

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DA 5-AMINO-6-
BROMO-8-HIDRÓXI-1,4-NAFTOQUINONA COM
METAIS DE TRANSIÇÃO***

JÚLIA MARIA MACHADO DE ÁVILA

(Licenciada em Química)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de
Mestre em química

MARÇO DE 1998

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1996 e fevereiro de 1998, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Profa. Annelise Engel Gerbase e co-orientação do Prof. Valter Stefani, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Júlia Mária Machado de Ávila

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientação: Profa. Dra. Annelise Engel Gerbase

Co-orientação: Prof. Dr. Valter Stefani

Comissão Examinadora: Prof. Dr. José Ribeiro Gregório
(IQ - UFRGS)

Profa. Dra. Márcia Martinelli
(IQ - UFRGS)

Prof. Dr. Adriano Brandelli
(ICTA - UFRGS)

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Aos meus familiares, amigos, ao Nilson
e ao Júlio César pelo incentivo, paciência
carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Escola técnica Federal de Pelotas, na pessoa de seu diretor, Prof. Edelbert Krüger, que buscou junto à Secretaria de Educação Média e Tecnológica do MEC os recursos financeiros que viabilizaram o convênio entre a ETFPel e o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, permitindo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Química da UFRGS, por fornecer suporte institucional e as instalações para o trabalho experimental.

À professora Doutora Annelise Engel Gerbase pelo seu comprometimento profissional, amizade, apoio e orientação desta dissertação.

Ao professor Doutor Valter Stefani e a professora Doutora Márcia Martinelli pelo incentivo, apoio e colaboração na realização deste trabalho.

À professora Doutora Elina Bastos Caramão, Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química do IQ/UFRGS, por acreditar e tornar possível o convênio firmado entre a ETFPel e o IQ/UFRGS e pela amizade demonstrada.

À professora Doutora Maria Luíza Ambros Von Hollben e família, pela amizade, apoio e afetuoso convívio durante estes dois anos.

Aos funcionários e professores da UFRGS por sua boa vontade, profissionalismo e competência.

Aos colegas dos laboratórios D-112, K-108 e K-204, pelo apoio e cooperação.

Aos colegas da Escola Técnica Federal de Pelotas, Prof. Pedro José S. Filho, Profa. Maritana Farias, Profa. Luiza da Luz, Profa Eloísa Hasse e Profa. Kátia Castagno que também desenvolveram suas atividades neste curso, pelo apoio, amizade e compreensão, em especial a Profa. Maritana Farias pela amizade, colaboração e incentivo.

RESUMO

Os derivados substituídos das 1,4-naftoquinonas podem coordenar-se a metais e assim, apresentar aplicações em diferentes áreas, como por exemplo, em biologia e química analítica. Neste trabalho foi estudada a coordenação da 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona aos íons metálicos divalentes Ni^{II} , Cu^{II} , Co^{II} , VO^{II} e Pd^{II} e averiguado seu potencial antibacteriano.

As reações realizadas basearam-se em diferentes métodos de síntese, de forma a se obter o melhor rendimento. Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e do ultravioleta-visível (UV-VIS), análise termogravimétrica (TG), condutividade elétrica molar (Λ_{M}), análise elementar e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Os produtos formados apresentaram-se na forma de pós extremamente finos, insolúveis na maioria dos solventes usuais e parcialmente solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida e piridina, sendo que o complexo de Pd apresentou a melhor solubilidade. Os complexos formados são neutros, não apresentam água de coordenação e encontram-se na proporção metal/ligante de 1:2.

Os resultados obtidos sugerem que a coordenação do metal ocorra no sítio (O \cap N) pela desprotonação do grupo amino e formação do grupo imideto, NH^- . Foi constatado através das técnicas de UV-VIS e EPR, respectivamente, que os complexos de Ni^{II} e Cu^{II} apresentam geometria quadrada.

Os testes de atividade biológica frente ao *Staphylococcus aureus* realizados com o ligante e seus complexos metálicos mostrou que somente o complexo de Co^{II} apresenta potencial antibacteriano, sendo este maior que o do ligante livre.

ABSTRACT

The 1,4-naphtoquinones derivatives when coordinated to metals present many applications in different fields like biology and analytical chemistry. In this work the coordination of the divalent ions Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, VO^{II} and Pd^{II} to the ligand 5-amine-6-bromine-8-hydroxi-1,4-naphtoquinone was studied and their antibacterial potential was evaluated.

The reactions were carried out based on different methods of synthesis in order to obtain the best yield. The compounds obtained were characterized by IR and UV-VIS spectroscopy, thermal analysis, molar electrical conductivity, elemental analysis and electron paramagnetic resonance.

The products are fine powders, insoluble in the most usual solvents and partially soluble in DMSO, DMF and Py. The Pd complex presents the best solubility. The complexes have neutral character, they do not have coordinated water molecules and present a ratio metal to ligand of 1:2.

The results suggest that the coordination of the metal take place on site (O₁N) by deprotonation of the amino group with the formation of the imide group, NH⁻. The UV-VIS spectroscopy and EPR suggest that the Ni^{II} and Cu^{II} complexes have a square planar geometry.

The antibacterial activity related to the *Staphylococcus aureus* was evaluated for the ligand and their complexes. The only two compounds that showed biological activity are the free ligand and the Co^{II} complex being the latter more active than the former.

ÍNDICE GERAL

<i>Resumo</i>	V
<i>Abstract</i>	VI
<i>Abreviações e Simbologia</i>	IX
<i>Índice de Tabelas</i>	XI
<i>Índice de Figuras</i>	XII
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
I.1. Naftoquinonas	2
I.2. Complexos metálicos de derivados de naftoquinonas	7
I.3. Atividade biológica de complexos metálicos derivados de naftoquinonas	19
II. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
II.1. O ligante	26
II.2. Os complexos	29
II.2.1. Complexos de Níquel	35
II.2.2. Complexo de cobre	43
II.2.3. Complexo de cobalto	46
II.2.4. Complexo de paládio	49
II.2.5. Complexo de vanadila	52
II.2.6. Atividade Biológica	53
III. PARTE EXPERIMENTAL	55
III.1. Reagentes	56
III.2. Equipamentos e métodos	56
III.3. Preparação dos compostos e caracterização	58
III.3.1. Preparação do 5-amino-6-bromo -8 hidróxi-1,4-naftoquinona ..	58
III.3.1.1. Preparação do 1,5-dinitronaftaleno	58
III.3.1.2 Preparação do 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona	59
III.3.1.3 Preparação do 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona .	60
III.3.5. Preparação do 8-acetóxi-5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona	61

III.4. Preparação dos complexos	62
III.4.1. Reação do HQNBr com o sal de Ni^{II}	64
III.4.1.1. Método 1	64
III.4.1.2. Método 2	64
III.4.1.3. Método 3	64
III.4.1.4. Método 4	65
III.4.1.5. Caracterização	65
III.4.2. Reação do HQNBrAcO com o sal de Ni^{II}	66
III.4.2.1. Caracterização	66
III.4.3. Reação do HQNBr com o sal de Cu^{II}	67
III.4.3.1. Método 5	67
III.4.3.2. Caracterização	67
III.4.4. Reação do HQNBr com o sal de Co^{II}	68
III.4.4.1. Caracterização	68
III.4.5. Reação do HQNBr com o sal de VO^{II}	69
III.4.5.1. Método 6	69
III.4.6. Reação do HQNBr com o sal de Pd^{II}	70
III.4.6.1. Método 3	70
III.4.6.2. Método 7	70
III.4.6.3. Método 8	70
III.4.6.4. Caracterização	71
IV. CONCLUSÕES	72
V. REFERÊNCIAS	74
VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	79
VII. ANEXOS	81

ABREVIações E SIMBOLOGIA

ϵ	absortividade molar
Δ	aquecimento
ν	freqüência de estiramento
μg	micrograma
Λ_M	condutividade elétrica molar
Å	angstron
CCD	cromatografia em camada delgada
CHCl_3	clorofórmio
CIM	concentração inibitória mínima
DMF	N,N,dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO-d^6	dimetilsulfóxido deuterado
EPR	ressonância paramagnética de elétron
Et	etila
FF	banda de absorção no infravermelho muito forte
F	banda de absorção no infravermelho forte
f	banda de absorção no infravermelho fraca
ff	banda de absorção no infravermelho muito fraca
h	hora
HQN	5-amino-8-hidroxi-1,4-naftoquinona
HQNBr	5-amino-6-bromo-8-hidroxi-1,4-naftoquinona
HQNBrAcO	5-amino-6-bromo-8-acetoxi-1,4-naftoquinona
IV	espectroscopia na região do infravermelho
L	banda de absorção no infravermelho larga
L	ligante
m	banda de absorção no infravermelho média
M	metal de transição
Me	metila
nm	nanômetro

ox.	Oxidação
ppm	partes por milhão
py	piridina
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de próton
S	siemens
TGA	análise termogravimétrica
TMS	tetrametilsilano
UV-vis	espectroscopia na região do ultravioleta visível

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I - Geometria dos complexos naftoquinônicos.	14
TABELA II - Dados espectroscópicos para formação de complexos entre $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = \text{Ni}^{+2}$, Cu^{+2} e Co^{+2} e os compostos (32), (33) e (34), em etanol a 99%.	18
TABELA III - Atividade antibacteriana da 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona (35) e 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (8) e seus respectivos complexos	22
TABELA IV - Atividade antibacteriana de complexos de hidroxinaftoquinonas.	23
TABELA V- Dados de análise térmica para os compostos (I –VIII).	30
TABELA VI- Métodos de síntese dos complexos e os respectivos rendimentos	31
TABELA VII - Caracterização dos compostos (II –VIII).	32
TABELA VIII - Principais absorções no infravermelho dos compostos (II –VIII)	33
TABELA IX - Espectros de absorções dos compostos (II, IV e VIII).	34
TABELA X - Resultados da atividade bactericida dos compostos (I e II) e dos complexos formados.	54
TABELA XI - Métodos utilizados na preparação dos complexos.	62
TABELA XII - Cálculo teórico da carga atômica líquida do composto (II) realizada pelo método AM1 em MOPAC93.	82

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Curva termogravimétrica do composto (I) (—) e do composto (II) (----), de 50 - 750°C ao ar sintético e seco. 83
- Figura 2 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) HQN (I); b) HQNBr (II) e c) HQNBrAcO (III). 84
- Figura 3 - Espectro de RMN de ^1H do composto (II). 85
- Figura 4 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4}\text{M}$ do composto (II) em piridina. 86
- Figura 5 - Espectro de RMN de ^1H do composto (III). 87
- Figura 6 - Curva termogravimétrica do composto (IV) (----) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C ao ar sintético e seco. 88
- Figura 7 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (IV). 89
- Figura 8 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4}\text{M}$ do composto (IV) em piridina. 90
- Figura 9 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (III) e b) (V). 91
- Figura 10 - Curva termogravimétrica do composto (VI) (----) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C ao ar sintético e seco. 92
- Figura 11 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (VI). 93
- Figura 12 - Espectro de ressonância paramagnética nuclear de elétron do composto (VI). 94
- Figura 13 - Curva termogravimétrica do composto (VII) (----) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C ao ar sintético e seco. 95

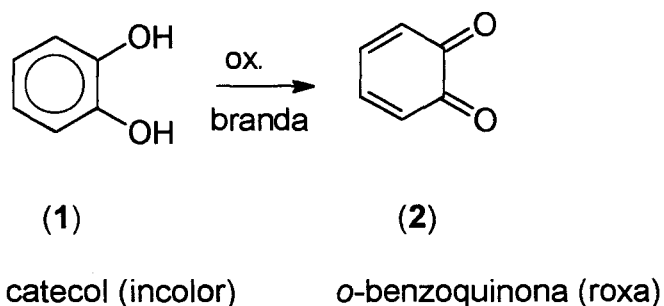
Figura 14 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (VII).	96
Figura 15 - Curva termogravimétrica do composto (VIII) (----) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C ao ar sintético e seco.	97
Figura 16 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b)(VIII).	98
Figura 17 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do composto (VIII) em piridina.	99

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

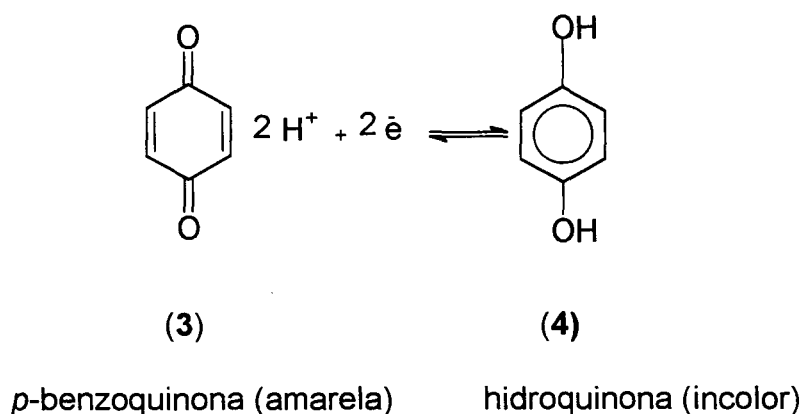
I.1. NAFTOQUINONAS

Quinona é um nome genérico de uma família de compostos orgânicos. A quinona mais simples, a *p*-benzoquinona, foi descoberta no laboratório de Liebig, como produto de oxidação do ácido quínico com dióxido de manganês e ácido sulfúrico¹.

As quinonas são dicetonas não aromáticas derivadas de compostos aromáticos². O catecol (1,2-dihidróxi-benzeno) (1) é convertido em *o*-benzoquinona (2) pela oxidação branda com óxido de prata e sulfato de sódio, em solução de éter.¹

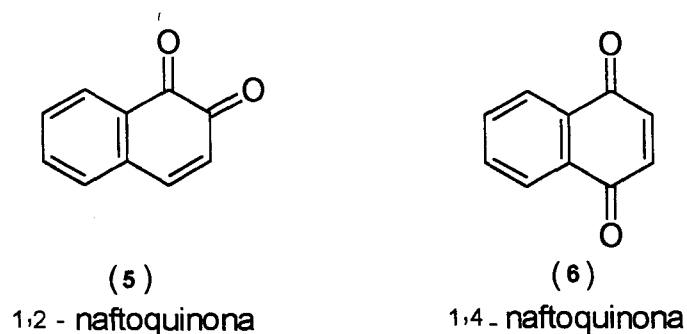


A redução rápida, quantitativa e reversível da forma quinônica (*p*-benzoquinona) (3) em hidroquinona (1,4-dihidroxibenzeno) (4) em solução aquosa, é de grande importância no estudo dos processos eletroquímicos de muitos sistemas bioquímicos. Este sistema redox quinona-hidroquinona está presente também na fotografia e na despigmentação da pele.¹⁻³

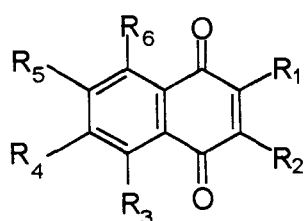


As quinonas combinam-se facilmente com as proteínas, provavelmente em virtude de reagirem com grupos amino e mercaptanas livres. Esta propriedade é responsável pela utilização das quinonas no curtimento de pele e no tingimento do couro.¹

As naftoquinonas são derivados dicetônicos do naftaleno, como exemplos pode-se citar os compostos (5) e (6) abaixo. São sistemas com maior complexidade que as quinonas, obtidas pela oxidação dos correspondentes compostos dihidroxilados e diaminaados.¹



Na natureza as naftoquinonas estão amplamente distribuídas em plantas e animais. No reino vegetal são conhecidos compostos utilizados como materiais corantes, como por exemplo a lawsona (2-hidróxi-1,4-naftoquinona) (7), obtida de folhas da hena, *lawsonia inermis* e a juglona (5-hidróxi-1,4-naftoquinona) (8) encontrada em cascas de nozes verdes, *juglans regia*.^{2,3}



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
(7)	OH	H	H	H	H	H
(8)	H	H	OH	H	H	H
(9)	OH	OH	H	C ₂ H ₅	OH	H
(10)	CH ₃	C ₂₀ H ₃₉	H	H	H	H
(11)	CH ₃	H	H	H	H	H
(12)	OH	C ₅ H ₉	H	H	H	H

No reino animal as naftoquinonas estão presente em menor quantidade, ocorrendo principalmente em insetos^{2,4} e nos equinodermes como por exemplo, ouriços do mar. Como exemplo pode-se citar o equinocromo A (6-etil-2,3,7-trihidroxi-naftazarina) (9) que é um pigmento encontrado nos ovos desses organismos marinhos.¹

As naftoquinonas e seus derivados tem inúmeras aplicações em diferentes áreas. Na área biológica, a vitamina K₁ (2-metil-3-fiftil-1,4-naftoquinona) (10) é um importante antihemorrágico⁵ extraído de plantas verdes como a alfafa.^{1,3}

A vitamina K₃ ou menadiona (2-metil-1,4-naftoquinona) (11) é também um composto antihemorrágico, recentemente obtido pela oxidação catalítica do 2-metil naftaleno.⁶

Com relação às propriedades farmacológicas, as naftoquinonas, tanto naturais como sintéticas, caracterizam-se pelo seu amplo espectro de ação.

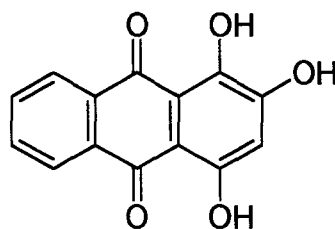
Existe uma série de derivados da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona que apresentam considerável atividade antimalárica.⁷ A lawsona (7) e a juglona (8) são exemplos de substâncias com propriedades antibacterianas.^{2,8} A juglona é utilizada como composto de partida na síntese de tetraciclina, produtos com propriedades antibióticas⁹ e também na síntese da urdamicionone B, composto que apresenta atividade biológica e antitumoral.¹⁰ Compostos derivados da 1,8-dihidroxi-antraquinona são agentes antitumorais.¹¹

O lapachol (2-hidroxi-3-(3-metilbutenil)-1,4-naftoquinona (**12**)) é uma substância amarela da classe das naftoquinonas, conhecida desde 1858, sendo abundantemente encontrada na madeira dos ipês. Sua principal atividade biológica está relacionada à ação antineoplásica, isto é, contra tumores cancerígenos sólidos. Possui ainda atividade antibacteriana, agindo contra bactérias do gênero *Brucella* (brucelose) e protozoários do gênero *Plasmodium* (malária). Costa e colaboradores¹² investigaram o lapachol e alguns derivados e constataram que agem como inibidores do crescimento do *Trypanosoma cruzi*. Foram estudados processos de extração do lapachol¹³, recentemente Ferreira¹⁴ realizou estudos de extração do lapachol a partir da serragem do ipê.

Na área de química analítica, devido às suas propriedades quelantes as naftoquinonas e antraquinonas são utilizadas na determinação de metais.

Kido e colaboradores¹⁵ estudaram as constantes de estabilidade de várias hidroxiquinonas, bem como, as constantes de formação para alguns complexos derivados das hidroxiquinonas. A ordem de estabilidade encontrada foi: $UO_2 > Cu > Zn > Be > Ni > Co > Mn, Cd$.

Maties e colaboradores¹⁶ determinaram traços de germânio Ge (IV) por espectrofluorometria, em amostras sintéticas e efluentes industriais utilizando a 1,2,4-trihidroxi-antraquinona (**13**). Os resultados mostraram-se semelhantes ao método de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.



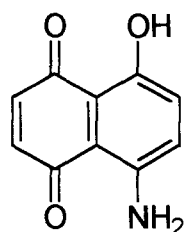
(13)

Garg e colaboradores¹⁷ estudaram a imobilização da 2-metil-3-hidroxi-1,4-naftoquinona (**14**) em sílica gel, para determinação de íons Cu, Co e Zn em aço,

A imobilização dos metais é feita passando-se uma solução da amostra contendo metais por uma coluna da sílica gel modificada. Os íons metálicos são eluídos da coluna usando uma solução de HCl/HNO₃ 1N e analisados por espectroscopia de absorção atômica. O método mostrou-se eficiente com uma taxa de recuperação dos íons metálicos em torno de 96%.

Em outras áreas pode-se citar o estudo realizado por Mohamed¹⁸, que mostrou o efeito da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (**7**) na inibição da corrosão do cobre. Os vários testes sugeriram que o composto atua principalmente como inibidor anódico na corrosão ácida do cobre.

Recentemente¹⁹ na área de catálise foram feitos estudos do potencial catalítico de complexos de níquel, derivados da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**15**). Esses complexos mostraram-se ativos na polimerização do fenilacetileno e do butadieno, em presença de alquilalumínio (AlEt₂Cl) e tolueno, em atmosfera inerte. Os produtos obtidos foram caracterizados por RMN de ¹H, ¹³C e IV.



(15)

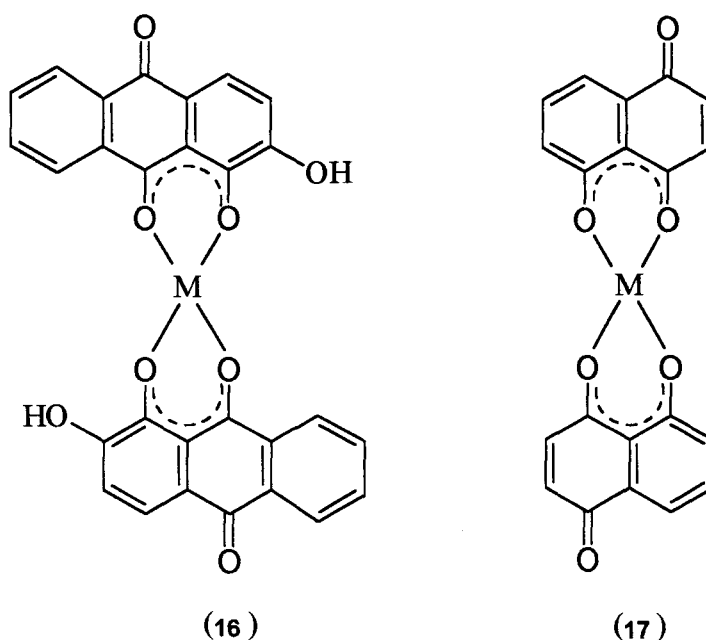
1.2. Complexos metálicos de derivados de naftoquinonas

O estudo dos complexos metálicos de derivados de naftoquinonas é de grande importância em diversas áreas. Conforme citado anteriormente, as naftoquinonas apresentam propriedades quelantes, sendo facilmente coordenadas a metais. Essa coordenação aos metais e conseqüente formação de complexos tem vasta aplicação, como por exemplo, na área de química analítica.

