

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO DE Cu(II) CONTENDO LIGANTE TRIDENTADO AMINA-IMINA-FENOLATO

DANIELLE TAPIA BUENO<sup>1</sup>; TAMARA DOS SANTOS MACHADO<sup>2</sup>; MARKUS DE FIGUEIREDO FERRAZ WIRZ<sup>2</sup>; LUCILENE LÖSCH DE OLIVEIRA<sup>2</sup>; ROBSON DA SILVA<sup>2</sup>; ADRIANA CASTRO PINHEIRO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – danibueno693@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – tamara\_dsantos@hotmail.com.br

<sup>2</sup>Instituto Federal Farroupilha - lucilene.oliveira@iffarroupilha.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – adrianacastropinheiro@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A química das bases de Schiff e seus complexos tem ampla aplicação como fluorescência, luminescência, atividade biológica e catálise (AYOUB, 2018).

As bases de Schiff são sintetizadas de maneira fácil e compõem complexos com quase a totalidade dos íons metálicos. Muitos complexos de base de Schiff mostram excelente atividade catalítica para vários tipos de reações, e nos últimos anos, muitos estudos surgiram sobre sua aplicação em catálise tanto homogênea quanto heterogênea (GOLBEDAGHI, FAUSTO, 2018), pois esses ligantes podem oferecer vários tipos de sítios de coordenação, tais como N, O, S, coordenando assim os íons metálicos com constantes de alta estabilidade (ABOURA, BENABDALLAH, ZHANG, THERRIEN, 2018).

Conforme Ayoub (2018) os compostos luminescentes do ligante de base de Schiff e seus complexos metálicos estão atraindo cada vez mais as pesquisas recentes, devido as suas aplicações que incluem, materiais emitidos usando sensores fotofluorescentes para analitos orgânicos ou inorgânicos (AYOUB, 2018) e como iniciadores na polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos.

O uso de complexos de cobre como drogas antitumorais definitivamente causa menor toxicidade e é mais potente quando comparado com a cisplatina e compostos análogos (GANJI, RAMBABU, VAMSIKRISHNA, DARAVATH, SHIVARAJ, 2018). O cobre é um oligoelemento muito importante, pois desempenha funções metabólicas no organismo, principalmente na formação de enzimas vitais aos mais diversos processos bioquímicos. Os complexos de cobre estão sendo muito utilizados no tratamento de doenças, estes estão se sobressaindo no campo de pesquisa da química bioinorgânica. Em particular, numerosas investigações na literatura relataram que uma variedade de células cancerígena, incluindo câncer de sangue e tumor sólido, poderia absorver maiores quantidades de Cu do que as células normais (SALMAN, BARLAS, YAVUZ, KAYA, TIMUR, TELLI, 2018). Adicionalmente os complexos de cobre (II), mononucleares ou binucleares são os principais mimetizadores de metaloenzimas, como catecol oxidase e catecol oxigenase.

Neste contexto um novo complexo mononuclear de cobre (II) contendo ligante tridentado amina-imina-fenolato, com átomos doadores NNO, foi preparado. A caracterização estrutural do complexo foi obtida pelo método de teoria da densidade funcional e espectroscopia na região do infravermelho.

### 2. METODOLOGIA

#### Procedimentos Gerais

Reagentes comerciais CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído, N-feniletilenodiamina foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação.

As análises de infravermelho – FTIR – foram realizadas no equipamento Espectrômetro Shimadzu de posse da Universidade Federal de Pelotas. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foi obtido em um espectrômetro Varian Inova 400 operando a 25 °C. Os deslocamentos químicos foram mostrados em ppm vs.  $\text{SiMe}_4$ , e determinados por referência a partir dos picos de solvente residual. Os cálculos de estrutura eletrônica do complexo **2a** foi realizado com o pacote ORCA. A estrutura foi otimizada com o método de teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP e as funções de base def2-TZVP para todos os átomos. Todas as frequências calculadas para a estrutura foram positivas, confirmando a estrutura como um mínimo na superfície de energia potencial.

### Síntese do pré-ligante tridentado (**1a**)

A síntese do pré-ligante amina-imina-fenolato **1a** foi preparado seguindo procedimentos descritos na literatura (CASAGRANDE, 2018).

