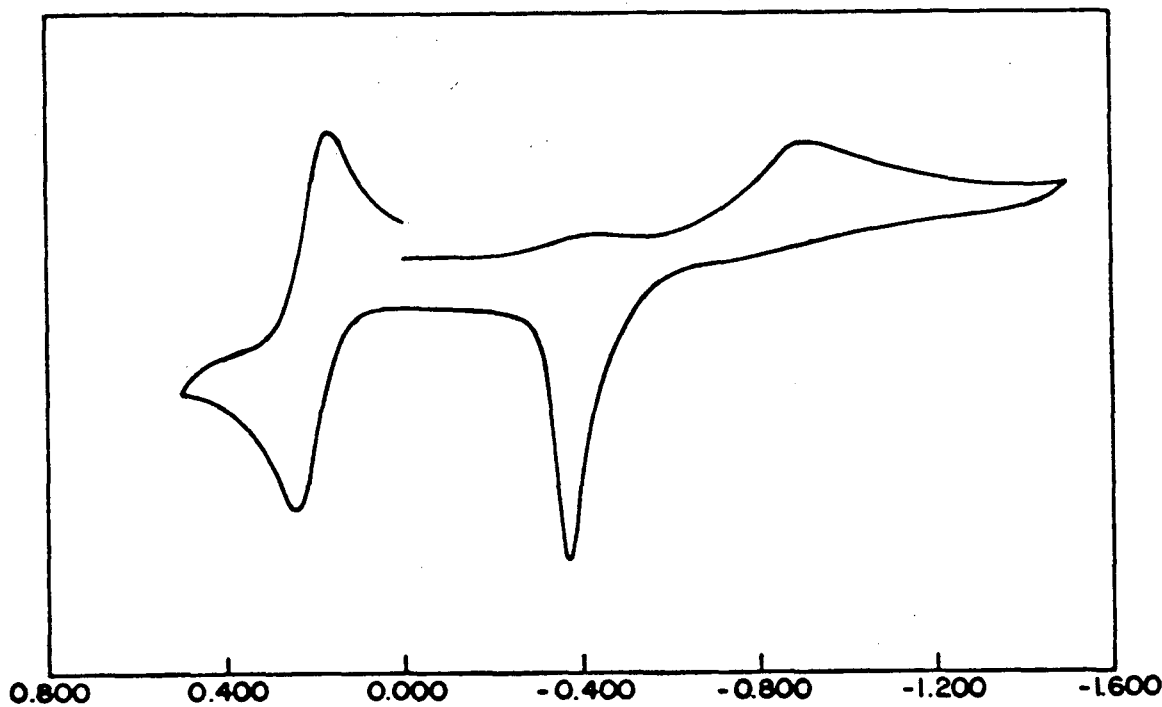


Figura 52: Voltamograma ciclico de  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$  em MeCN, a 100 mV/seg. A onda em  $\sim 0,30$  V é referente ao par  $Fc^+/Fc$ .

A tabela abaixo resume os resultados:

Complexo	P <sub>c</sub>	P <sub>a</sub>
[Cu <sup>II</sup> (Hbpa) <sub>2</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0,94	-0,60
[Cu <sup>II</sup> (Hbpa) <sub>2</sub> ] (OAc) <sub>2</sub>	-1,10	-0,57

Tabela 55: Valores de picos catódicos (pc) e anódicos (pa) para complexos mononucleares vs. Fc<sup>+</sup>/Fc.

Ambos os sistemas são irreversíveis, sendo que [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> apresenta uma onda em -0,94 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>140</sup>, ao passo que [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> apresenta um valor -1,10 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc. Essas ondas devem ser atribuídas a um processo de redução Cu(II) → Cu(I). Outra onda aparece em -0,60 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc e -0,57 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc para os respectivos complexos. Aceita-se um processo de oxidação do tipo Cu(I) → Cu(II), com reação química acoplada, dada à sua irreversibilidade. A separação entre as correntes de pico, com valores maiores de 0,6 volts confirma a não reversibilidade dos sistemas<sup>141</sup>.

É bem sabido que ao passo que ligantes contendo enxofre ou nitrogênio tem seu potencial mais positivo ao passo que ligantes ricos em oxigênio exibem potenciais mais negativos<sup>135</sup>.

As diferenças entre os sistemas podem ser atribuídas à interação entre complexos e solvente, conforme proposto no capítulo de "Estudos Espectroscópicos", ou à diferenças de efetividade da dissociação dos pares iônicos "complexo - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>" e "complexo - OAc<sup>-</sup>" no meio solvente estudado.

#### 4.6.3. Complexos binucleares

Os complexos binucleares apresentam um comportamento irreversível, presumivelmente pelos mesmos motivos já citados, com o agravante de que cada centro metálico deva ser reduzido ou oxidado em etapas diferentes. Os complexos mostraram um comportamento irreversível e de baixa definição.