Joshi⁸ comparou a atividade biológica da juglona e da lawsona e constatou que a hidroxila na posição *peri* à carbonila é provavelmente a causa da juglona apresentar maior atividade biológica. Esses compostos quando coordenados a metais geralmente tem sua atividade potencialmente aumentada. A capacidade antibacteriana^{8,20}, antitumoral¹¹ e antifúngica⁸ de complexos derivados das naftoquinonas, induziu o estudo dos complexos metálicos formados por diversos metais.²¹⁻²³

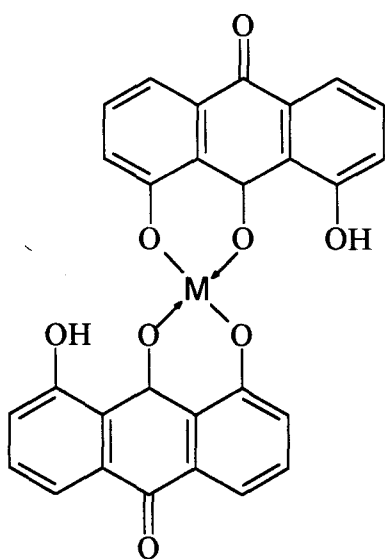
A 1,2-dihidróxi-9,10-antraquinona e a 5-hidróxi-1,4-naftoquinona formaram complexos (16) e (17), respectivamente, com alguns íons metálicos divalentes como Ni^{II}, Cu^{II}, Fe^{II}, Zn^{II}, Pd^{II} e Pt^{II}. Foram preparados por Bakola-Christianopoulou²¹ através da reação em etanol do ligante quinônico com os acetatos dos metais. Os complexos foram caracterizados pelas técnicas de IV, UV-vis e análise elementar, apresentando-se parcialmente solúveis em DMSO e DMF. Todos apresentaram-se na forma de um pó fino, estáveis ao ar até a temperatura de 300°C.

Quando os compostos foram aquecidos a 50°C sob vácuo em P₂O₅, os complexos de Zn e Pd com a 1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona apresentaram perda de massa, correspondente a perda de duas moléculas de água de cristalização. Os demais complexos apresentaram duas moléculas de água de coordenação.



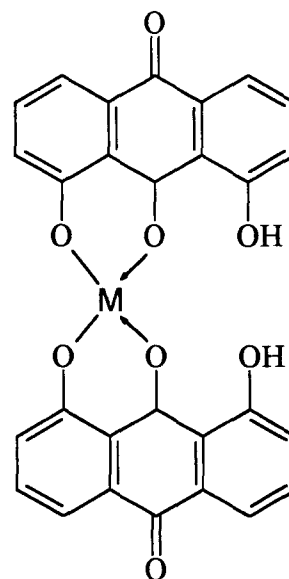
Tsipis e colaboradores²² prepararam complexos metálicos derivados das antraquinonas, mostrados a seguir, com metais divalentes como Cu^{II}, Ni^{II}, Mn^{II} e Zn^{II} e os caracterizaram por técnicas de IV e UV-vis. Observaram que dependendo do íon metálico utilizado, formavam-se compostos mononucleares e/ou homobinucleares. Os íons divalentes Cu e Ni com a 1,8-dihidroxi-antraquinona formavam complexos mononucleares (18) e (19) e homobinucleares (20), enquanto Zn e Mn formaram unicamente complexos mononucleares (18) e (19). Todos os complexos apresentaram-se na forma de um pó fino ou microcristalino, estáveis ao ar até 300°C, insolúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns e água, mas solúveis em DMF e DMSO.

A maioria dos complexos isolados possui moléculas de água, na forma de água de cristalização ou de coordenação. O aquecimento desses complexos a 50°C sob vácuo em P₂O₅, mostrou que os complexos Ni₂(C₁₄H₆O₄)₂·(OH₂)₄·2H₂O e Ni₂(C₁₄H₆O₄)₂·(py)₂·(OH₂)₂·2H₂O apresentam variação de massa, correspondente a duas moléculas de água de cristalização.



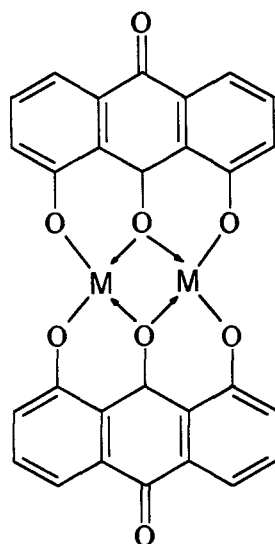
(18)

M = Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} e Mn^{II}

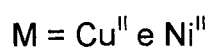


(19)

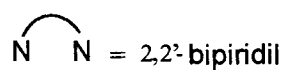
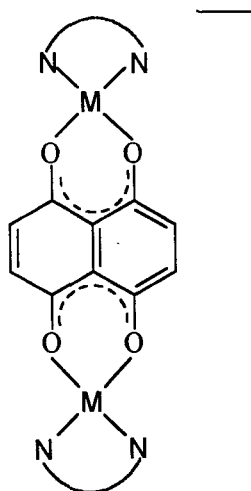
M = Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} e Mn^{II}



(20)



Em trabalho posterior Tsipis e colaboradores²³ estudaram os complexos com carga formados a partir do ligante naftazarinato com os metais Cu^{II} , Ni^{II} e Zn^{II} , de fórmula geral $[\text{M}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} [\text{PF}_6^-]_2$, (21).

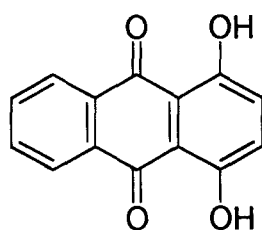


(21)

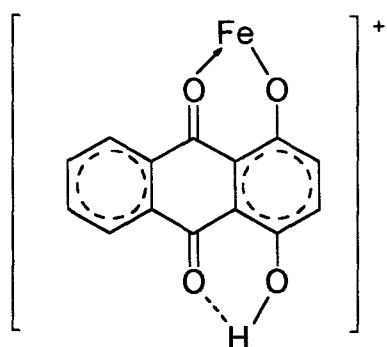


Os autores concluíram que o cobre (II) e o níquel (II) formam complexos homobinucleares paramagnéticos e possuem geometria tetraédrica, enquanto que o Zn (II) forma complexos diamagnéticos de geometria tetraédrica. Medidas de condutividade elétrica molar em DMF, mostraram que os complexos formados são eletrólitos. A coordenação aos íons divalentes foi feita na proporção 2:1, dois íons metálicos para uma molécula de naftazarina.

Abu-El-Wafa e colaboradores²⁴ estudaram complexos de quinizarina (1,4-hidróxi-9,10-antraquinona) (**22**) com Fe^{II}. Constataram que dependendo do pH e da temperatura de reação formam-se os complexos (**23**) e (**24**), com proporções metal/ligante de 1:1 e 1:2, respectivamente.

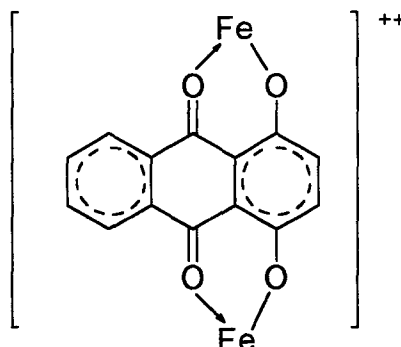


(22)



1 : 1

(23)

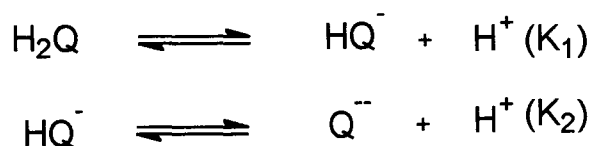


1 : 2

(24)

Quando o valor de pH situava-se na faixa de 8-9 era favorecida a formação de espécies monoaniônicas, enquanto que quando este situava-se na

faixa de 11-12 obtinha-se espécies dianiônicas. O aumento de temperatura favoreceu a formação do diânion.

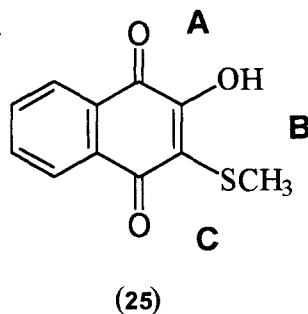


A formação de complexos 1:1 e 1:2 da quinazarina com o Fe^{II} foi confirmada pelas análises de CHN e espectroscopia de infravermelho.

Segundo Camus e colaboradores²⁵, compostos como 2-hidróxi-3-metilmercaptana-1,4-naftoquinona (**25**), 2-amino-3-metilmercaptana-1,4-naftoquinona (**26**) e 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (**27**), formam complexos neutros com íons divalentes Ni^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} e VO^{II} .

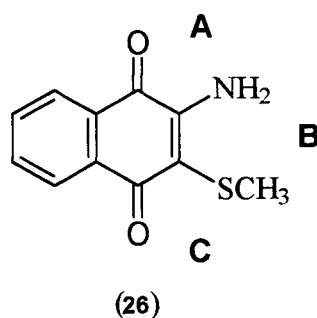
Os compostos foram caracterizados por UV-vis, condutividade elétrica molar, EPR, IV, além de medidas eletroquímicas que permitiram correlacionar os resultados espectroscópicos e eletroquímicos. Todos os complexos formados apresentaram-se paramagnéticos, com exceção do formado a partir do composto (**25**) com o paládio.

O composto (**25**) tem três possíveis sítios de coordenação, oxigênio da carbonila com o oxigênio da hidroxila (**A**), os pares de elétrons livres do enxofre da metilmercaptana com o oxigênio da hidroxila (**B**) e o oxigênio da carbonila com o enxofre da metilmercaptana (**C**).

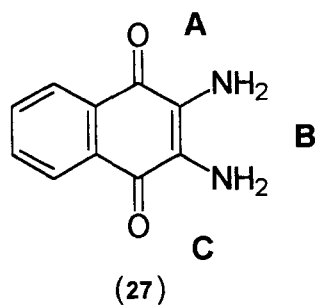


O espectro de infravermelho deste composto mostrou o desaparecimento da banda correspondente à vibração de estiramento O-H e alteração para frequências menores, na banda de estiramento C=O, indicando que a complexação ocorre no sítio **A** (O \curvearrowright O), com a desprotonação da hidroxila e conseqüente deslocalização de carga. O ligante apresenta forma monoaniônica e os complexos formados são neutros, na proporção metal/ligante de 1:2.

O composto **(26)** tem, também, três possibilidades de coordenação ao metal O \curvearrowright N (**A**), N \curvearrowright S (**B**) e S \curvearrowright O (**C**). Foi verificado por IV que desaparecem as bandas de estiramento NH características do grupo amino NH₂, surgindo uma nova banda na região de 3280 e 3320cm⁻¹ características da vibração de estiramento NH do grupo imino. Este resultado levou à conclusão de que ocorre a desprotonação do grupo amino, formação do grupo imino (NH⁻), conduzindo à formação de um ligante monoaniônico bidentado. A coordenação ocorre pelo sítio **A** e os complexos formados são neutros.



O composto **(27)** também apresenta três possíveis sítios de coordenação ao metal, **A**, **B** e **C**, conforme mostra a figura. A desprotonação dos grupos amino pode levar à formação de compostos dianiônicos. Caso não houvesse formação dos grupos imino, o ligante seria neutro e os complexos formados apresentariam caráter eletrolítico. Os autores verificaram que a complexação ocorre pelo sítio **A**, devido à desprotonação de um dos grupos amino.



Através dos resultados de UV-vis e EPR os autores concluíram que os complexos formados possuem as geometrias apresentadas na tabela I.

Tabela I - Geometria dos complexos naftoquinônicos

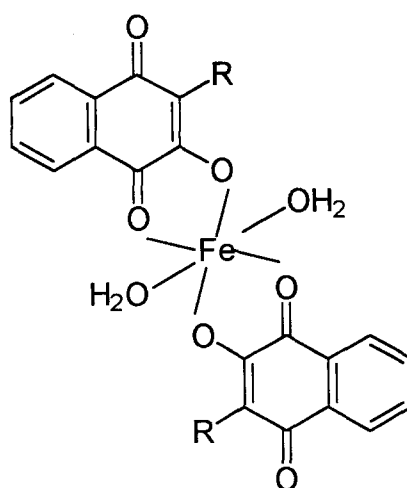
Complexo	Geometria
Ni(L ¹) ₂	quadrado
Ni(L ²) ₂	quadrado
Ni(L ³) ₂	quadrado
Cu(L ¹) ₂	quadrado ou tetraédrica distorcida
Cu(L ²) ₂	quadrado ou tetraédrica distorcida
Cu(L ³) ₂	distorção tetraédrica para quadrado
Pd(L ¹) ₂	-*
Pd(L ²) ₂	quadrado
Pd(L ³) ₂	quadrado
VO(L ¹) ₂	pirâmide quadrada
VO(L ²) ₂	-
VO(L ³) ₂	pirâmide quadrada

(L¹)₂ = (25); (L²)₂ = (26) e (L³)₂ = (27)

_* o autor não determina a geometria

Garge e colaboradores²⁶ estudaram os complexos de Fe^{II} (28), formados com a lawsona (7) e seus derivados. Esses compostos foram isolados e

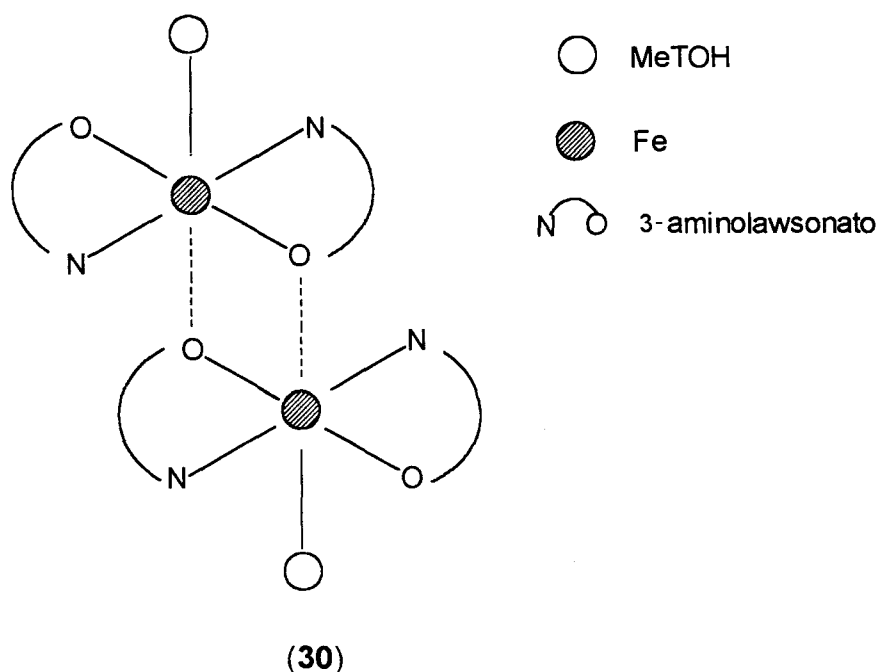
caracterizados por IV, UV-vis, espectroscopia Mössbauer, análise térmica, susceptibilidade magnética e voltametria cíclica. Os autores concluíram que os produtos formados apresentavam-se na forma octaédrica com o átomo de ferro coordenado a duas moléculas de lawsona e a duas moléculas de água.



R= CH₃, H (lawsona), Cl, Br, I, NO₂

(28)

Estudos mais recentes feitos por Garge²⁷ com a lawsona (7) e a 3-amino-lawsona (29) com Fe^{II}, mostraram que formam-se os complexos [Fe(lawsonato)₂(H₂O)₂], (R=H) (28) e [Fe(3-aminolawsonato)₂(CH₃OH)₂] (30), apresentado a seguir. Esses complexos possuem baixa solubilidade em solventes polares como etanol, DMF e DMSO, indicando a presença de uma forte associação intermolecular no estado sólido. Foi possível determinar a estrutura do composto (28) por difratometria de Raios-X, porém as tentativas de obtenção de um monocristal do composto (30) foram infrutíferas. Com base em outras técnicas, como a suscetibilidade magnética, os autores constataram que para o composto (30) ocorre a formação de espécies diméricas ou ainda uma interação entre as moléculas formando várias cadeias sobrepostas.

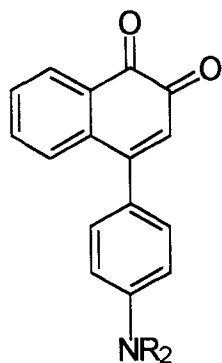


A coordenação da lawsona e seus derivados ($R = H, CH_3, CH=C(CH_3)$ e $CH_2CH=C(CH_3)$) com Fe (II) e (III) foram estudados por Dufresne e colaboradores²⁸. Os compostos foram analisados por espectroscopia Mössbauer, UV-vis e IV. Todos os complexos apresentaram-se solúveis em DMSO e estáveis até 300°C. Os compostos de Fe (II) apresentaram-se na forma tetraédrica e os de Fe (III) octaédrica.

Yoshida e colaboradores²⁹ estudaram o efeito da coordenação metálica no espectro de absorção e na reatividade de derivados da 1,2 naftoquinona-4-amilamina, com o objetivo de desenvolver vários pigmentos a partir de complexos metálicos com absorção na região do infravermelho próximo. O composto (33) foi considerado o ligante mais adequado, devido à sua elevada estabilidade e à drástica mudança no espectro induzida pela complexação. Os compostos (31 - 33), reagiram com $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $M = Ni^{+2}, Cu^{+2}$ e Co^{+2} , em etanol a 99% geralmente na proporção de 1:1.

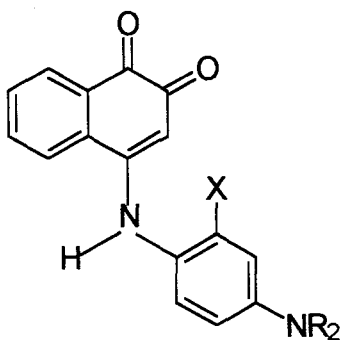
A coordenação do íon metálico se dá nos oxigênios das carbonilas. Os espectros de UV-vis obtidos para os complexos, quando comparados aos dos ligantes (tabela II), mostraram que ocorre um deslocamento da banda de

absorção para comprimentos de onda maiores, isto é, um deslocamento batocrômico indicando a complexação.



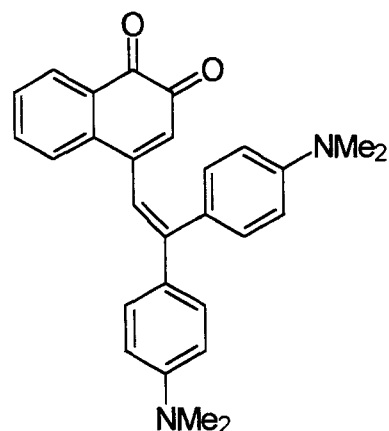
$R_2 = \text{Et}$

(31)



$R_2 = \text{Et}$ X = Me

(32)



(33)

Em estudos posteriores, Yoshida e colaboradores³⁰, utilizando os mesmos compostos e complexos citados anteriormente, caracterizaram-os por técnicas de CHN, UV-vis e IV. Os resultados obtidos pela análise elementar mostraram que os complexos não são puros devido à formação de uma mistura 1:1 e 1:2 [Metal (II) - (32) ou (33)].

Tabela II - Dados espectroscópicos para formação de complexos entre $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = \text{Ni}^{+2}$, Cu^{+2} e Co^{+2} e os compostos **(31)**, **(32)** e **(33)**, em etanol a 99%.

Ligante	$\lambda_{\text{max.}}(\epsilon_{\text{max}})$	M(II)	Complexo	
			$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}})$	Proporção
(31)		Ni	664 (4250)	1:1
	483 (4290)	Cu	717 (15200)	1:2
		Co	645(3950)	1:1
(32)		Ni	817 (24200)	1:1
	578 (8400)	Cu	779 (23500)	1:1
		Co	803 (18500)	1:1
(33)		Ni	734 (37500)	1:1
	616 (8700)	Cu	684 (36600)	1:1
		Co	725 (37000)	1:1

I.3. Atividade Biológica de complexos metálicos derivados de naftoquinonas

O estudo da atividade biológica e da estrutura química de compostos naftoquinônicos e seus complexos é de grande importância na investigação de novos agentes farmacológicos. Compostos como a daunomicina e a doxorubicina possuem estrutura hidroxiquinônica, responsável pela atividade antimicrobiana.^{8,20}

Segundo Suassuna³¹ a investigação da atividade biológica de novos compostos é feita por métodos de diluição e de difusão.

O método de diluição utiliza diferentes concentrações do agente antimicrobiano a ser investigado, no meio de cultura adequado para o crescimento do microorganismo. O meio de cultura pode ser sólido ou líquido. A menor concentração de um antimicrobiano capaz de inibir o crescimento do microorganismo é denominado de CIM (concentração inibitória mínima).

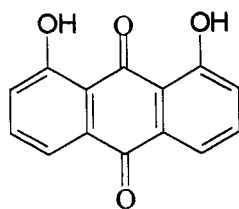
O método de difusão é de fácil realização e consiste na ação inibitória do crescimento bacteriano, devido a presença de um composto com características antimicrobianas. Cada composto produz um halo de inibição no crescimento de microorganismos. Esse halo é proporcional à massa ou concentração do composto colocado sobre o meio. O composto em geral é depositado em pequeno disco de papel filtro, por isso é também designado por método de discos. O tamanho do halo define se o microorganismo é ou não sensível ao composto. Como a solubilidade e a capacidade de difusão de cada composto antimicrobiano é variável, haverá halos de diverso tamanhos, significativos ou não. A interpretação dessa técnica é mais difícil que os testes de diluição.