[Ph(NH)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-(N=CH)-2,4-terc-butil-2-(HOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)]: A uma solução de N-feniletilenodiamina (2,00 g, 14,7 mmol) em etanol (30 mL), foi adicionada gota a gota uma solução de 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,44 g, 14,7 mmol) em etanol (30 mL). A solução permaneceu em refluxo durante 24h e, posteriormente a mesma foi resfriada à temperatura ambiente. Após o solvente foi evaporado e lavado com pentano. O sólido amarelo formado foi filtrado e seco sob vácuo. O rendimento foi de 61,4 % (3,18 g, 9,01 mmol). Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1,23 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,37 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 3,43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,73 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,56 – 6,59 (dd,  $J$  = 9,6 Hz, 2H, Ar-H), 6,65 (t, 1H, NH), 6,99 – 7,00 (d,  $J$  = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,11 – 7,11 (dd,  $J$  = 8,6, 7,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,18 (s, 1H, 4-hidroxibenzaldeído), 7,32 – 7,32 (d,  $J$  = 2,5 Hz, 6-hidroxibenzaldeído), 8,27 (s, 1H, -CH=N-). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  = 29,57 (3CH<sub>3</sub>), 31,63 (3CH<sub>3</sub>), 34,26 (C, *t*-butil), 35,17 (C, *t*-butil), 44,30 (CH<sub>2</sub>), 58,57 (CH<sub>2</sub>), 113,22 (CH, Ar-C), 117,85 ( $J$  = 7,3 Hz, CH, Ar-C), 126,14 (2CH, 1,6-hidroxibenzaldeído), 127,24 (CH, 4-hidroxibenzaldeído), 129,45 (2CH, Ar-C), 136,88 (C, 3-hidroxibenzaldeído), 140,32 (C, 5-hidroxibenzaldeído), 147,70 (C, Ar-C), 158,14 (C, 2-hidroxibenzaldeído), 167,77 (CH, N=C-H). Análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O. Calculada: C: 78,36; H: 9,15; N: 7,95. Encontrada: C: 77,23; H: 8,26; N: 7,92. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  1600 (C=N).

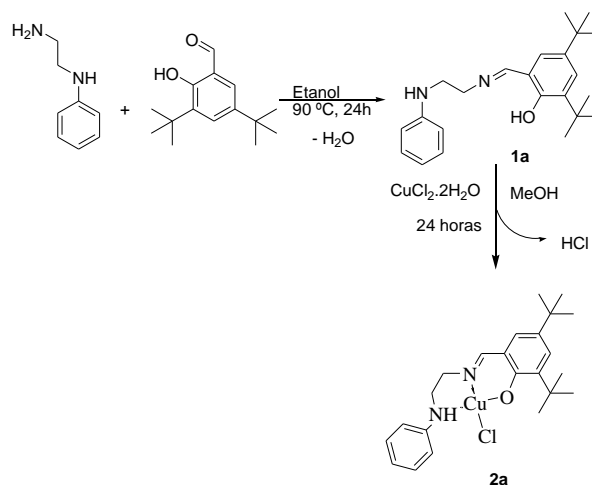
### Síntese dos Complexos de Cu(II)

[Cu{C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>N-8-(N=CH)-2,4-terc-butil-2-(HOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}Cl] (**2a**): A uma solução de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,075 g, 0,44 mmol) em metanol (10 mL), mantida sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionada gota a gota uma solução do pré-ligante **1a** (0,200 g, 0,44 mmol) em metanol (10 mL). A mistura reacional foi deixada a temperatura ambiente por 24 h com agitação constante. Então, a mistura reacional foi filtrada utilizando cânula filtro. O filtrado foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo **2a** foi obtido como um sólido de cor laranja com rendimento de 75 % (0,150 g, 0,33 mmol). IV:  $\nu$  1610 (C=N).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pré-ligante tridentado **1a** foi sintetizado por uma reação de condensação da base de schiff entre uma amina primária, N-feniletilenodiamina, e o 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído em refluxo de etanol por 24 h, como descrito no esquema 1. O pré-ligante foi obtido com rendimentos de 61,4 % e caracterizado por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e

ressonância magnética nuclear (RMN). Reação de **1a** com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em metanol por 24 horas levou a obtenção do complexo de Cu(II) tridentado **2a**, conforme esquema 1.



Esquema 1. Rota geral de síntese do pré-ligante **1a** e do complexo de Cu(II) tridentado (**2a**).

O complexo **2a** foi isolado com bom rendimento (75 %) como um sólido amarelo, sendo caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e pelo método de teoria da densidade funcional. Técnicas de caracterização por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível, análise elementar, espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray e difração de raios X de monocristal estão em andamento.

O espectro na região do IV do complexo, apresentado na Figura 1, apresenta bandas características do ligante **1a**. As bandas relativas ao estiramento NH da amina e C=N da imina apresentam deslocamentos no número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparados aos valores observados no pré-ligante sugerindo a coordenação do átomo doador N ao centro metálico de Cu.