Para [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc, surgem duas ondas em ~ -1,77 V e -1,90 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc, atribuídas aos processos Cu<sub>2</sub>(II) → Cu(II)Cu(I) → Cu<sub>2</sub>(I), conforme visto abaixo. Em ~ -1,64 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc ocorre a oxidação Cu<sub>2</sub>(I) → Cu(I)Cu(II) e em torno de -1,11 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc a oxidação Cu(I)Cu(II) → Cu<sub>2</sub>(II), todavia estes processos não devem ser atribuídos ao complexo original, já que há a possibilidade de geração de espécies dependentes do solvente, culminando em prováveis modificações estruturais, comuns em complexos de cobre semelhantes<sup>127</sup>.

140) GAGNÉ, R.; KOVAL, C.; LICENSKY, G.: Ferrocene as internal standard for electrochemical measurements, *Inorg. Chem.*, 19, 2854, 1980.

141) NICHOLSON, R.; SHAIN, I.: Theory of stationary electrode polarography, *Anal. Chem.*, 36, 706, 1964.

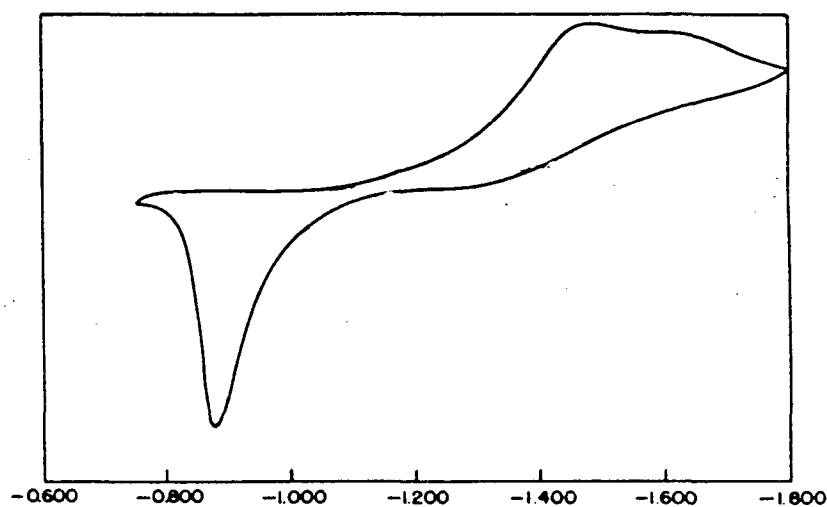


Figura 53: Voltamograma ciclico de  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc$  em MeCN, a 100 mV/seg. A onda em  $-0,30 V$  é referente ao par  $Fc^+/Fc$ .

O complexo  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$  também apresenta duas ondas em  $-1,09 V$  e  $-1,45 V$  vs.  $Fc^+/Fc$  respectivamente, atribuídas aos mesmos processos de redução. A oxidação é observada em  $\sim -1,08 V$  e  $-0,78 V$  vs.  $Fc^+/Fc$ , sendo aplicáveis os comentários para o composto acima.

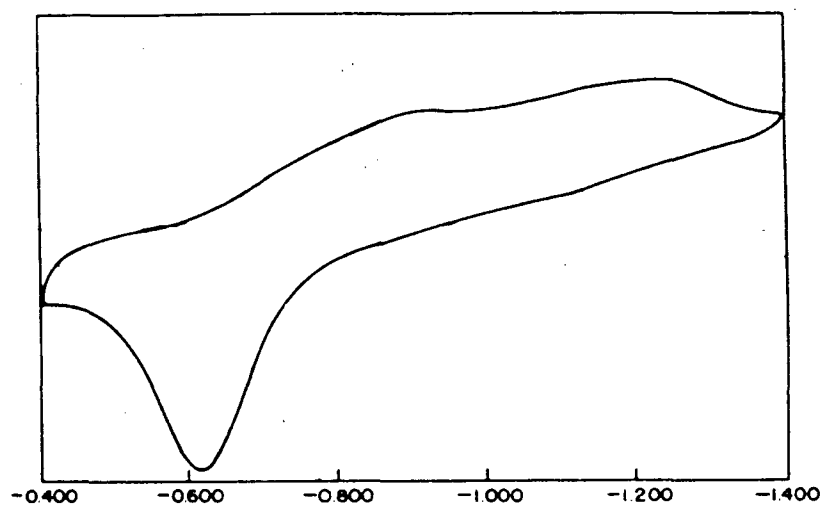


Figura 54: Voltamograma ciclico de  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$  em MeCN, a 100 mV/seg. A onda em  $-0,30 V$  é referente ao par  $Fc^+/Fc$ .

Por fim, o complexo  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) \cdot 2(CH_3OH)$  apresenta um comportamento completamente irreversível na faixa de potencial entre  $0,2$  e  $-0,6 V$  vs. SCE.