Existem inúmeras variáveis que podem modificar os resultados, entre elas:

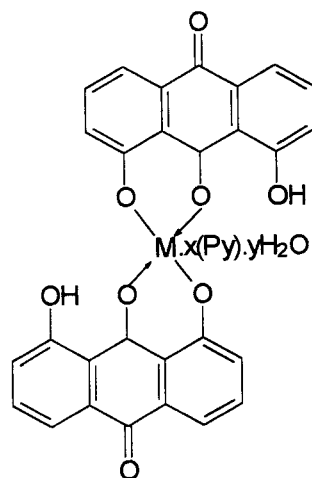
a) Meio de cultura: deve-se considerar que a umidade residual e a espessura podem afetar as interpretações dos halos de inibição.

- b) Densidade de inóculo: a dose, ou seja, a quantidade de microorganismos introduzida no meio, para interagir com os compostos testados, deve ser padronizada.
- c) Tempo e temperatura de incubação: devem ser padronizados para todos os compostos testados.
- d) Natureza dos microorganismos: para microorganismos exigentes e de crescimento lento como micobactérias, actinomicetos, difteriformes, hemófilos, neisserias patogênicas e outros, em geral não tem validade os resultados de testes de difusão.

Bakola-Christianopollou e colaboradores²⁰ realizaram estudos sobre a atividade biológica das naftoquinonas e seus complexos metálicos. Os complexos foram preparados empregando ligantes bidentados como a 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona (**34**) e a 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (**8**) com íons metálicos divalentes como Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Mn^{II} e Pt^{II}. Bactérias como *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *B. stearothermophilus* e *Staphylococcus aureus*, foram utilizadas para testar a eficiência antibacteriana dos ligantes livres e dos complexos metálicos. A investigação quantitativa, empregando o método de concentração inibitória mínima (C.I.M) e os resultados, tabela III, mostraram que de um modo geral os complexos são biologicamente mais ativos que os ligantes livres.



(34)



(34a - 34j)

34a; M=Cu, x=y=0

34b; M=Zn, x=y=0

34c; M=Fe, x=y=0

34d; M=Ni, x=0, y=2

34e; M=Mn, x=0 y=2

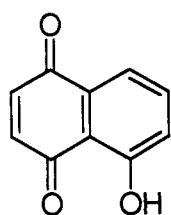
34f; M=Pd, x=y=0

34g; M=Cu, x=1, y=1

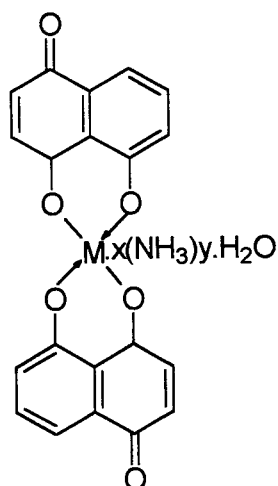
34h; M=Ni, x=1, y=1

34i; M=2Cu, x=y=0

34j; M=2Cu, x=1, y=1



(8)



(8a-8g)

8a; M=Cu, x=y=0

8b; M=Zn, x=y=0

8c; M=Fe, x=y=0

8d; M=Ni, x=0, y=2

8e; M=Mn, x=0 y=2

8f; M=Pd, x=2, y=0

8g; M=Pt, x=2, y=0

Tabela III - Atividade antibacteriana da 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona (**34**) e 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (**8**) e seus respectivos complexos.

Composto	<i>S. aureus</i>	
	CIM	halo de inibição
34	-	a)
34a	-	160
34b	-	230
34c	-	160
34d	1000	160
34e	-	160
34f	500	160
34g	-	150
34h	500	170
34i	-	160
34j	-	150
8	-	300
8a	1	160
8b	500	160
8c	500	210
8d	1	160
8e	1000	160
8f	1000	150
8g	1000	180
Doxorobicina	25	120
DMSO	NT	-

a) não ocorre inibição NT; Não testado

Joshi⁸ realizou estudos sobre a atividade biológica da lawsona (**7**) e da juglona (**8**) e seus respectivos complexos. O estudo foi feito pelo método de difusão, envolvendo os seguintes microrganismos *Salmonella typhisa*, *Serratia*

marcescens, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*. Os compostos (ligantes e complexos) foram preparados em DMSO. A concentração de cada composto testado foi de 100µg/disco (disco de 6mm de diâmetro). Todos os testes foram feitos em duplicata e os valores dos halos de inibição são mostrados na tabela IV.

Tabela IV - Atividade antibacteriana de complexos de hidroxinaftoquinonas

Complexos da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (7)						
Microorganismo	Ligante	Mn (II)	Fe (II)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)
<i>Salmonella typhisa</i>	7,5	6,5	7,0	7,5	7,0	6,5
<i>Serratia marcescens</i>	–	7,5	8,0	7,0	7,0	7,5
<i>Bacillus subtilis</i>	–	–	–	–	–	–
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	6,5	6,5	7,5	7,0	7,0	7,0

Complexos da 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (8)						
Microorganismo	Ligante	Mn (II)	Fe (II)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)
<i>Salmonella typhisa</i>	8,0	–	8,0	8,5	9,0	8,5
<i>Serratia marcescens</i>	7,0	–	7,5	8,0	8,0	7,0
<i>Bacillus subtilis</i>	12,0	9,0	10,0	12,5	13,0	10,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	–	–	–	–	–	–

Todos os compostos apresentaram atividade antimicrobiana, o solvente e os acetatos dos metais testados foram usados como controle e não apresentaram atividade biológica.

A atividade da juglona (8) e seus complexos foi maior que a da lawsona (7) e seus respectivos complexos. Os últimos apresentaram fraca atividade biológica contra a *Salmonella typhisa* e não apresentaram atividade contra a *Bacillus subtilis*. A lawsona (7) foi inativa contra a *Serratia marcescens*, mas os complexos na mesma concentração apresentaram atividade.

A juglona (8) possui uma pronunciada atividade antibacteriana contra a *Bacillus subtilis* na concentração de 100µg/disco. Nessa mesma concentração os seus complexos produzem uma considerável atividade antimicrobiana. A atividade dos complexos decresce na ordem de Ni > Co > Cu > Fe > Mn. A juglona e seus complexos não apresentam atividade antibacteriana contra a *Pseudomonas aeruginosa*, a lawsona e seus complexos apresentam atividade nesse mesmo microorganismo.

Os complexos da lawsona (7) e da juglona (8) apresentam atividade na seguinte ordem decrescente: Ni > Co > Cu = Fe > Mn.

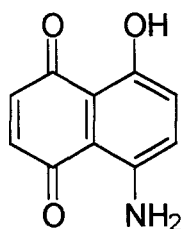
II. RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.1. O LIGANTE

Conforme apresentado no capítulo I, os derivados substituídos das 1,4-naftoquinonas coordenam-se a metais podendo, assim, apresentar várias aplicações em diferentes áreas, como por exemplo, em química analítica e biológica. De um modo geral, estes complexos são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos usuais e apresentam baixa solubilidade em DMSO e DMF, o que dificulta a sua purificação.

Sendo assim, torna-se importante o estudo de complexos derivados das 1,4-naftoquinonas com diferentes substituintes nas outras posições do anel com objetivo de melhorar a solubilidade dos produtos obtidos.³²

Neste trabalho utilizou-se um derivado bromado (II) na posição 6 da 5-amino-8-hidroxi-1,4-naftoquinona (I), como ligante na obtenção de compostos de coordenação a metais divalentes.

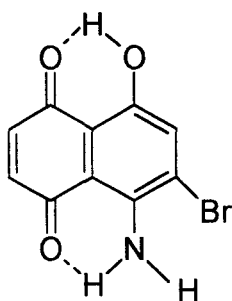


(I)

O composto bromado (II) foi sintetizado e caracterizado pelo método descrito por Franceschini³³. É um ligante bidentado possuindo dois sítios de coordenação possíveis com o íon metálico, **A** e **B**. Na coordenação pode ocorrer a desprotonação do grupo hidroxila, no sítio **A**, ou do grupo amino, no sítio **B**, induzida pelo metal ou pelo aumento da basicidade do meio reacional. Nesse tipo de coordenação o ligante é aniônico. Outra possibilidade é a coordenação do metal no sítio **B**, utilizando os pares de elétrons livres do nitrogênio e da carbonila. Neste caso, o ligante é neutro e os complexos formados apresentam carga.

Estudos realizados por Stefani e colaboradores,³⁴ mostraram que o composto (I), possui os hidrogênios do grupo hidroxila e do grupo amino associados a carbonila vizinha por pontes de hidrogênio, sendo que a associação intramolecular do grupo hidroxila é muito mais forte que a correspondente no grupo amino.³⁵ Esta informação é importante, pois auxilia na determinação de qual sítio é o preferencial para a coordenação do metal.

A



B

(II)

Deste modo, procurou-se verificar se a presença do átomo de bromo no composto (II) modificava a associação por pontes de hidrogênio do grupo hidroxila e do grupo amino. Para tanto, utilizou-se os métodos de cálculo teórico AM1 em MOPAC93, cujo resultado é apresentado na Tabela XII. Este método é o mais adequados a este sistema, pois o operador (AM1) é um dos mais modernos e confiáveis. Existem outros operadores mais modernos que este, como por exemplo, o MNDO-P3, no entanto ele não é aplicado em estruturas nitrogenadas, porque afeta nos resultados de densidade eletrônica do átomo de nitrogênio.³⁶

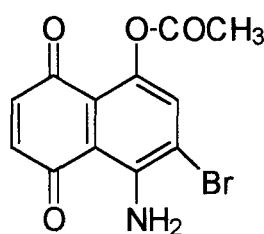
Verificou-se, no caso do composto (II), que a densidade de carga positiva no hidrogênio do grupo hidroxila (+0,26) e em um dos hidrogênios do grupo amino (+0,25) são semelhantes, Tabela XII. Por outro lado, os dois hidrogênios do grupo amino possuem densidade de carga positiva um pouco distintas (+0,25) e (+0,23) evidenciando um caráter ácido diferenciado entre eles. Possivelmente o hidrogênio que está mais fracamente associado poderia deslocar-se na forma de próton pela coordenação do íon metálico.

Os resultados obtidos pelo cálculo teórico permitiram concluir que no composto (II), os sítios **A** e **B**, possuem a mesma probabilidade de coordenar-se a íons metálicos, ao contrário do composto (I), onde haveria uma preferência de coordenação no sítio **B**.

Investigou-se também a estabilidade térmica dos compostos (I) e (II). Para tanto, realizou-se a análise termogravimétrica destes dois compostos ao ar. Os resultados obtidos são apresentados na tabela V e as curvas obtidas constam na Figura 1.

Observou-se que, o ligante (I) decompõe-se em apenas uma etapa no intervalo de 180°C a 305°C, com um resíduo de 5,39%, enquanto que o ligante (II) apresenta uma curva termogravimétrica em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a perda de massa de 37,31% num intervalo de 177°C a 265°C e na segunda etapa ocorre a perda de massa no intervalo de 265°C a 750°C, totalizando 98,59%. Os cálculos de massa efetuados não permitiram concluir a natureza da perda de massa na primeira etapa. No entanto, a análise termogravimétrica deste mesmo ligante feita em atmosfera inerte (N₂), apresentou uma perda de massa de 28,31% num intervalo de 157°C a 251°C, que corresponde em massa a perda de 0,5 mol de Br₂. Concluiu-se que na primeira etapa da análise termogravimétrica do ligante (II) feita ao ar, poderia haver a liberação de óxidos de bromo.

A acetilação do ligante (II) originou o composto 8-acetoxi-5-amino-6-bromo-1,4-naftoquinona (III)³³.



(III)

As análises de caracterização do composto (III), bem como a interpretação dos dados obtidos constam no ítem II.2.1.

II.2. OS COMPLEXOS

Os complexos derivados do composto (II) foram preparados segundo diferentes procedimentos, seguindo métodos descritos na literatura para síntese de complexos semelhantes.²¹⁻²³ Os complexos obtidos foram caracterizados por várias técnicas.

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados na tabela V.

Na tabela VI são apresentados os rendimentos obtidos para cada método de síntese utilizado. As condições experimentais utilizadas em cada caso são apresentados na tabela XI

Na tabela VII são apresentadas as características físicas dos complexos obtidos, análise elementar e os dados de condutividade elétrica molar.

As principais frequências observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes (II) e (III) e dos complexos metálicos (IV)-(VIII), são mostrados na tabela VIII.

Na tabela IX encontram-se as atribuições das bandas presentes nos espectros de absorção no UV-vis dos compostos (II, IV e VIII).

Na tabela X são apresentados os resultados da investigação da atividade bactericida dos compostos (II) e (III) e dos complexos formados.

As várias tentativas de obter cristais a partir de soluções dos complexos em DMSO, DMF e piridina foram infrutíferas.

Tabela V –Dados de análise térmica para os compostos (I – VIII)^{a)}

Composto	Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)
HQN (I)	1	180	305	93,99
HQNBr (II)	1	177	265	37,31
	2	265	750	61,28
				(98,59)
(HQNBr) ₂ Ni (IV)	1	40	163	6,27
	2	400	668	66,55
				(72,82)
(HQNBr) ₂ Cu (VI)	1	40	160	5,94
	2	254	330	18,58
	3	330	642	46,01
				(70,45)
(HQNBr) ₂ Co (VII)	1	40	160	11,29
	2	241	551	70,87
				(82,16)
(HQNBr) ₂ Pd (VIII)	1	40	141	5,70
	2	235	582	60,74
				(66,44)

a) As análises termogravimétricas foram feitas em presença de ar sintético e seco, onde, T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; Δm = variação de massa; O total percentual da perda de massa são mostrados em parênteses para cada composto.

Tabela VI: Métodos de síntese dos complexos e os respectivos rendimentos .

COMPOSTO	MÉTODO	RENDIMENTO (%)
IV	1	70
	2	64
	3	54
	4	20
V	1	20
VI	1	28
	2	25
	3	32
	4	30
	5	26
VII	1	a)
	2	a)
	3	40
	4	33
VIII	3	77
	7	a)
	8	71

a) não foi observada reação, através do monitoramento po CCD.

Tabela VII- Caracterização dos compostos II – VIII.

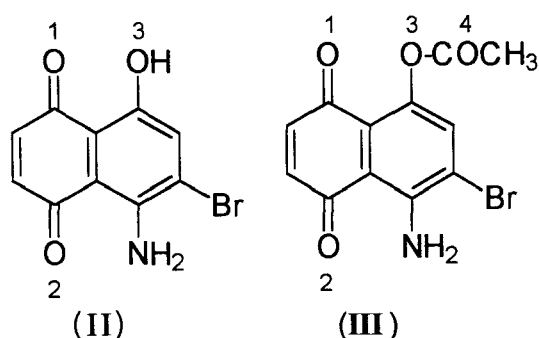
Complexo	Cor	Fórmula Molecular	Análise Elemental calculado (experimental) (%)				$\Lambda_M^a)$ (S.cm ² .mol ⁻¹)
			C	H	N	Metal	
(II)	Violeta	C ₁₀ H ₆ BrNO ₃	44,48 (44,84)	2,24 (2,24)	5,22 (4,91)	-	16,8
(III)	laranja	C ₁₂ H ₈ BrNO ₄	46,45 (48,25)	2,58 (2,09)	4,51 (3,45)	-	-
(IV)	verde	C ₂₀ H ₁₄ Br ₂ N ₂ NiO ₈	38,40 (38,36)	1,79 (1,74)	4,48 (4,30)	9,39 (8,94)	37,6
(V)	verde	C ₂₄ H ₂₄ Br ₂ N ₂ NiO ₁₂	38,57 (35,65)	1,88 (1,98)	3,74 (3,45)	7,86 (15,69)	c)
(VI)	roxo	C ₂₀ H ₁₄ Br ₂ CuN ₂ O ₈	37,92 (35,31)	2,21 (2,18)	4,42 (3,58)	10,15 (10,12)	c)
(VII)	azul claro	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ CoN ₂ O ₁₀	36,56 (33,01)	1,53 (2,17)	4,27 (3,69)	8,97 (13,29)	c)
(VIII)	azul escuro	C ₂₀ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₈ Pd	35,47 (35,95)	1,48 (1,55)	4,14 (3,92)	15,66 b)	45,1

a) condutividade elétrica molar obtida a partir de uma solução 1x10⁻⁴M em DMF

b) não foi possível realizar análise do metal por espectroscopia de absorção atômica, pois o complexo de paládio (VIII) apresentou um resíduo, diferente dos demais complexos.

c) não foi possível realizar análise de condutividade elétrica molar, devido a baixa solubilidade destes complexos em DMF.

Tabela VIII - Principais absorções no infravermelho dos compostos (II - VIII).^{a)}



Composto	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}\dots\text{O})_1$	$\nu(\text{C}\dots\text{O})_2$	$\nu(\text{C}\dots\text{O})_3$	$\nu(\text{C}\dots\text{O})_4$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
II	3409m	-						
	3256m	-	1615F	1610F	1234m	-	-	-
III	3438m	-						
	3293m		1641F	1650F	1190F	1761F	-	-
IV	-	3294f	1622m	1548F	1261m	-	500f	452f,L
V	-	3280m	1644F	1583F	1180F	1765F	504m	451f,L
VI	-	3301f	1624m	1535FF	1254m	-	533f	481f,L
VII	-	3288f	1603m	1535FF	1242m	-	513f	453f,L
VIII	-	3292m	1629m	1570FF	1249m	-	513f	483f,L

^{a)} espectros obtidos em pastilha de KBr. A atribuição de intensidade das bandas seguiu a seguinte convenção: FF= muito forte, F=forte, M=média, f=fraca, ff=muito fraca e L=larga

Tabela IX – Espectros de UV-VIS dos compostos (II, IV e VIII).^{a)}

Composto	Bandas	ϵ	Atribuições
	nm (cm ⁻¹)	(L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	
HQNBr (II)	619 (16150)	5400	n → π*
	576 (17360)	6840	n → π*
	540 (18520)	sh ^{b)}	-
	309 (32360)	5000	π → π*
(HQNBr) ₂ Ni (IV)	655 (15270)	14200	n → π*
	608 (16450)	13700	n → π*
	565 (17700)	sh ^{b)}	-
	456 (21930)	2820	¹ A _{1g} → ¹ A _{2g}
	317 (31540)	11600	π → π*
(HQNBr) ₂ Pd (VIII)	620 (16130)	sh ^{b)}	-
	580 (17240)	9400	n → π*
	540 (18520)	sh ^{b)}	-
	311 (32150)	11850	π → π*

a) Espectros obtidos a partir de soluções de concentração de 1.10⁻⁴M em py

b) sh " shoulder " ombro

II.2.1. Complexos de Níquel (compostos IV e V):

Na síntese do complexo de níquel (IV) a partir do HQNBr (II) foram utilizados quatro métodos, como mostra tabela VI. O método 1, que consiste na reação em meio etanólico e refluxo de 5 horas, é amplamente empregado na síntese de complexos metálicos a partir de ligantes naftoquinônicos.²¹⁻²³ Conforme pode-se observar na tabela VI, quando utilizou-se os métodos 1 e 2, obteve-se os melhores resultados em termos de rendimento. No entanto, o método 1 é melhor porque o tempo de reação foi menor (5 horas). O método 2, onde a reação foi realizada com emprego de dioxano e água a temperatura ambiente por 30 horas, apresentou um bom rendimento.

O produto separa-se na forma de um pó finamente dividido, insolúvel na maioria dos solventes orgânicos usuais, sendo parcialmente solúvel em DMSO, DMF e py. O produto não funde ao ar até a temperatura de 400°C. A baixa solubilidade do complexo torna difícil sua purificação por recristalização. Foi necessário, então lavagens exaustivas com clorofórmio para retirar o ligante (HQNBr) que não reagiu, e com etanol e água para eliminar o sal do metal.

O valor de condutividade elétrica molar obtido, como mostra a tabela VII indica o caráter neutro do complexo, uma vez que o valor mínimo que caracteriza um eletrólito 1:1 neste mesmo solvente é $65 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.^{37,38} Este resultado indica que no complexo formado (IV), o composto (II) comporta-se como ligante aniônico.

O espectro de RMN de ^1H , obtido a partir de uma solução em DMSO- d_6 , não apresentou sinal. Este resultado poderia ser interpretado como devido ao caráter paramagnético do complexo formado. No entanto, a solubilidade parcial do composto (IV) no solvente utilizado, também, poderia ser a causa da ausência de sinais no espectro de RMN de ^1H .

A análise termogravimétrica realizada em ar atmosférico desde a temperatura ambiente até 750°C, tabela V e figura 6, mostram que o complexo (IV) inicia sua decomposição em uma temperatura mais elevada (400°C) do que o ligante (II) (177°C), evidenciando sua maior estabilidade

térmica. A curva termogravimétrica apresenta duas etapas. Na primeira etapa, de 40°C a 163°C, a perda de massa de 6,27% corresponde a duas moléculas de água de cristalização ou hidratação. A ausência de perda de massa no intervalo de temperatura de 140°C-220°C, indica que o composto não possui água de coordenação²⁶. Na segunda etapa de 400°C a 668°C observa-se uma perda de massa de 66,25%, restando um resíduo de 25,59% estável até 750°C. O valor de massa do resíduo é um indicativo da presença de metal pois pela análise termogravimétrica do ligante (II), ocorre a perda de massa de 98,59%, nas mesmas condições.

Comparando as curvas termogravimétricas dos compostos (II) e (IV), além de constatar-se que o complexo formado é mais estável, verifica-se que neste último não ocorre a perda antecipada de bromo.