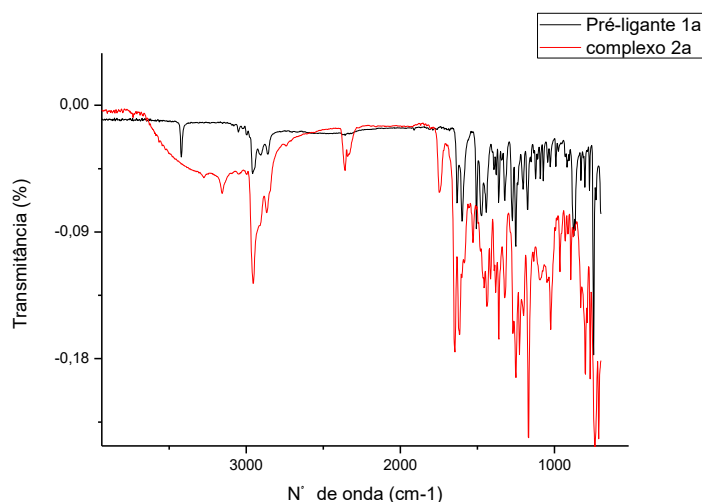


Figura 1. Espectros na região do IV do pré-ligante **1a** e do complexo **2a**.

A determinação estrutural quadrática do complexo **2a** foi obtida pelo método de teoria do funcional da densidade (DFT), conforme Figura 2.

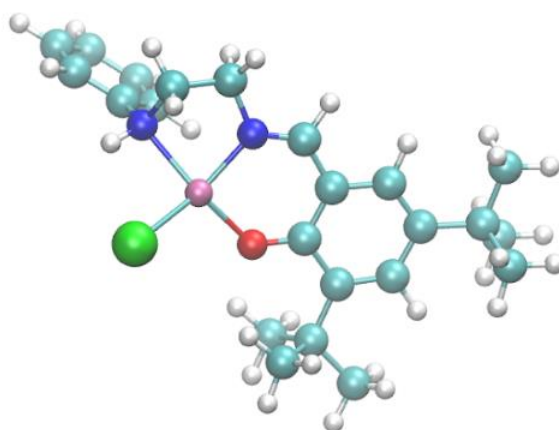


Figura 2. Estrutura molecular otimizada do complexo **2a** por DFT.

#### 4. CONCLUSÕES

Um novo complexo de cobre(II) contendo ligante tridentado base de Schiff foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e pelo método da teoria do funcional da densidade. A determinação estrutural obtida por DFT revela a geometria quadrática do complexo e coordenação dos três átomos doadores NNO ao centro metálico.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOURA, W.; BENABDALLAH, T.; ZHANG, F.; THERRIEN, B. Alkoxylation of the imine carbon atom of a Schiff-base ligand upon coordination to arene ruthenium. **Inorganica Chimica Acta**, Algeria, v.483, p.93-97, 2018.

AYOUB, M.A. Synthesis, spectroscopic, thermal, fluorescence properties and molecular modeling of novel Pt(II) complex with schiff base containing NS donor atoms. **Journal of Molecular Structure**, Saudi Arabia, v.1173, p.17-25, 2018.

De Oliveira, L.L.; Da Silva, S.M.; Casagrande, A.C.A.; Stieler, R. Synthesis and characterization of Ni (II) complexes supported by phenoxy/naphthoxy-imine ligands with pendant N- and O-donor groups and their use in ethylene oligomerization. **Applied Organometallic Chemistry**, v.32, p. e4414-4427, 2018.

GANJI, N.; RAMBABU, A.; VAMSIKRISHNA, N.; DARAVATH, S.; SHIVARAJ. Copper(II) complexes with isoxazole Schiff bases: Synthesis, spectroscopic investigation, DNA binding and nuclease activities, antioxidant and antimicrobial studies. **Journal of Molecular Structure**, India, v.1173, p.173-182, 2018.

GOLBEDAGHIA, R.; FAUSTO, R. Coordination aspects in Schiff bases cocrystals. **Polyhedron**, Tehran, v.155, p.1-12, 2018.

SALMAN, Y., BARLAS, F.; YAVUZ, M.; KAYA, K.; TIMUR, S.; TELLİ F.Ç. Synthesis, characterization and biological application of dinuclear Cu(II) complexes of Schiff base ligands of galactochloralose and  $\alpha$ -chloralose. **Inorganica Chimica Acta**, Turkey, v.483, p.98-105, 2018.