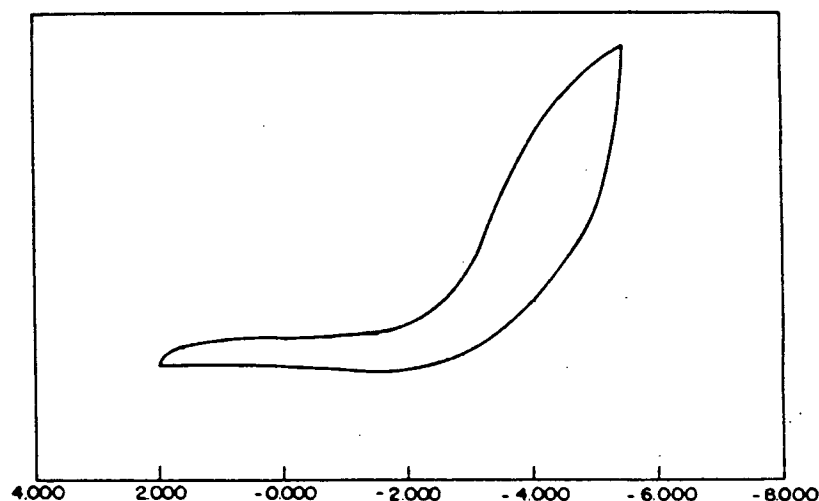


Figura 55: Voltamograma cíclico de  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)]ClO_4$ .

Escala em  $E \times 10^{-1} V$  em MeCN, a 100 mV/seg.

A tabela abaixo sumariza os valores obtidos:

Complexo	$p_c$ 1	$p_c$ 2	$p_a$ 1	$p_a$ 2
$[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)]$ OAc	-1,77	-1,90	-1,64	-1,11
$[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2$	-1,09	-1,45	-1,08	-0,78
$[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)]ClO_4$	irreversível			

Tabela 56: Valores de picos catódicos ( $p_c$ ) e anódicos ( $p_a$ ) para complexos

binucleares vs.  $Fc^+/Fc$ .

Todos os complexos estudados apresentam valores negativos de potencial. Segundo Spodine *et al*<sup>142</sup>, este comportamento prevalece em complexos binucleares de cobre(II), que envolvem pontes e ligantes oxigenados. A proposição empírica sugerida por Neves, Brito *et al*<sup>143</sup>, que utiliza a razão  $n^o$  de fenolatos /  $n^o$  de piridinas, reforça este argumento.

## 4.7. Magnetoquímica :

### 4.7.1. $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc 4H_2O$ .

Segue-se o gráfico de  $\chi \times T$ .

142) SPODINE, E.; ATRIA, A.; PEÑA, O.; L'HERGOUACH, H.; GARLAND, M.: Dimeric mixed ligand Cu(II) complexes, *J.C.S. Dalton Trans.*, 1435, 1989 e ref. inclusas 26 a 32.

143) NEVES, A.; de BRITO, M. A.; *et al*: *Opus cit.*, *Inorg. Chim. Acta*, 99, 131, 1995.



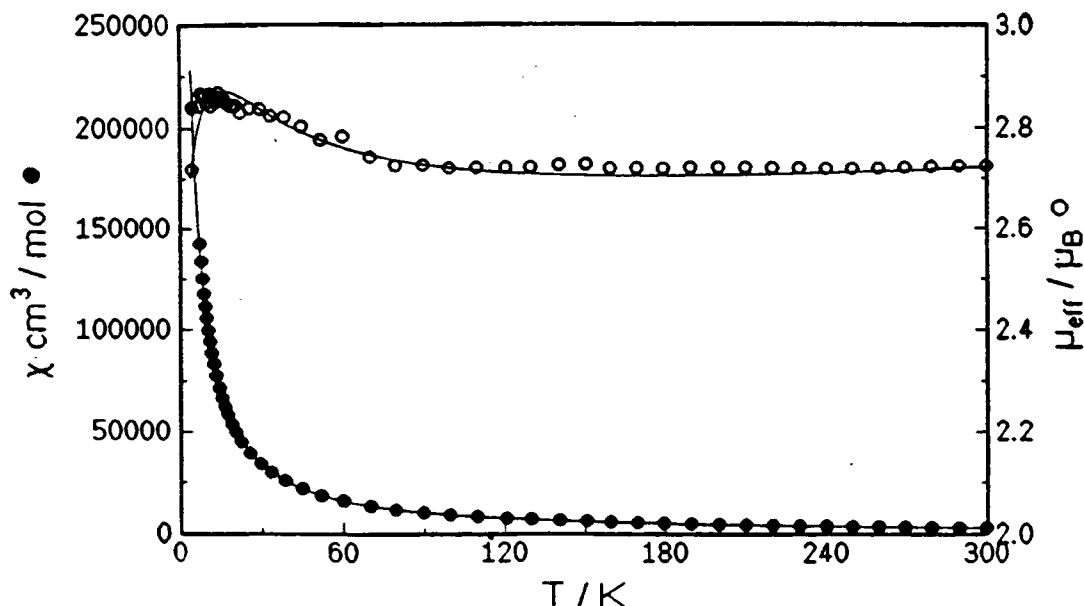


Figura 56: Gráfico  $\chi$  x T para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