Os cálculos de massa realizados não permitiram determinar a natureza do resíduo formado, sugerindo tratar-se de uma mistura de compostos. Somente uma análise como difratometria de Raios-X em pó do resíduo poderia elucidar o tipo de material residual obtido.

Comparando-se os valores calculados e experimentais da análise elementar para o complexo (IV), tabela VII, considerando um complexo 1:2 do tipo $ML_2 \cdot 2H_2O$, observa-se que estes apresentam boa concordância.

No composto (II), o sítio de coordenação A, apresenta semelhança estrutural com os acetilacetonatos e, também, com várias outras 1,4-hidroxinaftoquinonas, como por exemplo a juglona.²¹ Nestes compostos a espectroscopia de infravermelho foi uma ferramenta importante para determinar a coordenação do íon metálico. Quando o metal coordena-se ocorre uma alteração das bandas de estiramento das carbonilas, sendo que a primeira desloca-se para frequências menores, ($\Delta = 30$ a 100 cm^{-1}) e a segunda para frequências maiores, ($\Delta = 7$ a 50 cm^{-1}).²¹⁻²³ Portanto, a observação de deslocamento destas bandas é um indicativo de coordenação.

No complexo (IV), tabela VIII, uma das bandas de estiramento atribuídas ao grupo carbonila, $\nu(C\text{---}O)_1$ ou $\nu(C\text{---}O)_2$, sofre um pequeno deslocamento ($\Delta = 7 \text{ cm}^{-1}$) no complexo sugerindo que esta carbonila não está coordenada ao

metal. Enquanto que, a outra banda de estiramento de carbonila, $\nu(\text{C}_{\dots}\text{O})_2$ ou $\nu(\text{C}_{\dots}\text{O})_1$, desloca-se para 1548cm^{-1} , ($\Delta = 62\text{ cm}^{-1}$) frequência menor que a carbonila do ligante o que indica sua provável coordenação ao metal. A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}_{\dots}\text{O})_3$ em 1234cm^{-1} no ligante (II), sofre um deslocamento de 27cm^{-1} . Estes resultados mostram que a coordenação poderia estar ocorrendo no sítio **A**.

Por outro lado, comparando-se os dados de infravermelho do complexo (IV) e do ligante (II) (tabela VIII, figura 7), observa-se que as bandas de estiramento simétrico e assimétrico características do grupo amino presentes no HQNBr, não estão presentes no espectro do complexo, e aparece uma banda em 3294cm^{-1} característica do grupo imino.

Resultado semelhante foi encontrado por Farias,³⁹ quando obteve um derivado N-lauril-5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona a partir do HNQ, substituindo o próton do grupo amino e observou o aparecimento de uma banda referente ao estiramento NH em 3300cm^{-1} , este resultado foi confirmado por RMN de ^1H .

Kedzia⁴⁰ ao analisar complexos de Ni^{II} , Cu^{II} e Co^{II} com o bis(biureto) $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, constatou que, quando este ligante complexa-se pelos átomos de nitrogênio, ocorre a desprotonação do grupo amino, que é verificada pelo surgimento de uma banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} , atribuída ao grupo imino, além das bandas referentes ao estiramento M-N.

Camus²⁵ também observou a mesma banda ao realizar a complexação dos ligantes 2-amino-3-metilmercaptana-1,4-naftoquinona (**26**) e 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (**27**) com Ni^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} e VO^{II} .

No caso do composto (IV), a evidência por espectroscopia de infravermelho da formação do grupo imino, sugere que a coordenação ocorra no sítio **B**.

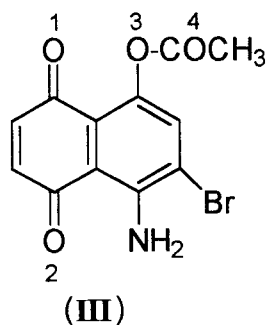
De interesse e considerável importância é também a região de 600 a 300cm^{-1} . Esta região contém várias bandas de absorção de intensidade média e fraca. Algumas delas são típicas dos ligantes livres enquanto as restantes são sensíveis ao átomo metálico central e à estrutura do complexo.

Em complexos similares aos nossos, como os complexos da juglona, foram atribuídas bandas na região de $599\text{-}421\text{cm}^{-1}$ para a vibração de estiramento simétrico $\nu_{\text{sim}}(\text{M-O})$ e bandas na região de $385\text{-}328\text{cm}^{-1}$ para a vibração de estiramento assimétrico $\nu_{\text{assim}}(\text{M-O})$, baseando-se numa simetria D_{2h} . As vibrações $\nu_{\text{sim}}(\text{M-O})$ e $\nu_{\text{assim}}(\text{M-O})$ são sensíveis à natureza do íon metálico central e a estrutura do complexo.²¹ Atribuições semelhantes foram feitas para os acetilacetatos.⁴¹

Observa-se no espectro de infravermelho do composto (IV) na região de 600 a 200cm^{-1} , que não há bandas significativas em frequências menores que 450cm^{-1} , região onde deveriam aparecer bandas referentes ao estiramento simétrico $\nu_{\text{sim}}(\text{M-O})$, sendo isto um forte indício que a coordenação não ocorra pelo sítio A ($\text{O} \cap \text{O}$).

No espectro de infravermelho do composto (IV) são observadas as bandas em 500cm^{-1} e 452cm^{-1} , a primeira foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{M-O})$ ^{21,27} e a segunda vibração, $\nu(\text{M-N})$, como sugerido por Condrate⁴² e Garge²⁷ no caso de complexos como *trans*-bis(glicinato) de níquel (II) e bis(3-aminolawsonato) de ferro (II), respectivamente.

Com o objetivo de comprovar qual o sítio de coordenação utilizado na formação do complexo de níquel foi feita a acetilação do ligante (II), que resultou no composto 8-acetoxi-5-amino-6-bromo-1,4-naftoquinona (III)³³. Os dados de infravermelho estão apresentados na tabela VIII e figura 2, mostram a ocorrência da acetilação do grupo fenólico pela presença de bandas relativas ao éster fenólico $\nu(\text{C}\dots\text{O})_3$ 1190cm^{-1} e $\nu(\text{C}\dots\text{O})_4$ em 1761cm^{-1} , e a deformação $-\text{CH}_3$ em 1371cm^{-1} . O espectro de RMN de ^1H do composto (III), também, evidencia a acetilação no grupo hidroxila pelo desaparecimento do sinal correspondente a hidroxila aproximadamente a $13,00$ ppm, (figura 5).



A reação do ligante (III) com o acetato de níquel utilizando o método 1, levou à formação de um produto, composto (V), com as mesmas características do complexo (IV). O espectro de infravermelho, figura 9, mostrou novamente a formação do grupo imino, o deslocamento da ordem de 67cm^{-1} de uma das bandas de carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})_2$ e a permanência das vibrações características de um éster fenólico presentes no ligante (III). O deslocamento de $\nu(\text{C}=\text{O})_3$ foi de apenas 10cm^{-1} . Este deslocamento pode ser explicado pelo efeito de ressonância do anel, isto é, mesmo a coordenação ocorrendo no sítio B, os grupos C=O e C-OH do sítio A são afetados.

As bandas atribuídas ao $\nu(\text{M}-\text{O})$ em 504cm^{-1} e $\nu(\text{M}-\text{N})$ em 451cm^{-1} no composto (V), são análogas àquelas do composto (IV).

Estes resultados mostram que no composto (V), estando o sítio A bloqueado pela presença do grupo acetil, a coordenação do níquel ocorre no sítio B, provavelmente pela desprotonação do grupo amino e formação de um complexo neutro.

Os resultados obtidos por infravermelho para o composto (V) são análogos aos obtidos para o composto (IV). Sugere-se, portanto, que neste último a coordenação do níquel ocorra, também, pelo sítio B.

O espectro eletrônico do complexo (IV) foi estudado e atribuído em comparação cuidadosa com o respectivo ligante. As bandas dos espectros de UV-vis do ligante e do complexo de níquel estão resumidos na tabela IX e os espectros são apresentados nas figuras 4 e 8. A banda aromática, no ligante (HQNB_r) na região de (400-600nm) é atribuída as transições $n \rightarrow \pi^*$ da

naftoquinona. As bandas na região de (300-200nm) são atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$.^{2,43-45}

Comparando os resultados de UV-vis do ligante (HQNBr) (II) com o composto (IV), observa-se que há uma mudança na posição das bandas do complexo em relação ao ligante livre, ocorrendo um deslocamento batocrômico das bandas relativas ao ligante naftoquinônico pela coordenação ao metal.

O resultado da análise termogravimétrica, que evidenciou a ausência de moléculas de água de coordenação, e a análise elementar obtida, que indicou a formação de um complexo do tipo ML_2 , demonstraram que no composto (IV), o átomo de níquel é tetracoordenado.

No entanto, como os espectros de UV-vis foram obtidos em solução de piridina, um solvente fortemente coordenante, pode formar-se em solução um composto hexacoordenado. Frequentemente, em soluções de piridina, estabelece-se um equilíbrio entre quantidades comparáveis de moléculas quadradas e octaédricas, que é sensível à variação de temperatura e à concentração.⁴⁶

Espectros de complexos de Ni (II) octaédricos são paramagnéticos e apresentam transições d-d fracas ($\epsilon < 30 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$):

$$\nu_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$$

$$\nu_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$$

Estas transições são observadas nas seguintes regiões, $7000\text{-}13000\text{cm}^{-1}$, $11000\text{-}20000\text{cm}^{-1}$ e $20000\text{-}28000\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Os complexos tetraédricos de níquel (II), d^8 , são paramagnéticos. Três bandas de transições eletrônicas d-d são esperadas:

$$\nu_1 = {}^3T_1 (F) \rightarrow {}^3T_2 (F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_1 (F) \rightarrow {}^3A_2 (F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1 (F) \rightarrow {}^3T_1 (P)$$

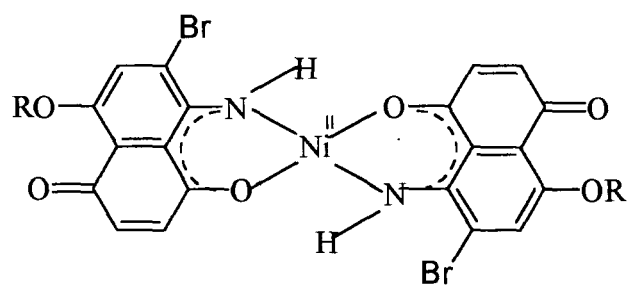
A primeira banda de absorção ν_1 para complexos tetraédricos de níquel (II) geralmente não é observada. A banda de absorção ν_2 ocorre na região do infravermelho próximo, em torno de 7000cm^{-1} . A terceira banda ν_3 que corresponde a transição do estado ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ ocorre na região do visível ($\sim 15000\text{cm}^{-1}$) e se comparada a complexos octaédricos é mais intensa ($\epsilon = 10^2 - 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), em razão da ausência de centro de simetria nestes complexos. Os complexos tetraédricos de níquel (II) são geralmente coloridos tendem para o azul ou verde, a menos que os ligantes absorvam na região do visível.⁴⁷⁻⁴⁹

Os complexos quadrados de níquel (II) são invariavelmente diamagnéticos. Eles apresentam freqüentemente cor vermelha, amarela ou marron, mas outras cores podem ocorrer quando outras bandas de absorção estão presentes. Seus espectros freqüentemente consistem de uma banda muito forte ($\epsilon = 50-500 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) na região de $15000-23000\text{cm}^{-1}$ e uma segunda banda no intervalo $23000-27000\text{cm}^{-1}$. Estas bandas são atribuídas as transições ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$.⁴⁷⁻⁵¹

No espectro de UV-vis do complexo (IV), Figura 8 e Tabela IX, foi observada a presença de uma banda em 21930cm^{-1} (456nm) pode ser atribuída à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ característica de complexos quadrados de Ni (II) ou à transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ de um complexo octaédrico. Bandas presentes em outras regiões estariam obscurecidas pelas bandas de absorções intensas do ligante bromado (II).

Para tentar elucidar a simetria em torno do átomo de Ni(II), foi realizada a análise por ressonância paramagnética nuclear de elétron, em sólido, porém para o composto (IV), não foi detectado sinal devido ao chamado efeito de desdobramento do campo zero.⁵²

Estrutura proposta:



R = H (**IV**)

R = COCH₃ (**V**)

II.2.2. Complexo de cobre (composto VI):

Na obtenção de complexo do composto (II) com Cu^{II} , foram testados cinco métodos diferentes, tabela VI, na tentativa de melhorar o rendimento da síntese. Os métodos testados apresentaram baixo rendimento conforme mostrado na tabela VI. Comparando com os métodos de menor tempo de reação (1 e 3) o método 1, realizado em solução etanólica e refluxo de 5 horas, destaca-se pela sua praticidade, pois no método 3, é necessário o emprego de um reagente auxiliar (K_2CO_3).

O produto obtido é insolúvel na maioria dos solventes usuais e levemente solúvel em DMSO e DMF. Constitui-se de um pó fino, estável ao ar e não havendo fusão até 400°C . A dificuldade de solubilização deste produto inviabilizou a realização de qualquer análise em solução, tais como Λ_{M} e UV-vis.

Apesar do produto ter sido exaustivamente lavado com CHCl_3 , EtOH e H_2O , para retirar os reagentes, não foi possível obter uma boa análise elementar.

A estabilidade do complexo de Cu, composto (VI), pode ser avaliada comparando os dados de sua análise termogravimétrica e do ligante (II), tabela V,

(Figura 10). Nota-se que o complexo de cobre é mais estável que o ligante. A curva termogravimétrica é diferente dos demais complexos obtidos com esse mesmo ligante, pois a decomposição ocorre em três etapas. À primeira etapa de 40°C a 160°C , corresponde uma perda de massa de 5,94% relativa a duas moléculas de água de cristalização ou hidratação, não havendo água de coordenação na molécula.²⁶ Na segunda etapa, de 254°C a 330°C , ocorre uma perda de massa abrupta de 18,50% que corresponde a perda de 1 mol de Br_2 . Na terceira etapa de 330°C a 642°C ocorre uma perda constante de massa, em torno de 46,01%. Acima de 642°C , permanece um resíduo correspondente a 34,46% da massa original. Não foi possível determinar a sua natureza pelos mesmos motivos abordados anteriormente, mas sua existência quando comparado a perda de massa do ligante indica a presença de material inorgânico.

Comparando os dados de infravermelho, compostos (VI) e (II), tabela VIII, figura 11, observa-se um comportamento semelhante ao complexo (IV) descrito anteriormente. As vibrações referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo amino não aparecem no composto (VI), ocorrendo uma banda em 3301cm^{-1} , atribuída à formação do grupo imino. Uma das bandas da carbonila permanece praticamente inalterada em 1624cm^{-1} , enquanto que a outra sofre um deslocamento de 75cm^{-1} , mostrando que somente uma delas está envolvida na coordenação ao íon metálico. Da mesma forma que o complexo de níquel observa-se um deslocamento de 20cm^{-1} na banda atribuída ao $\nu(\text{C}\dots\text{O})_3$.

Novamente na região de $600\text{-}200\text{cm}^{-1}$, observa-se uma banda em 533cm^{-1} , atribuída ao estiramento Cu-O e outra em 481cm^{-1} , referente ao estiramento Cu-N, conforme observado por Kedzia⁴⁰ para o complexo de bis(biureto) de cobre (II).

Analogamente ao observado no composto (IV), os espectros de infravermelho sugerem que a coordenação do íon Cu^{II} ocorra no sítio B, pela desprotonação do grupo amino e formação do íon imideto (NH^-).

O íon de Cu^{II} , d^9 , apresenta 1 elétron desemparelhado, o momento magnético deste elétron desemparelhado situado no orbital HOMO pode acoplar com o momento magnético nuclear do íon central resultando em uma estrutura hiperfina.

Num campo D_{4h} , no espectro de EPR, são esperadas 4 linhas em campo baixo (g_{\parallel}) e 4 linhas fortes em campo alto (g_{\perp}).⁵³ Um exemplo bem conhecido de um composto com geometria quadrada é o bis-acetilacetonato de cobre (II). Seu espectro de EPR foi minuciosamente analisado por Maki e Mcgarvey⁵⁴, que observaram um $g_{\parallel} = 2,266$ e $g_{\perp} = 2,053$ para esta molécula.

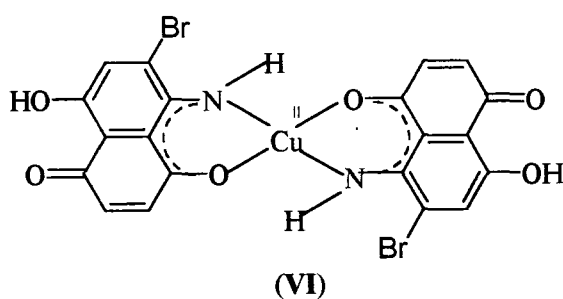
A análise do espectro de ressonância paramagnética nuclear de elétron (EPR) do composto (VI), figura 12, apresenta uma única linha alargada, com um $g_{\parallel} = 2,249$ e $g_{\perp} = 2,070$, que sugere uma estrutura axial com simetria D_{4h} .

A ordem, $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$, observada no complexo de cobre II, mostra que os elétrons desemparelhados estão no orbital dx^2-y^2 do íon de Cu^{II} .²⁵

A baixa resolução do espectro pode ser resultado da interação com os ligantes através dos átomos de nitrogênio como observado por Camus⁵³, quando obteve os espectros de EPR com os ligantes 2-amino-3-metilmercaptana-1,4-naftoquinona (**26**) e 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (**27**), ou, ainda, é provável que haja uma interação magnética Cu-Cu, através dos orbitais dx^2-y^2 .

A interação axial entre as moléculas através dos átomos de Cu, poderia levar à formação de estruturas ordenadas poliméricas, que explicariam a baixíssima solubilidade do produto obtido.

Estrutura proposta:



II.2.3 Complexo de cobalto (composto VII):

Na preparação do complexo de cobalto foram utilizados quatro métodos, tabela VI, nota-se que a reação do ligante (II) com o cloreto de cobalto hexahidratado só ocorre com o aumento de basicidade do meio reacional, métodos 3 e 4. A adição de carbonato de potássio ao ligante (II) facilita a reação pela formação do sal do ligante. O carbonato de potássio foi utilizado porque é um sal básico fraco, se fossem utilizadas bases fortes como os hidróxidos de sódio ou potássio, elas reagiriam com o metal, precipitando-o na forma de hidróxidos e além disso estas bases fortes podem facilmente deslocar o bromo do anel aromático.

No método 1, onde a reação é realizada em meio etanólico e refluxo de 5 horas e no método 2, que emprega o dioxano como solvente à temperatura ambiente por 30 horas, não houve formação de precipitado e por acompanhamento por cromatografia de camada delgada não foi observado a formação do complexo e o consumo do ligante (II).

O método 3, que utilizou-se EtOH/H₂O e K₂CO₃ sob refluxo de 5 horas e o método 4, que difere do 3 apenas no solvente (dioxano) e é feito à temperatura ambiente por 30 horas, apresentaram rendimentos equivalentes, tabela VI, no entanto o método 3 é mais recomendável porque o tempo de reação é menor e o rendimento é maior (40%).

O precipitado obtido é um pó fino estável ao ar e de maneira semelhante aos outros complexos mostrou-se fracamente solúvel em DMSO, DMF e piridina.

A baixa solubilidade e conseqüente dificuldade de purificação do composto influenciou nos resultados obtidos de análise elementar, bem como impossibilitou a análise em solução, como Λ_M , UV-vis e RMN de ¹H.

A análise termogravimétrica, (tabela V e figura 13), do complexo de cobalto (VII) é muito semelhante ao complexo de níquel (IV). O composto (VII) é mais estável que o ligante de origem (II), sua temperatura inicial de decomposição é de 241°C e a do ligante é 177°C. A curva termogravimétrica do complexo de cobalto apresenta duas etapas. Na primeira etapa, de 40°C a 160°C, a perda de

massa de 11,29% corresponde a quatro moléculas de água de cristalização ou hidratação. De forma semelhante aos outros complexos, esta água não é de coordenação²⁶. Na segunda etapa de 241-551°C observa-se uma perda de massa de 70,87%. Acima de 551°C, permanece um resíduo que corresponde a massa de 17,84%, pelos mesmos motivos abordados anteriormente, desconhece-se a natureza desse resíduo, podendo tratar-se de uma mistura de compostos inorgânicos.

A análise dos espectros de infravermelho, (tabela VIII, figura 14), mostrou que as vibrações correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo amino não aparecem no composto (VII) e novamente observa-se o aparecimento de uma banda em 3288cm^{-1} , atribuída ao estiramento NH do grupo imino. De maneira análoga aos compostos descritos anteriormente observa-se que uma carbonila $\nu(\text{C}\dots\text{O})_1$ sofre pouca alteração e a outra $\nu(\text{C}\dots\text{O})_2$ sofre um deslocamento de 75cm^{-1} , o que indica a coordenação desta carbonila ao cobalto divalente. No caso do complexo de cobalto fica mais evidente que a coordenação ocorre no sítio B, uma vez que a banda $\nu(\text{C}\dots\text{O})_3$ sofre um deslocamento de apenas 8cm^{-1} .

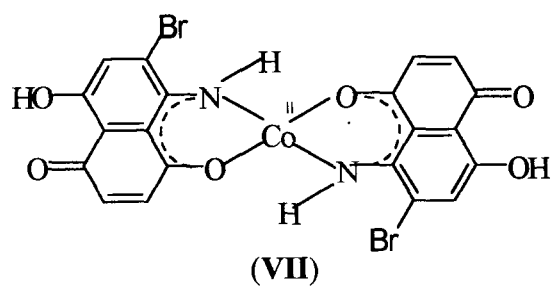
De maneira semelhante aos outros complexos a região de $600\text{-}200\text{cm}^{-1}$ é importante para observar-se os estiramentos Co-O e Co-N. No espectro de infravermelho aparece uma banda em 513cm^{-1} , atribuída ao estiramento Co-O e outra em 453cm^{-1} , referente ao estiramento Co-N, conforme observado por Kedzia⁴⁰ para o complexo de bis(biureto) de cobalto (II).