As interações entre os íons Cu(II) são dadas em termos do Hamiltoniano de spin isotrópico  $\hat{H} = -2J S_1 S_2$ , para dois centros com spin  $S = \frac{1}{2}$ , sendo que o valor de  $2J$  e os valores de  $\chi$  teóricos foram calculados empregando a equação de Bleaney-Bowers<sup>144</sup> dada por  $\chi = [N g^2 \beta^2 / 3k (T - \theta)] [1 / 1 + (1/3 e^{-2j/kT})] (1 - \rho) [((N g^2 \beta^2) \rho / 4k T) + N \alpha]$  ou sua forma simplificada  $\chi = [2N g^2 \beta^2 / 3k T] [1 / 1 + (1/3 e^{-2j/kT})]$ , onde  $N$  = constante de Avogadro,  $g$  = constante de Landé,  $\beta$  = magneton de Bohr,  $k$  = constante de Boltzmann,  $T$  = temperatura,  $\theta$  = constante de Weiss,  $\rho$  = fração de impureza,  $N\alpha$  = paramagnetismo independente da temperatura (TIP).

O valor obtido para  $2J = 28 \text{ cm}^{-1}$  indica comportamento ferromagnético considerável. Até  $\sim 90 \text{ K}$  o valor de  $\mu_{\text{eff}}$  é de aproximadamente 2,7 BM, a partir deste limite, aumenta o caráter paramagnético do composto para por volta de 15 K sugerir antiferromagnetismo intermolecular.

É sabido que interações entre íons cobre(II) são diretamente correlacionadas com a estrutura dos complexos binucleares, logo sendo o composto formado por um centro CuI piramidal quadrado e o outro, Cu2 quadrado planar ambos apresentarão o elétron desemparelhado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ , apesar da diferença de 3,14 Dq relativa entre ambos<sup>145</sup>, como evidenciado na figura abaixo.

144) BLEANEY, B.; BOWERS, K.: Proc. R. Soc. London, A214, 451, 1952.

145) ZUCKERMAN, J.: J. Chem. Ed., 42, 315, 1965.

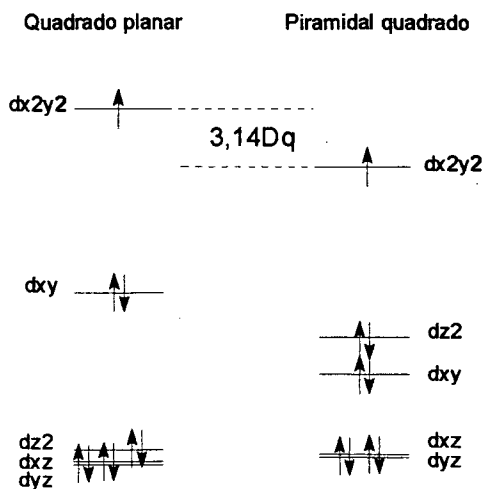


Figura 57: Comparação entre as geometrias quadrado planar e piramidal quadrado.

Com o oxigênio da ponte fenolato coordenado de forma axial a um cobre e equatorial a outro, os orbitais em contacto são o  $d_{z^2}$  para o centro piramidal quadrado e  $d_{x^2-y^2}$  para o centro quadrado planar, não havendo portanto contacto direto entre estes, conforme figura abaixo:

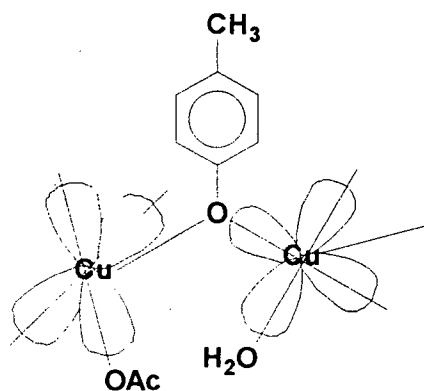


Figura 58: Esquema de orbitais para  $[Cu_2(Hbbpmp)(OAc)(H_2O)] OAc \cdot 4H_2O$ .

Como o antiferromagnetismo é relacionado com este contacto direto, ora ausente, surge o comportamento ferromagnético.

#### 4.8. Estruturas Propostas:

##### 4.8.1 Complexos mononucleares

Os espectros de infravermelhos evidenciam a ausência de interações fortes entre o cátion complexo  $[Cu^{II}(Hbpa)_2]^{+2}$  e os contraíons. As estruturas obtidas para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  e  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](OAc)_2 \cdot 3H_2O$ , mostram pequenas diferenças nos comprimentos e ângulos das ligações. Os espectros de ressonância paramagnética de elétron em estado sólido para as quatro espécies revelam diferenças atribuídas aos contraíons. Dessa coleção de dados propõe-se que a estrutura para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  seja semelhante às anteriores, conforme visto abaixo,

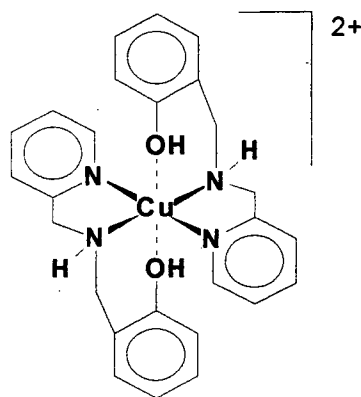


Figura 59: Estrutura proposta para  $[Cu^{II}(Hbpa)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

e que  $[Cu^{II}(Hbpa)_2] SO_4 \cdot 3H_2O$  adote um ambiente tetraédrico, promovido pelo ânion bivalente que lhe circunda, sendo que ambos devem adaptar-se às diferentes interações causadas pelos contraíons circundantes.

#### 4.8.2. Complexos binucleares

Com base nas análises disponíveis, discutidas ao longo deste trabalho, propõe-se a seguinte estrutura para o complexo  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$ .

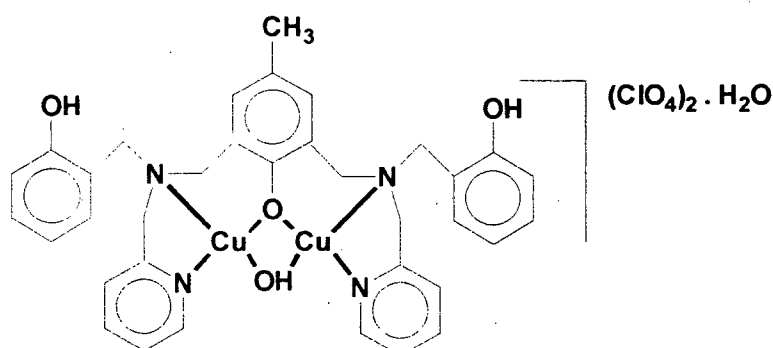


Figura 60: Estrutura proposta para  $[Cu_2(H_2bbpmp)(OH)](ClO_4)_2 \cdot 1H_2O$ .

Para o terceiro complexo,  $[Cu_2(Hbbpmp)(N_3)] ClO_4 \cdot 2(CHCl_3) 2(CH_3OH)$  houve dificuldade em se indicar com precisão o modo de coordenação da ponte azida. O espectro infravermelho evidencia sua presença em  $2084 \text{ cm}^{-1}$ .

A azida pode se coordenar de forma  $\mu$ -1,1 (end-on) ou  $\mu$ -1,3 (end-to-end), conforme desenho a seguir <sup>146</sup>;

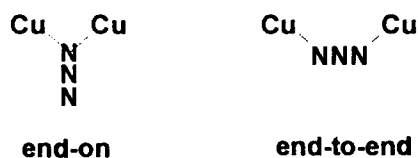


Figura 61: Modos de coordenação do grupo azida.

146) WAKSMANN, I.; BOILLOT, M.; KAHN, O.; SIKORAV, S.: Crystal structure & magnetic properties of binuclear copper complexes, *Inorg. Chem.*, 23, 4454, 1984.

A segunda forma é favorecida sempre que as repulsões entre os ligantes não ponte forem significativas<sup>147</sup>. No complexo acima, há uma ponte  $\mu$ -fenolato, o que favorece um assentamento do tipo

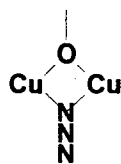


Figura 62: Favorecimento da coordenação do grupo azida para complexos com ponte  $\mu$ -fenolato. dado ao ângulo interno gerado. Tomando o espectro infravermelho como ponto de partida e demais técnicas como sustentação, observa-se na literatura que o estiramento assimétrico para a ligação "end-to-end"<sup>148,149,150</sup> é encontrado entre 2025 e 2065  $\text{cm}^{-1}$  ao passo que para o mesmo estiramento na forma "end-on"<sup>151</sup> passa a ser entre 2065 e 2096  $\text{cm}^{-1}$ .