O metal Co(II), d^7 , apresenta em qualquer simetria caráter paramagnético e é esperado seu sinal em EPR. No caso do composto (VII), não foi observado sinal, sugerindo que o mesmo é formado por Co (III), d^6 , spin baixo que seria diamagnético. Este resultado pode ser explicado pela oxidação de Co (II) a Co (III) e conseqüente redução de quinona a semiquinona, estabelecendo-se um equilíbrio entre as formas quinona-Co^{II} e semiquinona-Co^{III}.⁵⁵

Wicklund e Brown⁵⁶, estudaram complexos de Co (III) com catecol e seus derivados substituídos e mostraram que estes ligantes possuem um sistema de orbital π deslocalizado e são facilmente coordenados ao átomo metálico central

na forma de ortosemiquinona ou ortoquinona, permitindo obter complexos onde o metal apresenta estado de oxidação incomum. Trabalhos realizados por Brown e Hemphill⁵⁷, Hendrickson e colaboradores⁵⁸ mostraram outros exemplos deste tipo de oxidação das espécies Co (II) com o-benzoquinonas.

Estrutura proposta:



II.2.4. Complexo de paládio (composto VIII):

Para a síntese do complexo de Pd (II) foram utilizados os seguintes métodos: 3, 7 e 8, tabela VI.

Somente nos métodos 3 e 8 foi possível isolar e identificar o precipitado obtido. Esses métodos apresentaram rendimentos equivalentes, (tabela VI). No método 7 não foi verificada a formação de precipitado e através do monitoramento por CCD permanece apenas o ligante (II).

O método 3, com H₂O/EtOH/K₂CO₃ e refluxo de 5 horas, é um método modificado semelhante ao empregado por outros autores.²¹⁻²³ O método 8, que utilizou H₂O/ EtOH/NaCl e refluxo de 5 horas, é semelhante ao método usado na obtenção do Pd(acac)₂.⁵⁹ O NaCl, como mostra a parte experimental é utilizado para formar um composto de paládio mais solúvel Na₂[PdCl₄].

O composto (VIII) apresenta-se na forma de um pó fino, estável ao ar, como descrito anteriormente para os outros complexos. A solubilidade é parcial em DMSO, DMF e piridina, porém sendo bastante superior em comparação com os outros complexos obtidos neste trabalho.

O espectro de RMN de ¹H, obtido a partir de uma solução aproximadamente 1x10⁻²M em DMSO-d⁶ para o complexo de paládio não apresentou sinal, mesmo quando a medida foi efetuada com acumulações de 12 horas.

A curva termogravimétrica do complexo de paládio, (tabela V, figura 15), é muito semelhante aos complexos de níquel (composto IV) e de cobalto (composto VII). O complexo (VIII) é mais estável que o ligante de origem (II). A curva termogravimétrica apresenta duas etapas. Na primeira etapa, no intervalo de 40°C a 141°C, ocorre a perda de massa de 5,70%, que corresponde a duas moléculas de água na forma de cristalização ou hidratação, mas não na forma de água de coordenação. Na segunda etapa há uma perda de massa de 60,74% no intervalo de 235°C a 582°C. Acima de 582°C observa-se a formação de um resíduo de 29,44% que de maneira semelhante aos outros complexos, não foi possível determinar a sua natureza.

O valor de condutividade elétrica molar em DMF é de $45,1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, tabela VII que caracteriza um composto neutro nesse solvente.^{37,38} A análise elementar concorda com um composto do tipo $\text{ML}_2.2\text{H}_2\text{O}$.

De maneira análoga ao observado para outros complexos a análise dos dados obtidos pelos espectros de infravermelho, (tabela VIII e figura 16), mostra que as vibrações correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo amino não aparecem no composto (VIII) e observa-se o aparecimento do $\nu(\text{NH})$ em 3292cm^{-1} , atribuída ao NH^- , (tabela VIII).

Em relação às vibrações referentes aos grupos CO, novamente observa-se que uma das bandas das carbonilas permanece praticamente inalterada ($\nu(\text{C}\dots\text{O})_1 = 1629\text{cm}^{-1}$), a outra ($\nu(\text{C}\dots\text{O})_2 = 1570\text{cm}^{-1}$) desloca-se 40cm^{-1} , enquanto que a banda $\nu(\text{C}\dots\text{O})_3$ desloca-se 15cm^{-1} para frequências mais altas.

Novamente foram observadas bandas na região de $600\text{-}200\text{cm}^{-1}$, atribuídas a $\nu(\text{Pd}\text{---}\text{O})$ em 513cm^{-1} e $\nu(\text{Pd}\text{---}\text{N})$ em 483cm^{-1} .

Os resultados de infravermelho, por comparação com aqueles obtidos para os complexos anteriores, sugerem que a coordenação ocorra no sítio B, pela desprotonação do grupo amino.

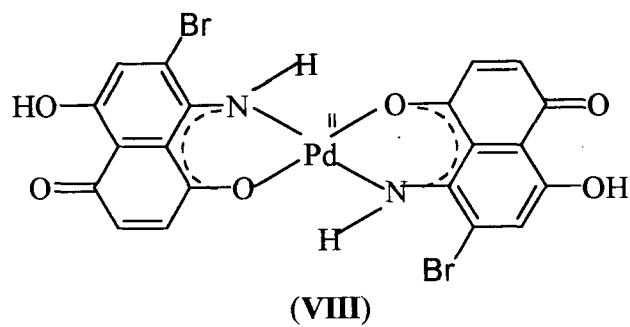
Os complexos de paládio (II), d^8 , são geralmente diamagnéticos e apresentam geometria D_{4h} .^{60,61} As bandas de transição eletrônica d-d esperadas são as mesmas do Ni (II), isto é, consistem de uma banda muito forte ($\epsilon = 50\text{-}500 \text{ L. cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) na região de $15000\text{-}23000\text{cm}^{-1}$ e uma segunda banda no intervalo $23000\text{-}27000\text{cm}^{-1}$. Estas bandas são atribuídas às transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$.^{48,50,51}

Camus²⁵ ao analisar os espectros de UV-vis do Pd (II) com os ligantes 2-amino-3-metilmercaptana-1,4-naftoquinona (26) e 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (27), observou a presença de bandas d-d na região de $15800\text{-}16000\text{cm}^{-1}$ e $18500\text{-}21200\text{cm}^{-1}$, sendo atribuídas as transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$, respectivamente, concluindo tratar-se de compostos D_{4h} .

No caso do composto (VIII), comparando-se o espectro de UV-vis com o do ligante (II), figura 17 e figura 4, nota-se que não existem bandas extras, mas

ocorre uma modificação no perfil das bandas do ligante e, também, um aumento do valor de ϵ , o que sugere a presença de bandas encobertas.

Estrutura proposta:



II.2.5. Complexo de vanadila:

Para a síntese do complexo do ligante (II) com sulfato de, foram utilizados os métodos (1-4 e 6), tabela VI.

O método 1, como vimos anteriormente é muito empregado e a reação foi realizada em meio etanólico e refluxo de 5 horas. O método 2, foram usados H₂O/dioxano, como solventes, agitação por 30 horas à temperatura ambiente. Os métodos 3 e 4 são uma variação dos métodos 1 e 2, diferenciando-se apenas pelo emprego de um reagente auxiliar (K₂CO₃), para facilitar a desprotonação do ligante (II). E, finalmente, o método 6, uma variação do método utilizado por Camus²⁵ na obtenção de complexos de VO^{II} com o ligante 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (27). Foi utilizado neste método uma solução de Et₄NOH para dissolver o ligante e agitação de 30 horas à temperatura ambiente.

Em todos os métodos utilizados não houve formação de precipitado e o monitoramento da reação por cromatografia de camada delgada, indicou apenas a presença do ligante (II).

II.2.6 Atividade Biológica:

Foram realizados testes de atividade biológica dos ligantes e dos complexos. O estudo foi feito pelo método de difusão, com o microorganismo *Staphylococcus aureus*. Todos os compostos (ligantes e complexos) foram preparados em DMSO.

A concentração de cada composto testado foi de 50 µg/disco (disco de 6mm de diâmetro). Todos os testes foram feitos em duplicata e os valores dos halos de inibição são mostrados na tabela X.

O solvente foi usado como controle e não apresentou efeito inibitório.

Os ligantes HQN e HQNBr apresentaram atividade biológica em relação ao microorganismo testado. A atividade biológica do ligante HQN apresenta os resultados mais favoráveis comparado ao HQNBr e os seus respectivos complexos. O resultado em mm de halo de inibição do HQN é superior a ampicilina que é um composto antibiótico usado comercialmente.⁶²

A atividade biológica dos complexos Ni, Fe e Cu de HQN foram inferiores ao ligante livre. Condizente com alguns dados na literatura⁸, a atividade biológica nos complexos decresce na seguinte ordem: Ni > Cu > Fe.

O HQNBr apresenta uma razoável atividade biológica, os complexos de Ni, Cu e Pd desse ligante não apresentaram atividade biológica.

A falta de atividade biológica dos complexos (HQNBr)₂Ni e (HQNBr)₂Cu contraria os dados de literatura, com complexos naftoquinônicos semelhantes^{8,20}. No entanto o (HQNBr)₂Cu apresenta a solubilidade em DMSO inferior aos demais complexos, o que pode ter afetado o efeito de inibição.

O complexo de cobalto apresentou atividade biológica superior ao ligante de origem, ambos na mesma concentração. Esse resultado está de acordo com a literatura^{8,20}.

Tabela X - Atividade bactericida do HQNBr , HQN e dos complexos formados.

<i>S. aureus</i>		
Composto	Dosagem (μg / disco)	halo de inibição (mm)
HQN	50	18,5 ^{a)}
(HQN) ₂ Ni	50	16,0 ^{a)}
(HQN) ₂ Fe	50	12,0 ^{a)}
(HQN) ₂ Cu	50	14,0 ^{a)}
(HQNBr)	50	9,0
(HQNBr) ₂ Ni	50	-
(HQNBr) ₂ Cu	50	-
(HQNBr) ₂ Co	50	12,0
(HQNBr) ₂ Pd	50	-
Ampicilina	50	18,0
DMSO	-	-

^{a)} resultados obtidos no grupo de pesquisa.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. REAGENTES:

Os reagentes utilizados foram de grau p.a (para análise) e de um modo geral, não foram previamente purificados.

III.2. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS:

As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, com exceção daquelas que estão especificadas no texto.

As análises por espectrofotometria na região do UV visível foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-160, conectado a um plotter modelo X-Y. As cubetas de quartzo utilizadas apresentavam 1cm de percurso ótico e a faixa de varredura foi de 200 a 800nm. O solvente utilizado foi piridina.

Os espectros de RMN de ^1H , foram obtidos em um espectrômetro Varian VXR 200 em DMSO- d_6 ou CDCl_3 utilizando-se o TMS como padrão interno de referência.

Os espectros na região do infravermelho, foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Mattson modelo 3020 Galaxy serie 3000 ou FT-IR Bomem, MB serie, modelo 102. As amostras foram feitas em pastilhas de KBr ($4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$) ou em nujol com janelas de CsI ($600\text{--}200\text{cm}^{-1}$), respectivamente.

As análises de TGA foram realizadas sob fluxo constante de ar sintético seco ($80\text{ a }100\text{ml.mn}^{-1}$) e a taxa de aquecimento de 10°C.mn^{-1} , utilizando um aparelho de Análise Térmica Perkin-Elmer, system 4, Thermal Analysis.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um condutivímetro Digimed CD-20, em soluções de concentração de aproximadamente $1 \times 10^{-4}\text{M}$, à temperatura ambiente em DMF.

O ponto de fusão foi obtido em um aparelho Electrothermal serie IA 9000.

As análises elementares de CHN foram feitas em um Analisador Elementar CHN Perkin-Elmer 2400, no Instituto de Química na Universidade de São Paulo.

O teor de metal dos complexos foi determinado por espectrometria de absorção atômica (AAS), em um equipamento Hitachi, modelo Z8230, dotado de corretor Zeeman, na Central de Análises do Instituto de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

O bromo foi determinado por titulação volumétrica Shöniger, com nitrato de mercúrio, no Instituto de Química na Universidade de São Paulo.

As análises de EPR, das amostras no estado sólido, foram feitas num aparelho Brucker-Franzer Analytik GmbH, no Instituto de Química da Universidade Federal do Paraná.

O acompanhamento das reações foi realizado por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando cromatofolhas de alumínio com sílicagel 60 (Merck) de 0,1mm de espessura e CHCl_3 como eluente.

Para determinação da atividade biológica preparou-se um meio de cultura (ágar) numa placa de Petry, a seguir adicionou-se uma cultura líquida de *S.aureus*. Colocou-se os discos de antibiograma de 6mm de diâmetro, espalhados na placa, contendo em cada disco 50 μg de cada composto a ser testado, dissolvido em DMSO. Incubou-se por 24h a 37°C em estufa. Conforme o diâmetro do halo formado ao redor de cada disco determinou-se o grau de inibição causado por cada composto testado.⁶³ A análise foi realizada no ICTA da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

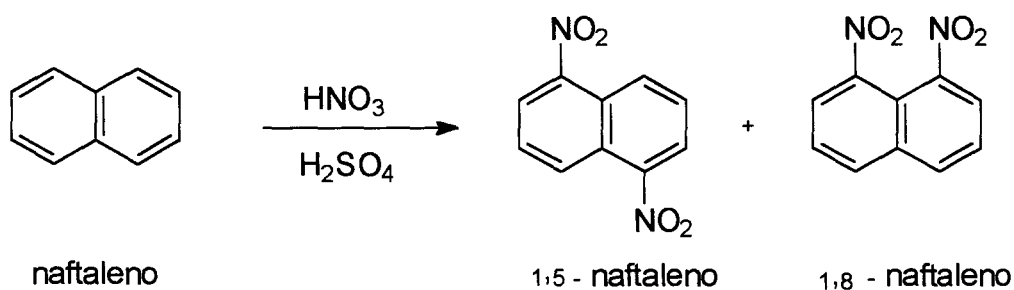
III.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

III.3.1. Preparação do 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (HQNBr)³³: (II)

O ligante HQNBr (II) foi obtido através da reação de bromação do HQN (I), que por sua vez obteve-se a partir do 1,5 dinitronaftaleno, que se origina do naftaleno.

III.3.1.1. Preparação do 1,5-dinitronaftaleno³³:

Reação:

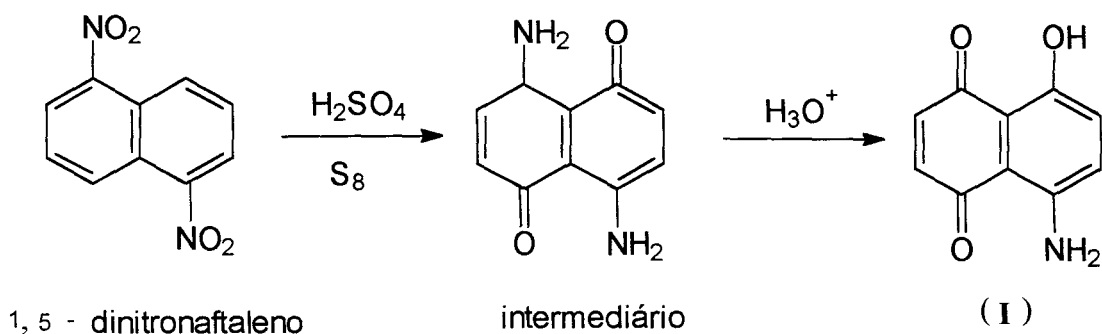


Adicionou-se lentamente 64g (0,5mol) de naftaleno a uma mistura de 125ml de HNO₃ concentrado e 150ml de H₂SO₄ concentrado, em banho de gelo com água e cloreto de sódio, sob agitação constante. Obteve-se um sólido amarelo, que foi filtrado, triturado e vertido novamente na mistura de ácidos. Deixou-se em aquecimento (60^oC) e agitação por uma hora. O produto da reação é constituído de uma mistura de isômeros 1,5-dinitronaftaleno e 1,8-dinitronaftaleno. O produto obtido foi filtrado, lavado com água até que todo ácido fosse eliminado, seco na estufa à temperatura de 80^oC e guardado em frasco escuro. O produto foi utilizado sem purificação na etapa posterior.

- Massa obtida: 125g
- Rendimento superior a 100%

III.3.1.2. Preparação do 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (HQN) (I)^{35,64,65}

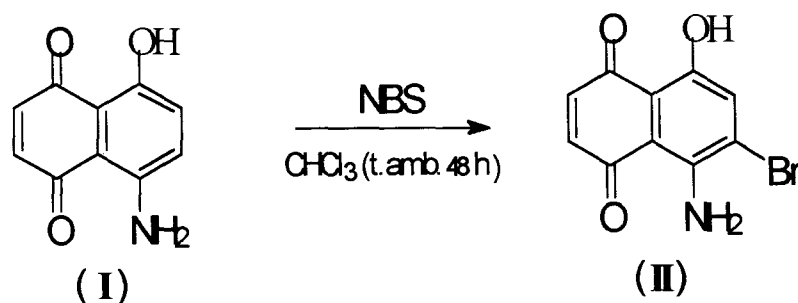
Reação:



Adicionou-se 8g de enxofre e 15g da mistura de 1,5- e 1,8-dinitronaftaleno, lentamente e sob constante agitação a 250ml de H₂SO₄ concentrado. A mistura reacional foi aquecida a 180°C-190°C, durante uma hora. Após esfriar, a solução foi filtrada e vertida em banho de gelo. Depois de uma hora em geladeira o produto, de coloração azul, foi extraído em um extrator líquido-líquido, utilizando-se clorofórmio como solvente. Para aumentar o rendimento da extração deve-se resfriar o extrator externamente com água e gelo. A mistura, em CHCl₃, foi concentrada num rotavapor e purificado em coluna de sílica gel, utilizando-se CHCl₃ como eluente.

- Massa obtida: 2,5g
- Rendimento: 20%

III.3.1.3. Preparação do 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (HQNBr)³³: (II)

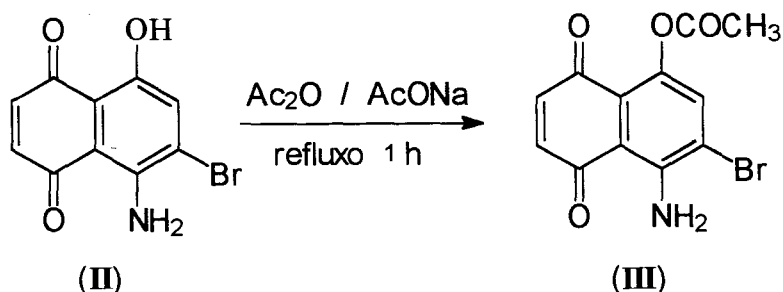


O composto (II) foi obtido adicionando-se 200mg (1,06 mmol) da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e 265mg (1,49 mmol) de N-bromossuccinimida (NBS) em 30ml de CHCl₃. A mistura foi agitada por 30 horas à temperatura ambiente. Após esse tempo adicionou-se mais 200mg (1,12 mmol) de NBS e agitou-se a mistura por mais 18 horas. O fim da reação foi observado em CCD e a solução obtida foi lavada cinco vezes com água, seca com Na₂SO₄ anidro, e o solvente foi totalmente evaporado em rotavapor. O produto sólido obtido foi purificado em coluna de sílica gel, utilizando-se CHCl₃ como eluente.

- Rendimento: 42%
- TGA (50°C a 750°C, ar seco): a decomposição ocorre em duas etapas, T_i = 177°C e T_f = 750°C
- Análise elementar: C₁₀H₆BrNO₃
 - Calculado: 44,48 %C; 2,24 %H; 5,22 %N; 29,85 %Br ;
 - Experimental: 44,84 %C; 2,24 %H; 4,91 %N; 30,39 %Br;
- Condutividade elétrica molar (DMF): solução ~10⁻³M = 16,8 S.cm².mol⁻¹
- Infravermelho (KBr): 3409 e 3256 ν(NH₂), 1610 e 1615 ν(C=O) quinônica, 1234 ν(C-O) fenólico e 971 ν(C_{arom}-Br)
- RMN de ¹H (CDCl₃) 13,00 (s, 1H, OH), 7,57 (s, 1H, H_{arom} em C-7), 6,99 e 6,93 (AB, 2H_{quin} em C-2 e C-3)
- UV-vis (py): (16155cm⁻¹) ε = 6430 L.cm⁻¹.mol⁻¹, (17361cm⁻¹) ε = 8150 L.cm⁻¹.mol⁻¹ e (32362cm⁻¹) ε = 5940 L.cm⁻¹.mol⁻¹

III.3.2. Preparação do 8-acetóxi-5-amino-6-bromo-1,4-naftoquinona HQNBrAcO (III) ³³:

Reação:



Em 5ml de anidrido acético, foram dissolvidos 54mg (0,20mmol) de HQNBr e 60mg (0,73mmol) de acetato de sódio. A solução foi mantida sob agitação e refluxo por 1 hora, mudando a coloração de azul para laranja. O produto formado foi vertido em água e purificado em coluna de sílica gel com CHCl_3 como eluente.

- Rendimento bruto: 80%
- Rendimento (após recristalização em etanol): 60%
- Análise elementar: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNO}_4$
 - Calculado: 46,45 %C; 2,58%H; 4,51%N
 - Experimental: 48,25 %C; 2,09 %H; 3,45 %N
- Infravermelho (KBr): 3438 e 3293 $\nu(\text{NH}_2)$, 3056 $\nu(\text{CH-Ar})$, 2924 $\nu(\text{CH olefínico})$, 1761 $\nu(\text{C=O éster})$ 1641 e 1650 $\nu(\text{C=O})$ quinônico, 1190 $\nu(\text{C---OC})$.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) 7,52 (s, 1H, H_{arom} em C-7), 6,85 e 6,72 (AB, 2H_{quin} em C-2 e C-3) e 2,25 (s, 3H, CH_3)

III.4. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS:

Estes foram preparados através da reação da 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com íons divalentes Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Pd^{II} e VO^{II} e da reação da 8-acetoxi-5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com o Ni^{II}.