Assim sendo propõe-se para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$  a estrutura que segue;

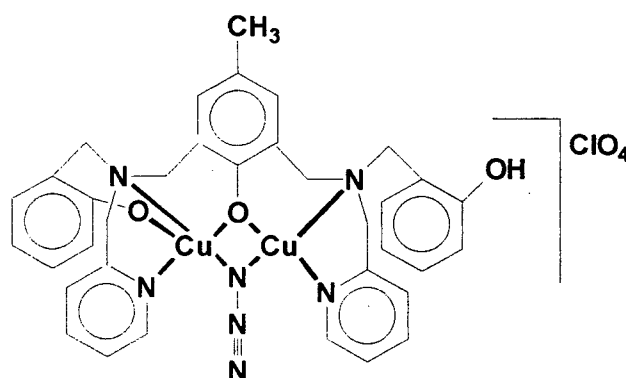


Figura 63: Estrutura proposta para  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

Para ambos os complexos, é todavia notório que a elucidação definitiva das estruturas depende da obtenção de cristais aptos à difratometria, bastante procurada, mas até o momento sem sucesso.

147) FELTHOUSE, T.; HENDRICKSON, D.: Magnetic exchange interaction in transition metal dimers, *Inorg. Chem.*, 17, 444, 1978.

148) AGNUS, Y.; LOUIS, R.; GISSELBRECHT, J.; WEISS, R.: Dicopper inclusion complexes, *Inorg. Chem.*, 25, 2818, 1986.

149) CHAUDHURI, P.; ODER, K.; WIEGARDT, K.; NUBER, B.; WEISS, J.:  $\mu$ -azido bridged Cu(II) complexes, *Inorg. Chem.*, 28, 2818, 1986.

150) APPELMAN, E.; BASILE, L.; THOMPSON, R.: Bimetallic copper macrocyclic complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3381, 1979.

151) TANDON, S.; THOMPSON, L.; MANUEL, M.; BRIDSON, J.:  $\mu_2$ -1,1 Cu(II) complexes, *Inorg. Chem.*, 33, 5555, 1994.

## 4.9. Relevância Bioinorgânica:

### 4.9.1. Galactose Oxidase

Ambos os complexos que tiveram a estrutura resolvida, exibiram o centro de cobre assentado de modo quadrado planar, com ligações Cu - N mostrando entre 2,001 e 2,040 Å, o que é condizente com o valor proposto para a enzima de ~ 2,10 Å. Analisando-se as interações Cu - O fenól (~2,47 Å) observa-se estarem acima do proposto para Cu - Tyr (1,94 Å) da enzima. Isso é justificado em se considerando estes oxigênios protonados. Há efetivamente um contacto, porém não tão forte quanto o ocorrido entre o metal e um oxigênio desprotonado, como na enzima.

Dos quatro complexos mononucleares  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  são os que aproximam-se mais do comportamento da enzima em relação à espectroscopia visível. São observadas bandas d - d em 640 e 635 nm, respectivamente, sendo comparáveis com a banda em 630 nm para a GOase. Outras bandas entre 402 a 444 nm, presentes nos complexos não podem ser comparadas com aquela em 444 nm para a enzima, por serem d - d ao passo que são relativas a transferência de carga na enzima.

Referentes ao espectro E.P.R., com exceção de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que apresenta  $g_{\text{iso}} = 2,049$ , indicando caráter tetraédrico, os outros três complexos exibiram caráter quadrado planar, com  $g_{\parallel}$  de ~2,21 e  $g_{\perp}$  entre 2,04 e 2,05 e  $A_{\parallel}$  entre 181 e 201  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Novamente o composto  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  exhibe bons resultados em comparação com a enzima, com  $g_{\parallel}$  igual a 2,21 (GOase = 2,28)  $g_{\perp}$  igual a 2,04 (GOase = 2,04) e  $A_{\parallel}$  181  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (GOase = 185  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). A diferença no valor de  $g_{\parallel}$  indica acréscimo de distorção na enzima.

Diante desta gama de informações, os complexos mononucleares podem ser considerados bons modelos miméticos para enzimas contendo centros ativos do "tipo II", "normal" ou "não azul" como o presente nas amino-oxidases, por serem essencialmente planares, com coordenações adicionais fracas (efeito Jahn-Teller), apresentarem absorções fracas, com  $\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , implicando em transições d - d e espectro E.P.R. normal.

### 4.9.2. Tirosinase e Dopamina β hidroxilase

A maior contribuição destes complexos refere-se ao ambiente de coordenação diferenciado para ambos os centros de cobre no complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , como proposto para a DβHase.

A espectroscopia visível dos três compostos revela bandas entre 410 a 438 nm e 622 a 720 nm, ambas referentes a processos d - d. Pode-se relacionar os segundos com as bandas entre 631 e 732 nm, referentes à transição d - d nas diferentes formas de TYRase. Particularmente aquela referente a  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ , em 663 nm em DMF, com a banda em 690 nm para a forma met-N<sub>3</sub>-TYRase. Outras bandas exibidas pelas enzimas, localizadas entre 345 e 420 nm não são passíveis de comparação por envolverem processos de transferência de carga.

O espectro E.P.R. traz informações úteis referentes principalmente à enzima DβHase. O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  exhibe  $g_{\parallel}$  igual a 2,24,  $g_{\perp}$  igual a 2,04 e  $A_{\parallel}$  igual a 199  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , esses valores são perfeitamente comparáveis com aqueles da enzima DβHase, a saber  $g_{\parallel}$  igual a 2,27,  $g_{\perp}$  igual a 2,04 e  $A_{\parallel}$  igual a 190  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Os dados referentes a magnetoquímica, espectros visível e E.P.R. deste complexo permitem postular que o centro binuclear não é do tipo III, o que está de acordo com o previsto para a enzima.

## **5. Conclusões .**

## 5. Conclusões.

### 5.1. Gerais.

→ Foram utilizados dois ligantes, 2-hidroxibenzil-2-metilpiridil amina, HBPA e 2,6-bis[(2- hidróxibenzil) (2-metilpiridil) - aminometil] - 4- metilfenol), H<sub>3</sub>BBPMP para se obter sete complexos. Quatro mononucleares e três binucleares.

→ Os compostos mononucleares são Bis [(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil)amino]- cobre(II) diperclorato trihidrato, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Bis [(2-hidróxibenzil) (2-metilpiridil)amino]- cobre(II) diacetato trihidrato, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II) dinitrato dihidrato, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O e Bis [(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino]-cobre(II) sulfato trihidrato, [Cu<sup>II</sup> (Hbpa)<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O .

→ Os compostos binucleares são acetato de (Cu-acetato, Cu'-aquio [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metil- piridil) - aminometil] - 4- metilfenolato) dicobre (II) , tetrahidrato, [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O, diperclorato de (μ-hidroxo [2,6-bis[(2-hidróxibenzil) (2-metil- piridil) - aminometil] - 4- metilfenolato) dicobre (II) monohidrato, [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bbpmp)(OH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.1H<sub>2</sub>O e perclorato de (μ-azido [2,6-bis[(2-hidróxi benzil) (2-metil piridil) - aminometil]-4- metil-fenolato) dicobre (II) trimetanol, [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(N<sub>3</sub>)] ClO<sub>4</sub>. 3CH<sub>3</sub>OH.

→ Os complexos [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O e [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O, tiveram suas estruturas resolvidas por difratometria de raios X.

→ Os complexos mononucleares foram estudados via espectroscopia visível em solventes como água, MeOH, MeCN e DMF, evidenciando a dependência frente a solventes e contraíons. A adição de bases fortes confirma esta dependência. Quanto mais básico o solvente, mais favorecido o arranjo octaédrico. Os complexos binucleares exibem comportamento similar em relação aos solventes.

→ Os espectros de E.P.R., de [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O e [Cu<sup>II</sup>(Hbpa)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O evidenciam um ambiente de coordenação quadrado planar, em concordância com os resultados de raios X e da equação de Sakagushi e Addison (  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  ). Os compostos binucleares tiveram um comportamento à parte. [Cu<sub>2</sub> (Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)]OAc4H<sub>2</sub>O não é axial, ao passo que [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bbpmp)(OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.1H<sub>2</sub>O e [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(N<sub>3</sub>)] ClO<sub>4</sub>. 2(CHCl<sub>3</sub>) 2(CH<sub>3</sub>OH) o são. Explica-se o comportamento de [Cu<sub>2</sub>(Hbbpmp)(OAc)(H<sub>2</sub>O)] OAc 4H<sub>2</sub>O com base em sua estrutura, que exhibe dois centros de cobre coordenados de forma diferente.

→ Eletroquimicamente, todos os compostos apresentaram um comportamento irreversível. Isso se justifica pelo fato de os ligantes serem ricos em oxigênio.

→ O composto  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi o único a ter o comportamento magnetoquímico descrito. É ferromagnético e está em concordância com valores descritos na literatura.

### 5.2. Relevância para GOase.

→ O centro de cobre está assentado em um ambiente quadrado planar, com ligações Cu - N mostrando um valor médio de 2,02 Å, em razoável concordância com o valor de ~ 2,10 Å proposto para a enzima. Já as interações Cu - O fenól (~2,47 Å) estão muito acima do proposto para Cu - Tyr (1,94 Å) da enzima, pelo fato de conterem oxigênios protonados.

→ Dos quatro compostos mononucleares  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  são os que aproximam-se mais do comportamento da enzima no tocante à espectroscopia visível, com bandas d - d em 640 e 635 nm, respectivamente em comparação com a banda em 630 nm para a GOase.

→ Quanto ao espectro E.P.R., o composto  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbpa})_2] (\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  exhibe bons resultados em comparação com a enzima, com  $g_{\parallel}$  igual a 2,21 (GOase = 2,28)  $g_{\perp}$  igual a 2,04 (GOase = 2,04) e  $A_{\parallel}$   $181 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (GOase =  $185 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). A diferença no valor de  $g_{\parallel}$  indica acréscimo de distorção na enzima.