A síntese dos complexos, seguiu procedimentos específicos²¹⁻²³, que serão descritos posteriormente. As reações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD).

A tabela XI, mostra os métodos utilizados na preparação dos complexos.

Tabela XI - Métodos utilizados na preparação dos complexos

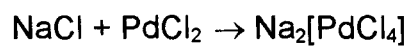
MÉTODO	M:L	SOLVENTE		REAGENTE	TEMP.	TEMP O
		(usado p/ dissolução)				
		Sal do Metal	Ligante	AUXILIAR	(°C)	(horas)
1	1:2	etanol	etanol	-	70	5
2	1:2	água	dioxano	-	ambiente	30
3	1:2	água	etanol	K ₂ CO ₃	70	5
4	1:2	água	dioxano	K ₂ CO ₃	ambiente	30
5	1:2	etanol	Et ₄ NOH	-	ambiente	30
6	1:2	água	Et ₄ NOH	-	ambiente	30
7	1:2	água	Et ₄ NOH	NaCl	50	5
8	1:2	água	etanol	NaCl	50	5

Em alguns métodos foi necessário utilizar um reagente auxiliar na reação.

O carbonato de potássio foi utilizado para facilitar a desprotonação do ligante.

O cloreto de sódio foi usado para preparar o sal $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$. O cloreto de paládio é um sal muito insolúvel, sendo necessário adicionar NaCl para formar um sal mais solúvel o tetracloropaladato de sódio.

Reação:



III.4.1. Reação do HQNBr com o sal de Ni^{II} : (composto IV)

A reação foi realizada segundo os **métodos 1 a 4**, como mostra a tabela XI.

III.4.1.1 Método 1 - Dissolveu-se 40mg (0,15 mmol) de HQNBr em 20ml de etanol quente. Em separado, dissolveu-se 18,56mg (0,075 mmol) de acetato de níquel tetra hidratado em 10ml de etanol quente. Misturou-se lentamente a solução do metal na solução do ligante, com agitação constante e aqueceu-se a solução resultante sob refluxo por 5 horas. Obteve-se um precipitado verde, que foi filtrado, lavado exaustivamente com água, etanol e acetona e seco sob vácuo.

- Rendimento: 70%

III.4.1.2 Método 2 - Dissolveu-se 40mg (0,15mmol) de HQNBr em 20ml de dioxano. Em separado, dissolveu-se 18,56mg (0,075mmol) de acetato de níquel tetra hidratado em 10ml de água destilada. Misturou-se lentamente, gota à gota, a solução de acetato de níquel tetra hidratado na solução do ligante, com agitação constante, e deixou-se a solução resultante sob agitação à temperatura ambiente por 30 horas. O precipitado obtido foi lavado exaustivamente com água destilada, dioxano e acetona e seco sob vácuo.

- Rendimento: 64%

III.4.1.3 Método 3 - Dissolveu-se 22mg (0,22mmol) de carbonato de potássio em 5ml de água destilada. Após misturou-se lentamente à solução etanólica do ligante, obtida pela dissolução de 40mg de HQNBr (0,15mmol) em 20ml de etanol. Após uma hora, a cor da solução mudou de violeta para azul, indicando a formação do sal do ligante. Adicionou-se a essa mistura uma solução aquosa de acetato de níquel tetra hidratado, 18,56mg (0,075mmol) em 10ml de água destilada quente. A solução resultante foi refluxada por 5 horas. No final deste

tempo separou-se um precipitado que foi lavado com água destilada, etanol e acetona e seco sob vácuo.

- Rendimento: 54%

III.4.1.4 Método 4 - Dissolveu-se 22mg (0,22mmol) de carbonato de potássio em 5ml de água destilada, após misturou-se lentamente à solução de 40mg (0,15mmol) de HQNBr em 20ml de dioxano. Depois de uma hora observou-se a mudança de coloração, de violeta para azul indicando a formação do sal do ligante. Em seguida, adicionou-se a solução de acetato de níquel tetrahidratado 18,56mg (0,075mmol) em 10ml de água destilada. A mistura reacional foi agitada por 30 horas, à temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado que foi lavado com água destilada, dioxano e acetona e seco sob vácuo.

-Rendimento: 20%

III.4.1.5 Caracterização:

O produto obtido através do **método 1**, foi caracterizado pelas técnicas descritas abaixo.

■ UV-visível (py): (15270cm⁻¹) $\epsilon = 14200\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; (16450cm⁻¹)
 $\epsilon = 13700\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; (21930cm⁻¹) $\epsilon = 2820\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e (31540cm⁻¹)
 $\epsilon = 11600\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

■ Análise Elementar: C₂₀H₁₄Br₂N₂NiO₈

Calculado: 38,40 %C; 1,79 %H; 4,48 %N; 9,39 %Ni

Experimental: 38,36 %C; 1,74%H; 4,30 %N; 8,94 %Ni

■ Condutividade elétrica molar (DMF): solução ~10⁻³M = 37,6 S.cm²mol⁻¹

■ Infravermelho (KBr): 3294 ν (NH), 1622 ν (C=O), 1548 ν (C=O), 1261 ν (C-O)

■ TGA (50°C a 750°C, ar seco): a decomposição ocorre em duas etapas, T_i = 40°C e T_f = 668°C, apresentando um resíduo de 25,59%

■ III.4.2. Reação do HQNBrAcO com o sal de Ni^{II} : (composto V)

A reação foi realizada utilizando somente o *método 1*.

Adicionou-se 20mg (0,006mmol) de HQNBrAcO dissolvidos em 20ml de etanol, a uma solução de 8mg (0,030mmol) de acetato tetrahidratado de níquel dissolvido em 10ml de etanol. A mistura foi agitada e refluxada por 5 horas. Obteve-se um precipitado verde, que foi filtrado, lavado com água, etanol e acetona e seco sob vácuo.

- Rendimento: 20%

III.4.2.1. Caracterização:

■ Análise Elementar: C₂₄H₂₄ Br₂N₂NiO₁₂

Calculado: 38,57 %C; 1,88 %H; 3,74 %N; 7,86%Ni

Experimental: 35,65 %C; 1,98 %H; 3,45 %N; 15,69%Ni

■ Infravermelho (KBr): 32780 v(NH), 3043 v(CH-Ar), 2921 v(CH olefínico), 1765 v(C=O éster) 1644 v(C=O), 1583 v(C=O), 1180 v(C---OC).

III.4.3 Reação do HQNBr com o sal de Cu^{II} : (composto VI)

As reações foram realizadas seguindo os **métodos 1, 2, 3 e 4** descritos anteriormente no ítem III.1 e mais o **método 5**.

III.4.3.1. Método 5 - Dissolveu-se 40mg (0,15 mmol) de HQNBr em 20ml de hidróxido de tetraetilamônio a 20% em água. O acetato de cobre hidratado 15mg (0,075mmol) foi, separadamente, dissolvido em 10ml de etanol quente. Adicionou-se a solução etanólica do metal à solução do ligante e a mistura foi agitada por 30 horas à temperatura ambiente. O precipitado roxo obtido foi filtrado, lavado com água, etanol e acetona e seco sob vácuo.

III.4.3.2. Caracterização:

- Análise Elementar: C₂₀H₁₄Br₂CuN₂O₈
 - Calculado: 37,92 %C; 2,21 %H; 4,42 %N; 10,15 %Cu
 - Experimental: 35,31 %C; 2,18 %H; 3,58 %N; 10,12 %Cu
- Infravermelho (KBr): 3301 ν (NH), 1624 ν (C=O), 1535 ν (C=O), 1254 ν (C-O)
- TGA (50°C a 750°C, ar seco): a decomposição ocorre em três etapas, T_i = 40°C e T_f = 642°C, apresentando um resíduo de 34,46%.

III.4.4. Reação do HQNBr com o sal de Co^{II} : (composto VII)

A reação foi realizada segundo os *métodos 1, 2, 3 e 4*, sendo que somente foi possível isolar produto, quando seguiu-se os *métodos 3 e 4*.

III. 4.4.1. Caracterização:

- Análise Elementar: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{O}_{10}$

Calculado: 36,56 %C; 1,53 %H; 4,27 %N; 8,97 %Co

Experimental: 33,01 %C; 2,17 %H; 3,69 %N; 13,29 %Co

- Infravermelho (KBr): 3288 $\nu(\text{NH})$, 1603 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1535 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1242 $\nu(\text{C}-\text{O})$

- TGA (50°C a 750°C, ar seco): a decomposição ocorre em duas etapas, $T_i = 40^\circ\text{C}$ e $T_f = 551^\circ\text{C}$, apresentando um resíduo de 17,84%

III.4.5. Reação do HQNBr com o sal de VO^{II}:

As reações foram realizadas segundo os mesmos procedimentos descritos anteriormente (**métodos 1, 2, 3 e 4**) e mais o **método 6**. Essas reações diferem das anteriores porque a adição da solução do ligante é feita à solução de sulfato de vanadila.

III.4.5.1. Método 6 - Preparou-se uma solução com 40mg (0,15mmol) de HQNBr em 20ml de hidróxido de tetraetilamônio a 20% em água e adicionou-se à essa solução a solução do sal do metal, 16,25mg (0,075mmol) de sulfato de vanadila em 10ml de água destilada. Deixou-se em agitação a mistura reacional por 30 horas, à temperatura ambiente. A reação foi monitorada por CCD e não se observou formação de precipitado e ou mudança de coloração.

III.4.6. Reação do HQNBr com o sal de Pd^{II} : (compostoVIII)

As reações foram realizadas seguindo-se os **métodos 3, 7 e 8**.

III.4.6.1 Método 3 - Dissolveu-se 22mg (0,22mmol) de carbonato de potássio em 5ml de água destilada, e misturou-se lentamente à solução etanólica do ligante, 40mg de HQNBr (0,15mmol) em 20ml de etanol. Após uma hora, adicionou-se a essa mistura uma solução aquosa de cloreto de paládio anidro 13,4mg (0,075mmol) dissolvidos em 10ml de água destilada quente. A mistura foi refluxada por 5 horas. O precipitado azul escuro, foi lavado com água destilada, etanol e acetona e seco sob vácuo.

- Rendimento: 77%

III.4.6.2 Método7 - Dissolveu-se 18mg (0,30mmol) de cloreto de sódio e 13,4mg (0,075mmol) de cloreto de paládio em 5ml de água destilada. A coloração da solução muda de marron para laranja. Em separado, 40mg de HQNBr (0,15mmol) foram dissolvidos em 20ml de hidróxido de tetraetilamônio 20% em água. Após gotejou-se a solução do metal na solução do ligante. A mistura reacional foi aquecida, em refluxo, sob agitação por 5 horas. A reação foi monitorada por CCD e não se observou formação de precipitado e/ou mudança de coloração.

III.4.6.3 Método 8 - Dissolveu-se 18mg (0,30mmol) de cloreto de sódio e 13,4mg (0,075mmol) de cloreto de paládio em 5ml de água destilada. Separadamente, 40mg de HQNBr (0,15mmol) foram dissolvidos em 20ml de etanol. A solução do sal do metal foi adicionada gota a gota à solução do ligante, a mistura reacional foi aquecida, sob refluxo, por 5 horas. O precipitado obtido foi lavado com água destilada, etanol e seco sob vácuo.

-Rendimento: 71%

III.4.6.4. Caracterização: (dos complexos obtidos pelos *métodos 7 e 8*)

- UV-visível (py): (16130 cm^{-1}), ombro; (17240 cm^{-1}) $\varepsilon = 9400\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
(18520 cm^{-1}) ; ombro e (32150 cm^{-1}) $\varepsilon = 11850\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Análise elementar: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$
 - Calculado: 35,47 %C; 1,48 %H; 4,14 %N
 - Experimental: 35,95 %C; 1,55 %H; 3,92 %N
- Condutividade elétrica molar (DMF): solução $\sim 10^{-3}\text{M} = 45,1\text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
- Infravermelho (KBr): 3292 $\nu(\text{NH})$, 1629 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1570 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1249 $\nu(\text{C}-\text{O})$
- TGA (50°C a 750°C, ar seco): a decomposição ocorre em duas etapas, $T_i = 40^\circ\text{C}$ e $T_f = 582^\circ\text{C}$, apresentando um resíduo de 29,44%

IV. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- 1 Todos os complexos apresentaram-se insolúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns e baixa solubilidade em DMSO, DMF e py, sendo que complexo de paládio (VIII) apresentou melhor solubilidade em relação aos demais.
2. Pela análise dos resultados obtidos, sugere-se que a coordenação do ligante (II) aos íons metálicos divalentes (Ni, Cu, Co e Pd) ocorra pelo sítio B.
3. A análise de TGA mostra que os complexos não possuem água de coordenação, e, sim, água de cristalização ou hidratação e todos os complexos (IV, VI, VII, VIII), são mais estáveis que o ligante de origem (II)
4. Foram realizadas análises de RMN de ^1H em DMSO- d^6 , para todos os complexos formados, exceto o complexo de cobre, por sua baixíssima solubilidade neste solvente e nenhum composto apresentou sinal em RMN de ^1H . Devido a baixa solubilidade destes compostos, este resultado não pode definir a existência ou não do caráter paramagnético.
5. Através da análise de UV-vis do complexo de níquel, (composto IV), propõe-se que sua geometria seja quadrada.
6. Sugere-se uma geometria quadrada para o complexo de cobre, (composto VI), pela análise dos dados de EPR.
7. O complexo de cobalto (VI) apresentou uma boa atividade biológica se comparada com o ligante (II), no entanto o HQN (I), até o momento, possui melhor potencial antibacteriano.

V. REFERÊNCIAS

1. Fieser, L. F. e Fieser, M., *Química Orgânica*, Editorial Atlante S. A., México (1948).
2. Morton, R. A; *Biochemistry of quinones*, Academic Press, New York (1965).
3. Noller, C. R., *Química de los compuestos organicos*, segunda edição, Editorial Medico Cirurgica, Buenos Aires (1968).
4. Thomson, R. H., *Naturally Occuring Quinones*, 2^a ed., Academic Press, Londres (1971).
5. Fieser, L. F. , *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2557 (1939).
6. Song, R.; Sorokin, A.; Bernadou, J. e Meunier, B., *J. Org. Chem.*, 62, 673 (1997).
7. Fieser, L. F., e Leftler, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3151 (1948).
8. Joshi, C. R., *In. J. Pharm. Sci.*, 101 (1986).
9. Stork, G.; La Clair J.J.; Spargo, P.; Nargund, P.P. e Totah, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 5304 (1996).
10. Matsuo, G.; Miki, Y.; Nakata, M.; Matsumura, S. e Toshima, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 225 (1996).
11. Van Duuren, B. L.; Segal, A; Tseng; S. S.; Rusch, G. M.; Loewengart, G.; Maté, U.; Roth, D.; Smith, A ; Melchionne, S. e Seidman I., *J. Med. Chem.*, 21, 26 (1978).
12. Costa, P.; Lopes, R. e Pinto, A; *Química Nova*, 8, 5 (1985).
13. Ferreira, L.G., *Revista Brasileira de Farmácia*, 154 (1975).
14. Ferreira, V. F., *Química Nova*, 35, 4 (1996).
15. Kido, H.; Fernelius, W. C. e Haas Jr, C. G., *Anal. Chim. Acta* 23, 116 (1960).
16. Maties, R.; Arias, J. J.; Jiménez, F. e Román, M., *Anal. Lett.*, 30, 633 (1997).
17. Garg, B. S.; Bist, J. S; Sharma, R. K. e Bhojak, N., *Talanta*, 43., 2093 (1996).
18. Mohamed, A K., *Bull Soc. Chim Fr.*, 128, 809 (1991).
19. Martinelli, M.; Rhoden, A V.; Gerbase, A. e Stefani, V., *Estudo do potencial catalítico de complexos quinônicos de níquel*, 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (1996).
20. Bakola-Christianopoulou, M. N.; Ecateriadou, L. B. e Sarris, K. J., *Eur. J. Med. Chem.*, 21, 385 (1986).

21. Bakola-Christianopoulou, M. N., *Polyhedron*, 3, 729 (1984).
22. Tsipis, C. A.; Bakalbassis, E. G., Papageorgiou, V. P. e Bakola-Christianopoulou, M. N., *Can. J. Chem.*, 60, 2477 (1982).
23. Tsipis, C. A.; Sigalas M. P.; Papageorgiou, V. P. e Bakola-Christianopoulou, M. N., *Can. J. Chem*, 61, 1500 (1983).
24. Abu-El-Wafa, S. M.; Issa, R. M. e El-Zawawi, F. M., *Egypt. J. Chem.*, 27, 665 (1984).
25. Camus J., Meghea A. e Anacona J.R., *Polyhedron*, 16, 933 (1997).
26. Garge, P., Padhye, S. e Tuchsgues, J. P., *Inorg. Chim. Acta*, 157, 239 (1989).
27. Garge, P.; Chikate, R.; Padhye, S.; Savariault, J. M.; Loth, P., e Tuchagues, J. P., *Inorg. Chem.*, 29, 3315 (1990).
28. Dufresne, A.; Lima C. G., Knudsen, J. e Moreira, J. E., *J. Inorg. Nucl. Chem*, 35, 789 (1973).
29. Yoshida, K.; Koujiri, T.; Oga, N.; Ishiguro, M. e Kubo, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 708 (1989).
30. Yoshida, K.; Oga, N.; Koujiri, T.; Ishiguro, M. e Kubo, Y., *J. Chem Soc. Perkin Trans.*, 1, 1891 (1990).
31. Suassuna, I., *Rev. Microbiol.*, São Paulo, 16, 316 (1985).
32. Martinelli, M.; Gerbase, A; Stefani, V.; Rhoden, A V. e Rech, V., *Estudo da reação da 5-amino-8-hidroxi-1,4-naftoquinona com sais de metais de transição*, 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (1995).
33. Franceschini, F. C. *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, (1989).
34. Stefani, V.; Franceschini, F. C. e Sanchez, F., *An. Quim.*, 91, 453 (1995).
35. Stefani, V., *Memoria de Licenciatura*, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (1977).
36. Segala, M.; Stefani, V., Resultados não publicados.
37. Angelici, R.J., *Técnica y Síntesis en Química Inorgánica*, 2ª ed., Editorial Reverté S.A., Barcelona (1979).
38. Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 8 (1971).
39. Farias, M., Martinelli, M.; Gerbase, A; Stefani, V., *Síntese da N-lauril-5-amino-8-hidroxi-1,4-naftoquinona e complexação com Ni (II)*, 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996.

40. Kedzia, B.B.; Armendarez, P.X. e Nakamoto K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 849 (1968).
41. Nakamoto, K. e Martell, A., *J. Chem. Phys.*, 32, 2, (1960).
42. Condrate, R.A. e Nakamoto, K., *J. Chem. Phys.*, 42, 7, (1965).
43. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. e Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, New York, 5^a ed. (1991).
44. Prestsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J. e Simon, W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra S.A., 1^a ed, Espanha (1980).
45. Zaitsev, B.E.; Matyushenko, V.V.; Koval'chukova, O.V. e Migachev, G.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 39, 2 (1994).
46. Greenwood, N.N. e Ernschaw, A., *Chemistry of The Elements*, 4^a ed., Butleworth Heinemann, USA (1984).
47. Cotton, F.A. e Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed., John Wiley, New York (1988).
48. Nicholls, D., *Compr. Inorg. Chem.*, 3, 1109 (1973).
49. Manch, W. e Fernelius, W.C., *J. Chem. Educ.*, 38, 192 (1961).
50. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (1986).
51. Lee, J.D., *Química Inorgânica*, 3^a ed., Editora Edgard Blucher Ltda (1977).
52. Mangrich, A. S., *Comunicação Privada*, dezembro, Porto Alegre (1997).
53. Camus, J.; Mechea, A. e Anacona, J. R., *Polyhedron*, 15, 17, 2953 (1996).
54. Maki, A. H. e Mcgarvey, B. R., *J. Chem. Phys.*, 29, 31 (1958).
55. Pierpont, C. G. e Buchanan, R. M., *Coord. Chem. Rev.*, 38, 45 (1981).
56. Wicklund, P. A. e Brown, D. G., *Inorg. Chem.*, 15, 396 (1976).
57. Brown, D. G. e Hemphill, W. D., *Inorg. Chem.*, 18, 2039 (1979).
58. Kessel, S. L.; Emberson, R. M.; Debrunner, P. G. e Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, 19, 1170 (1980).
59. Okega, S.; OOI, S.; Matsumoto, K.; Nakamura, Y. e Kwaguachi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1085 (1981).
60. Knupp, V. F.; Nicesio, I. C.; Queiroz, F. M. e Passos, B. F. T., *Química Nova*, 20, 382 (1997).

61. Selvakumar, K.; Vancheesan, S. e Varghese, B., *Polyhedron*, 16, 13, 2257 (1997)
62. Bier, O., *Microbiologia e Imunologia*, Editora Melhoramentos, 24^a ed., São Paulo (1990)
63. Hindler, J. A.; Howard, B. J. e Keiser, J. F., *Antimicrobial agents and antimicrobial susceptibility testing. In: Clinical and Pathogenic Microbiology*, Mosby-Year Book Inc., St Louis, 145 (1994).
64. Stefani, V., *Memória de Doctor en Ciências Químicas*, Universidad Autonoma de Madrid (1983).
65. Fariña, F., Martínez-Utrilla, R.; Paredes, M. C. e Stefani, V., *Synthesis*, 8, 781 (1985).

VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Martinelli, M.; Farias, M.; Ávila J.; Gerbase, A. e Stefani V., *Estudo da complexação da 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com Ni(II)*, 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (1997).

Farias, M.; Ávila, J; Martinelli, M.; Gerbase, A. e Stefani, V., *Síntese de complexos de metais de transição com a 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e seus derivados*, V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre, RS (1997).