→ Os complexos mononucleares evidenciam ser modelos miméticos para enzimas contendo centros ativos do "tipo II" ( não azul).

### 5.3. Relevância para TYRase e DβHase.

→ Ambiente de coordenação diferenciado para ambos os centros de cobre no complexo  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cf. proposto para a DβHase.

→ O espectro visível dos três compostos revela bandas entre 410 a 438 nm e 622 a 720 nm, ambas referentes a processos d - d. São relacionáveis os segundos com as bandas entre 631 e 732 nm, i.e., processos d - d nas diferentes formas de TYRase, como em  $[\text{Cu}_2(\text{Hbbpmp})(\text{N}_3)] \text{ClO}_4 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ , em 663 nm em DMF, com a banda em 690 nm para met-N<sub>3</sub>-TYRase.

→ Comparando os resultados do espectro E.P.R. de  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{bbpmp})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  obtém-se  $g_{\parallel}$  igual a 2,24 ( DβHase 2,27),  $g_{\perp}$  igual a 2,04 (DβHase 2,04) e  $A_{\parallel}$  igual a  $199 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (DβHase  $190 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se que o centro não é do tipo III, como para a enzima.



## **6. Anexos .**

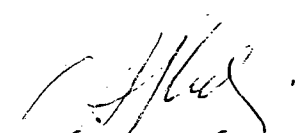


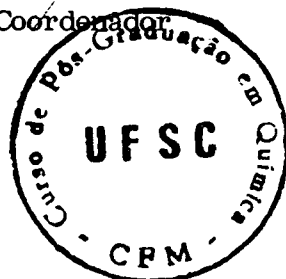
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO - TRINDADE - CAIXA POSTAL 476  
CEP 88.010-970 - FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA  
TEL.: (0482) 34-1000 - TELEX: 0482 240  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

C E R T I F I C A D O

CERTIFICAMOS, para os devidos fins, que CLÁUDIO NAZARI VERANI concluiu o Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, com especialização em Química Inorgânica, tendo defendido a dissertação de Mestrado no dia 02 de fevereiro de 1996, sob o título: "Síntese e Caracterização de Análogos Sintéticos para Enzimas de Cobre", obtendo aprovação com distinção e louvor, perante a Banca Examinadora composta pelos Professores Ademir Neves, Dr. (orientador), Ivo Vencato, Dr. e Marcos Aires de Brito, Dr.

Florianópolis, 05 de fevereiro de 1996.

  
Prof. Adilson José Curtius  
Coordenador





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO - TRINDADE - CAIXA POSTAL 476  
CEP 88.010-970 - FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA  
TEL.: (0482) 34-1000 - TELEX: 0482 240  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## HISTÓRICO ESCOLAR

Nome: CLÁUDIO NAZARI VERANI

Filiação: Ulysses Verani e Nórdia Nazari Verani

Data de Nascimento: 09/05/1970

Naturalidade: Orleans, SC

Nacionalidade: Brasileiro

Formação Acadêmica: Bacharelado em Química

Instituição: UFSC

Ano de Conclusão: 1994

Curso de Pós-Graduação em Química

Início do Curso: março/1994

Área de Concentração: Química Inorgânica

Título: Mestre em Química

CODIGOS/DISCIPLINAS	CONC.	CRED.	C.H.	SEM./ANO
QMC 3305 Laboratórios de Química	S*	04	60	1º/94
QMC 3105 Cristalografia	A	04	60	1º/94
QMC 3111 Química Inorgânica Avançada	B	04	60	1º/94
QMC 3116 Estruturas e Espectroscopia em Química Inorgânica	A	04	60	1º/94
QMC 3410 Seminários	S**	00	00	1º/94
QMC 3410 Seminários	S**	00	00	2º/94
QMC 3117 Química Bioinorgânica	A	04	60	2º/94
QMC 3207 Química Orgânica Avançada I	A	04	60	1º/95

OBS.: \* = Satisfatório (aprovado)

\*\* = Frequência suficiente no semestre (aprovado)

Total de créditos teóricos em disciplinas: 24

Total de créditos correspondentes à Dissertação: 06

Total de créditos obtidos: 30

Total de créditos exigidos: 30

Carga Horária: 360 horas-aulas

IC = 3,8

Exame de Proficiência em Língua Estrangeira (Inglês): Aprovado em 15/12/93

Título da Dissertação: "Síntese e Caracterização de Análogos Sintéticos para Enzimas de Cobre".

Data da Defesa: 02 de fevereiro de 1996

Banca Examinadora: Prof. Dr. Ademir Neves (orientador)

Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

Prof. Dr. Ivo Vencato

Florianópolis, 05 de fevereiro de 1996.