Martinelli, M.; Gerbase, A.; Stefani, V.; Farias, M. e Ávila, J., *Synthesis of some transition metal complexes with 5-amino-8-hydroxi-1,4-naphtoquinone and its derivatives*, International Conference on Coordination Chemistry, Santiago, Chile (1997).

Ávila, J.; Gerbase, A. E.; Martinelli, M. e Stefani, V., *Estudo da complexação da 5-amino-6-bromo-8-hidroxi-1,4-naftoquinona com Ni(II)*, Thema, homens e máquinas, Revista tecnológica da ETFPel, 1, 50 (1997).

VII. ANEXOS

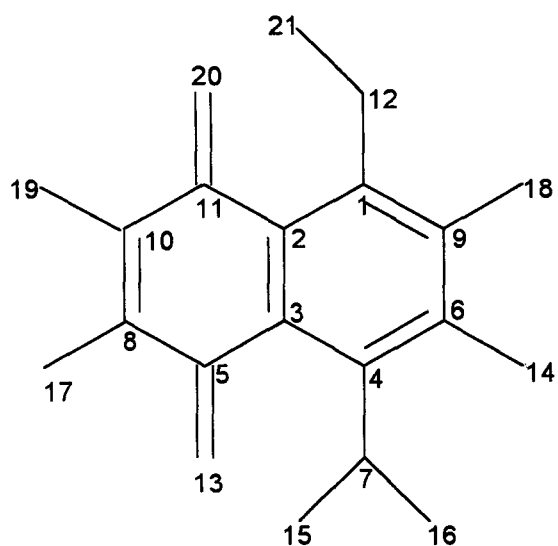


TABELA XII- Cálculo teórico da carga atômica líquida do composto (II) realizada pelo método AM1 em MOPAC93

átomo	Tipo	Carga
1	C	0,0981
2	C	-0,1499
3	C	-0,1876
4	C	0,1604
5	C	0,3000
6	C	-0,2043
7	N	-0,3567
8	C	-0,1514
9	C	-0,0718
10	C	-0,1645
11	C	0,2964
12	O	-0,2549
13	O	-0,3082
14	Br	0,0686
15	H	0,2485
16	H	0,2268
17	H	0,1620
18	H	0,1739
19	H	0,1629
20	O	-0,3064
21	H	0,2579

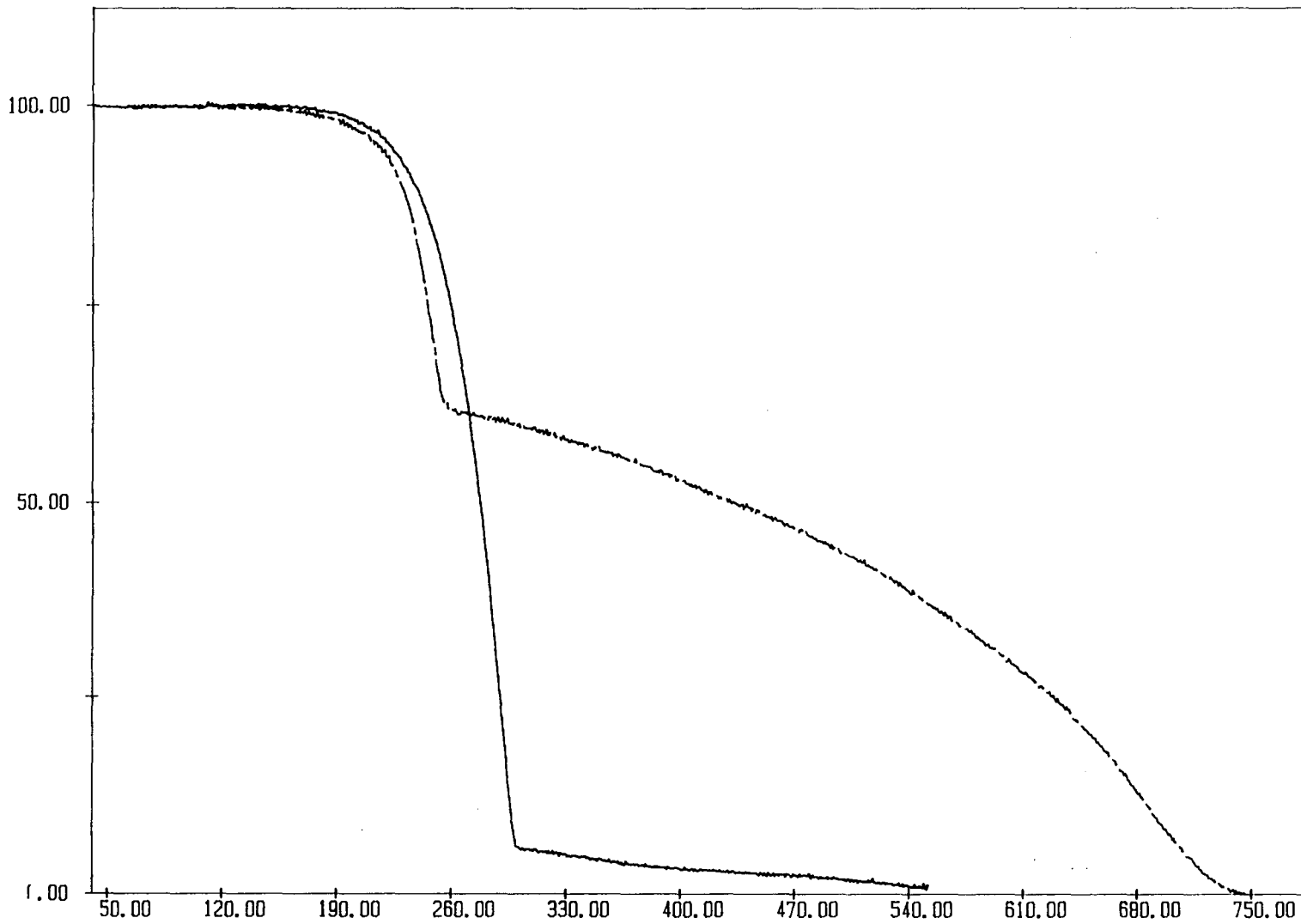


Figura 1 - Curva termogravimétrica do composto (I) (—) e do composto (II) (----), de 50 - 750°C, ao ar sintético e seco.

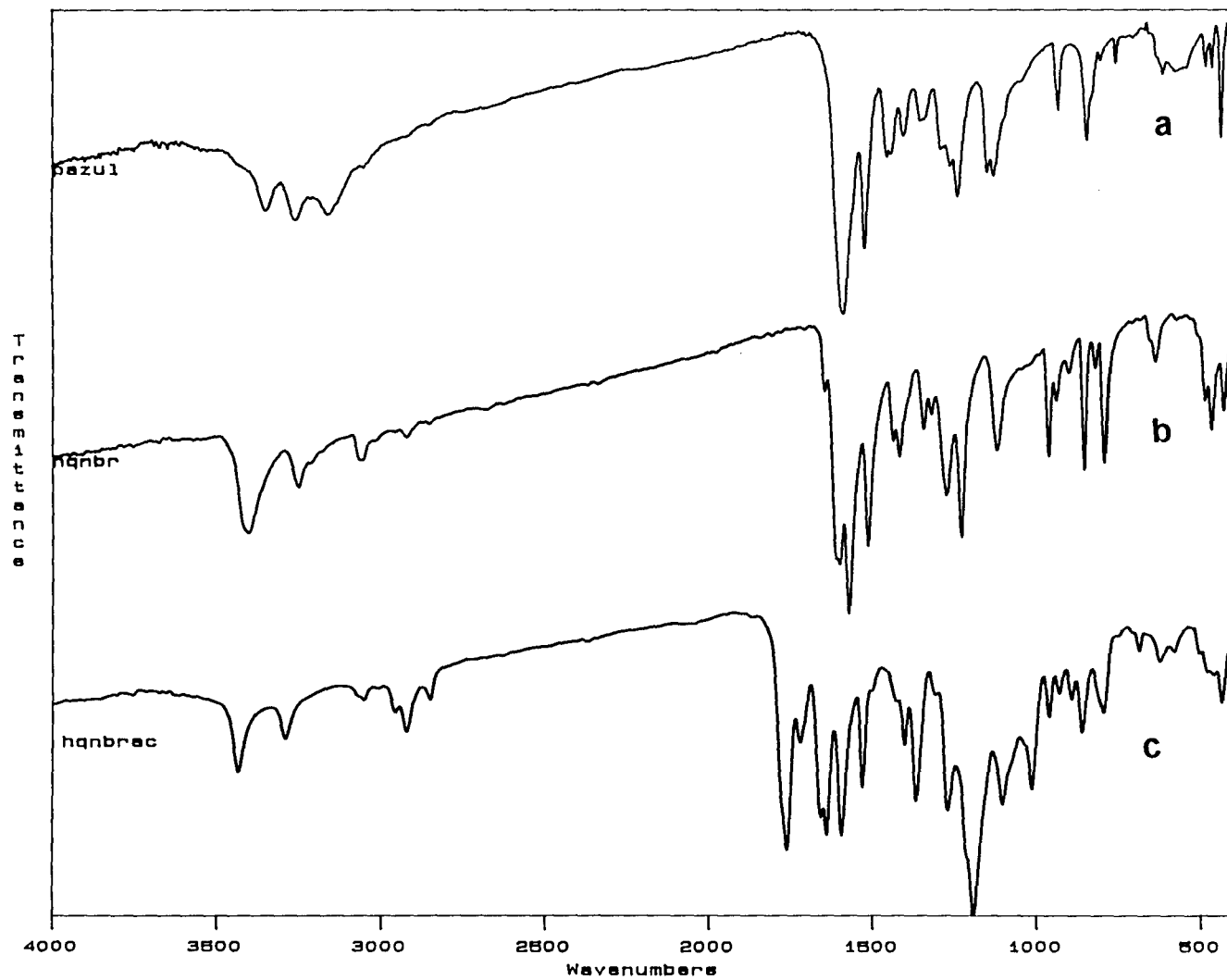


Figura 2- Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) HQN (I); b) HQNBr (II) e c) HQNBrAcO (III).

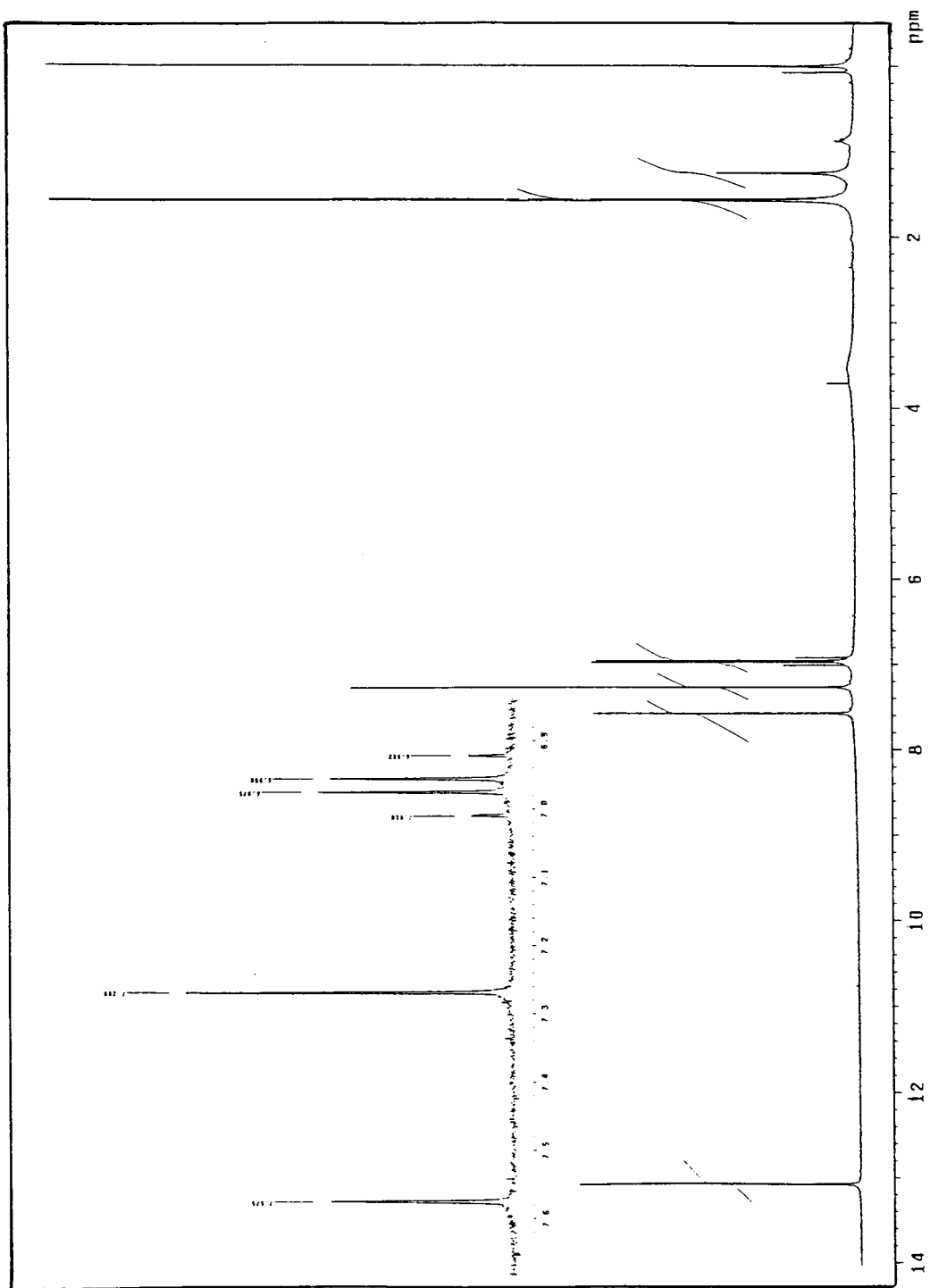


Figura 3 - Espectro de RMN de ^1H do composto (II).

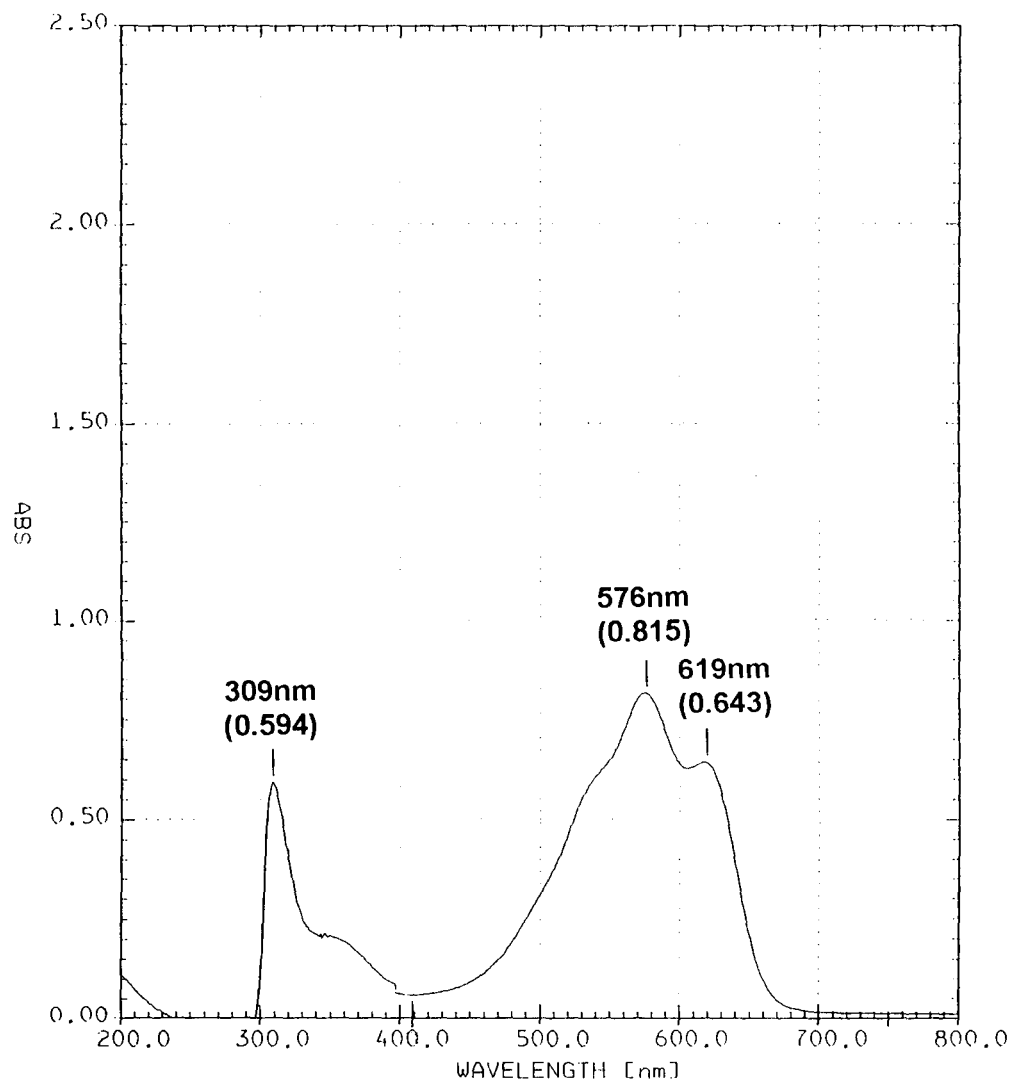


Figura 4 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do composto (II), em piridina.

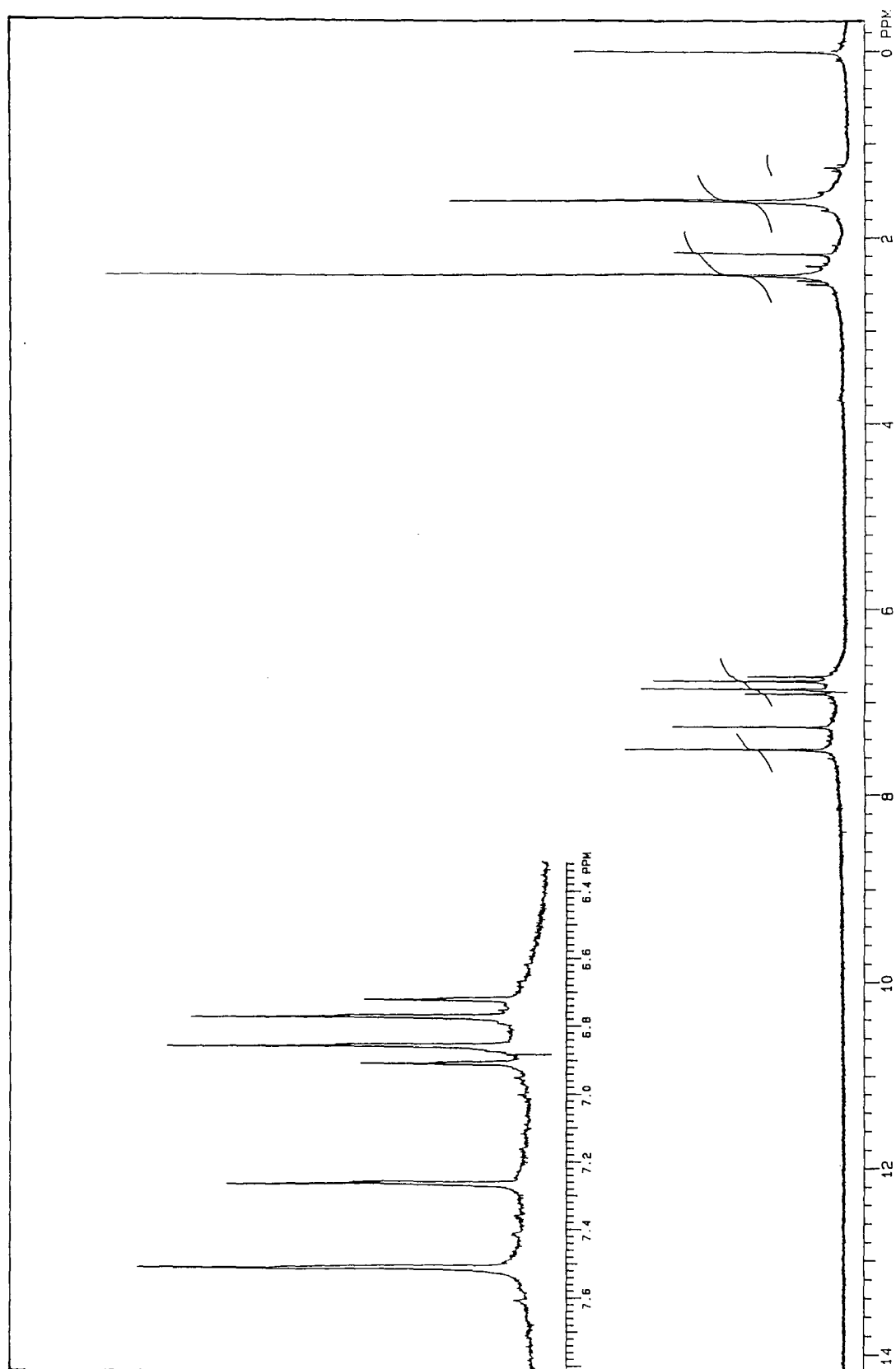


Figura 5 - Espectro de RMN de ¹H do composto (III).

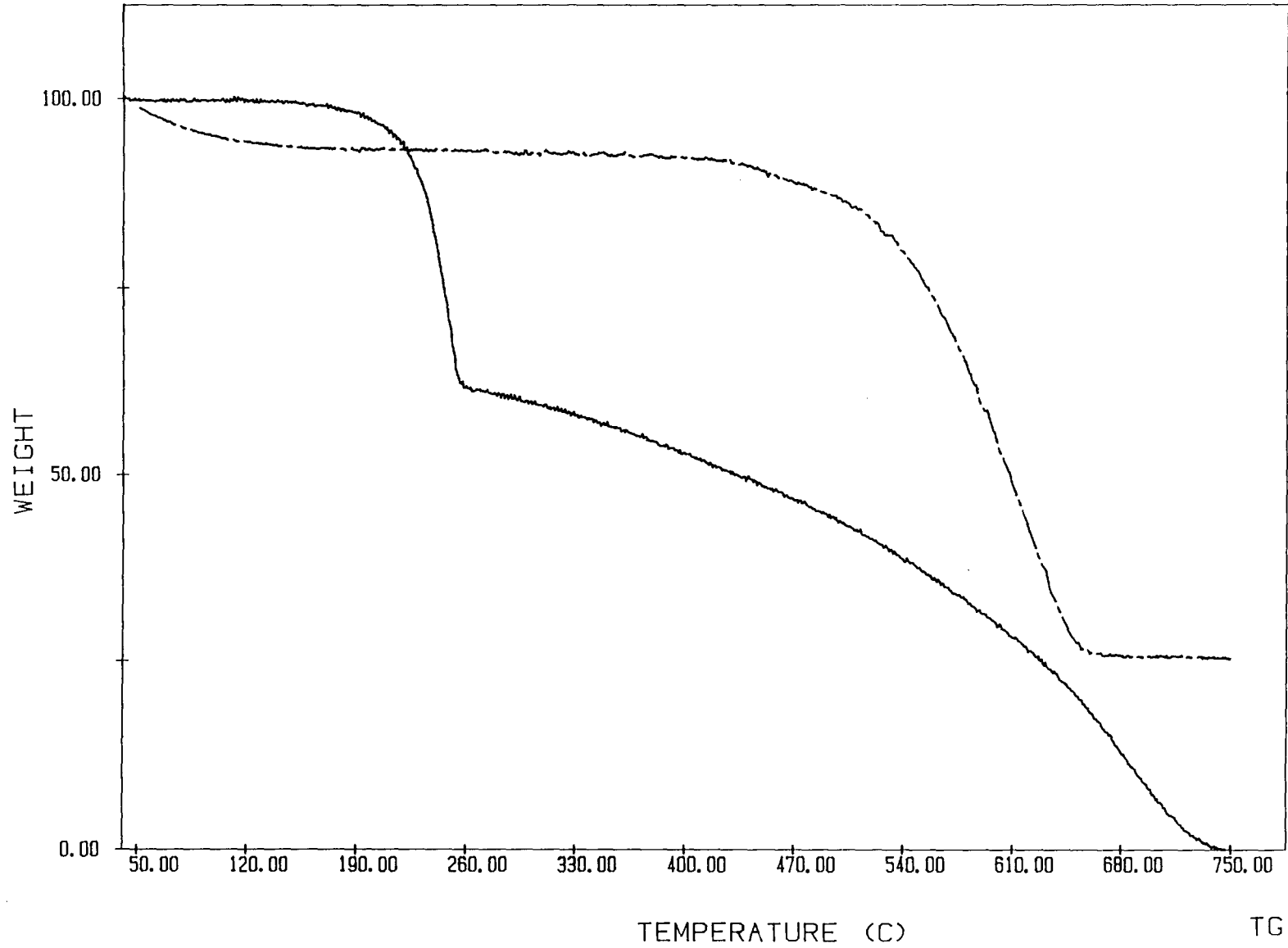


Figura 6 - Curva termogravimétrica do composto (IV) (---) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C, ao ar sintético e seco.

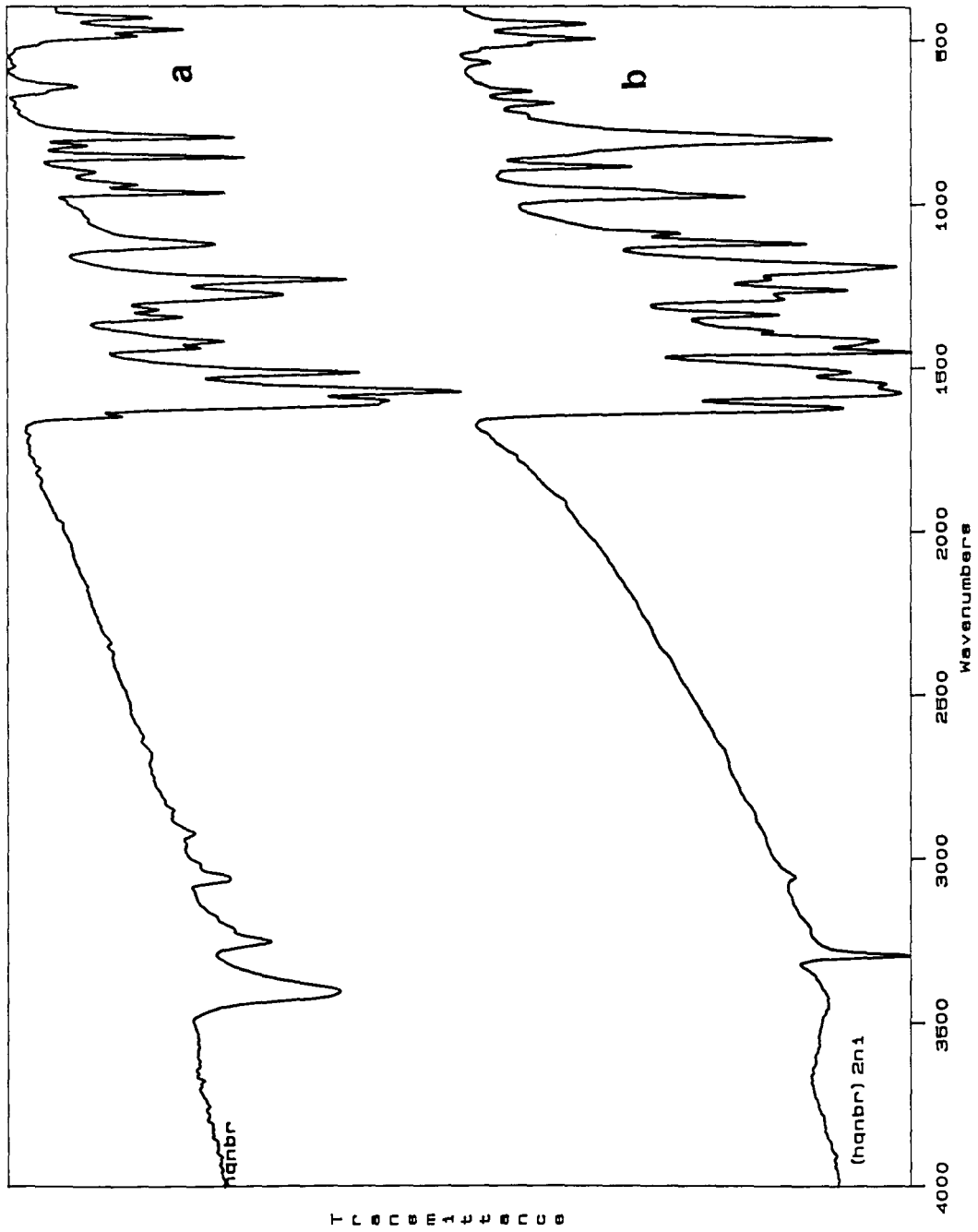


Figura 7 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (IV).

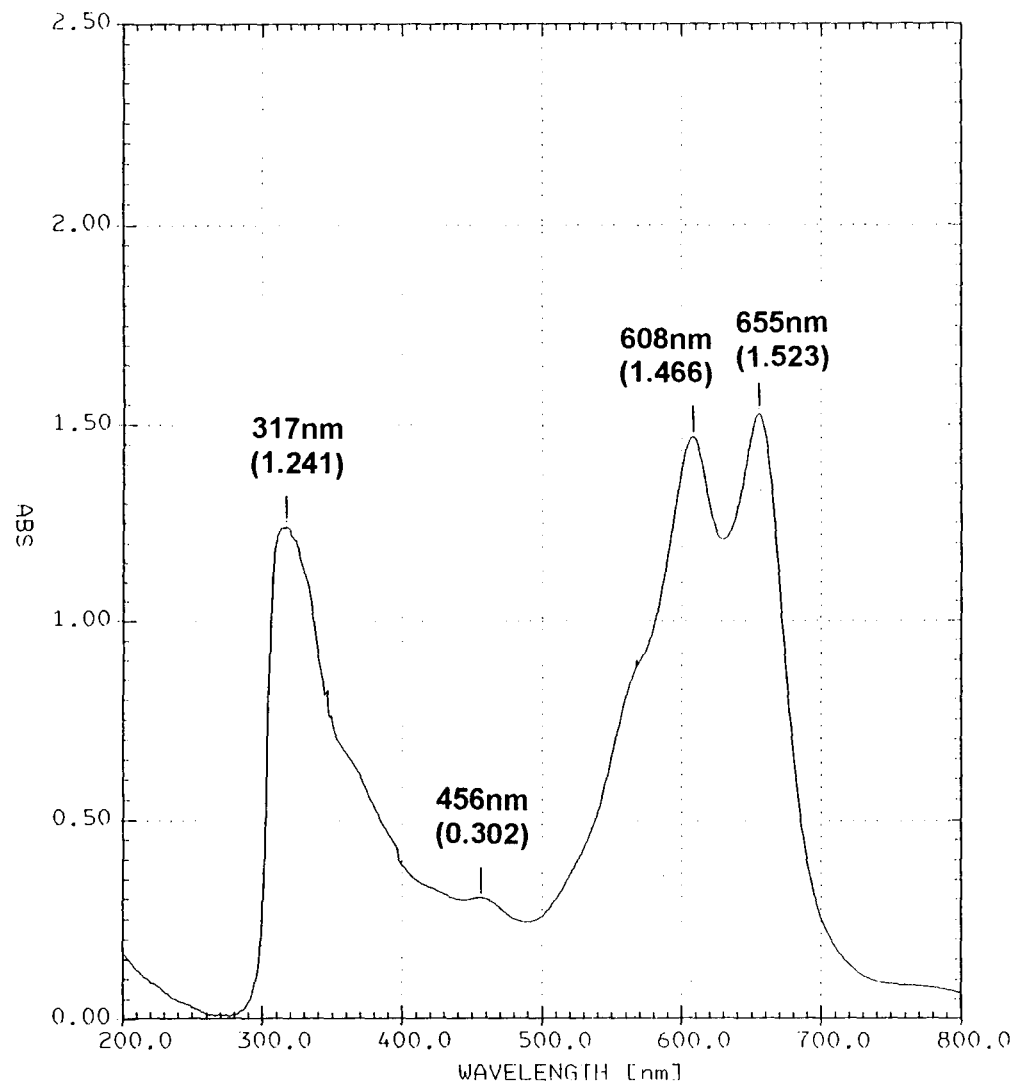


Figura 8 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do composto (IV) em piridina.

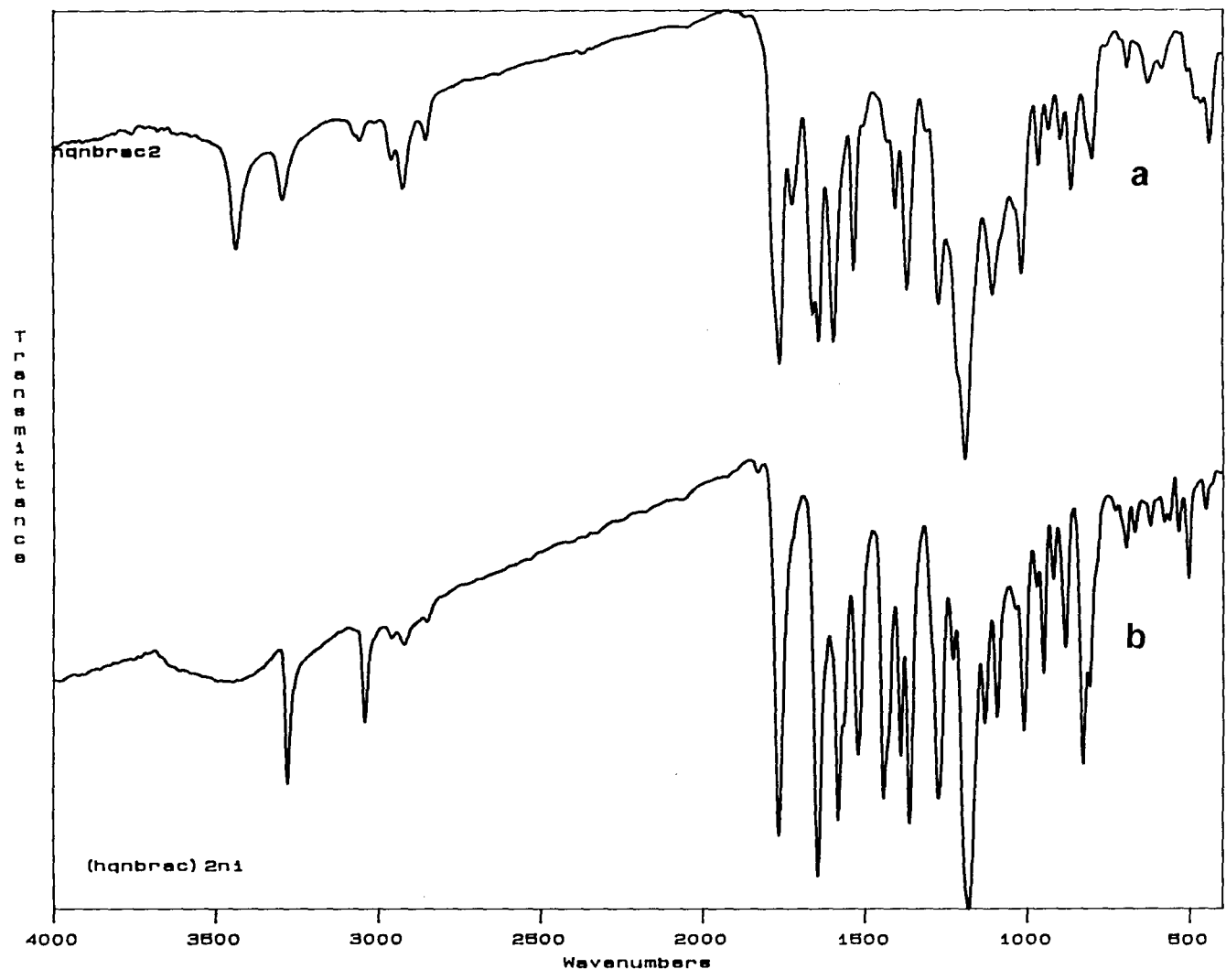


Figura 9 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (III) e b) (V).

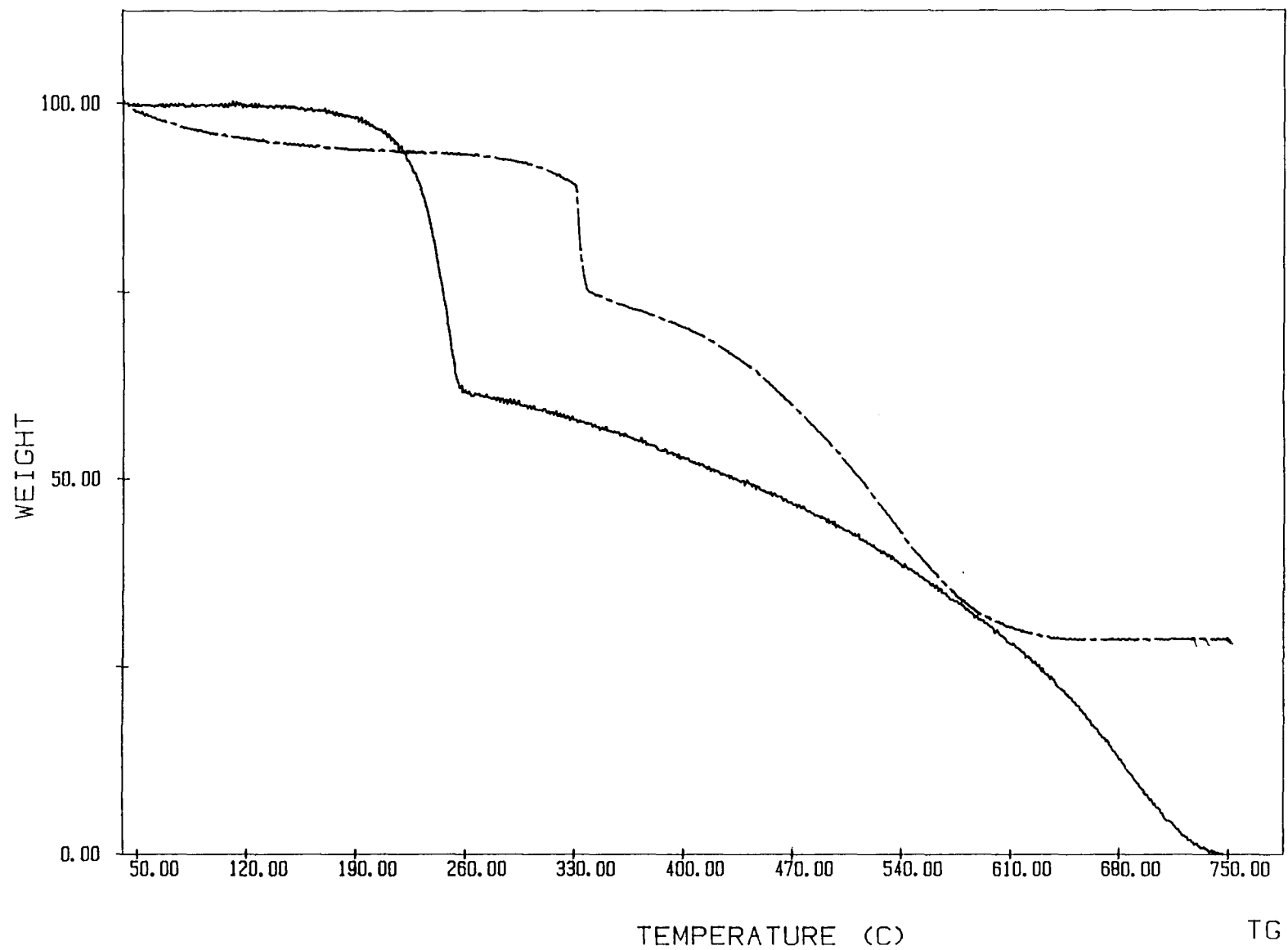


Figura 10 - Curva termogravimétrica do composto (VI) (---) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C, ao ar sintético e seco.

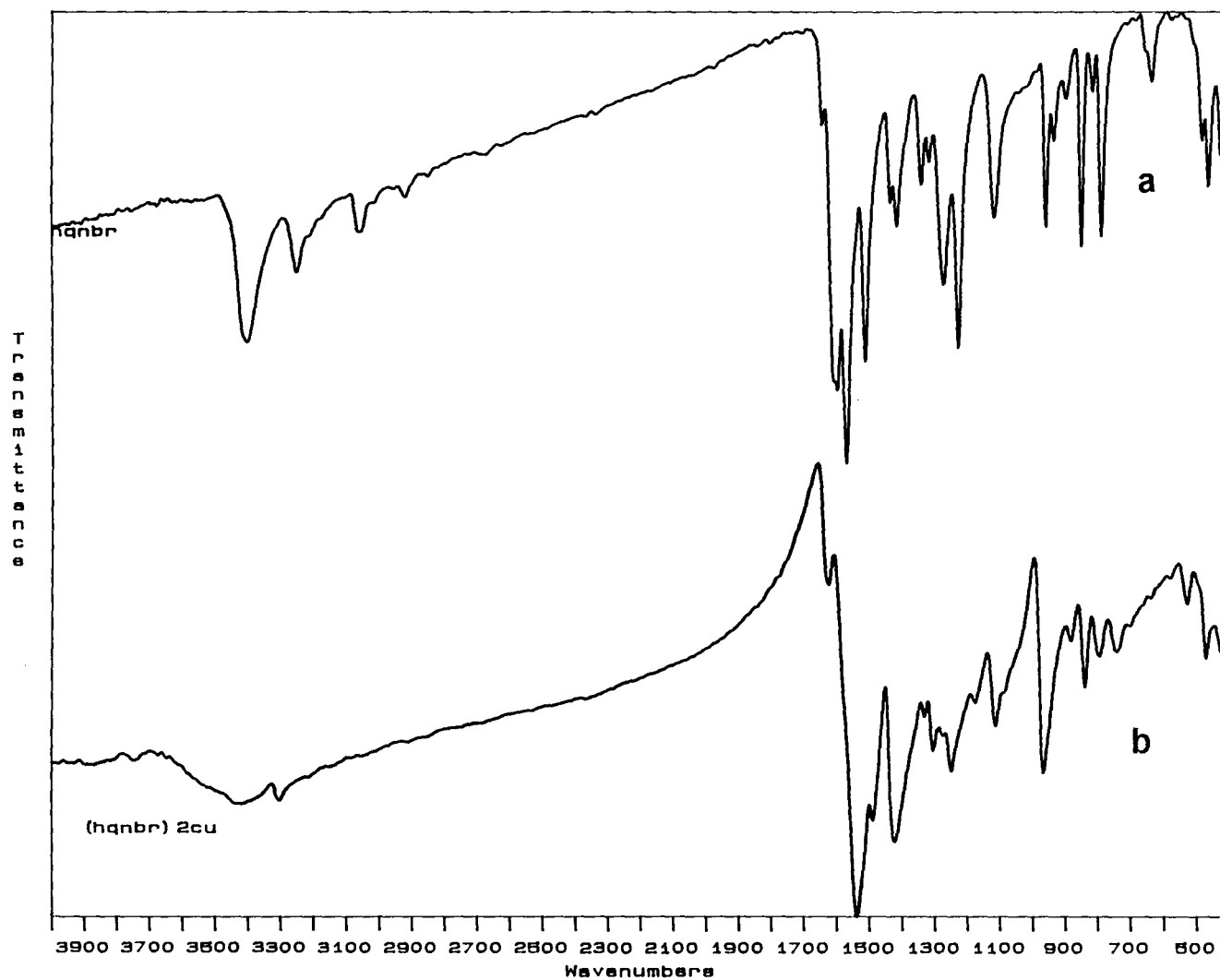


Figura 11 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (VI).

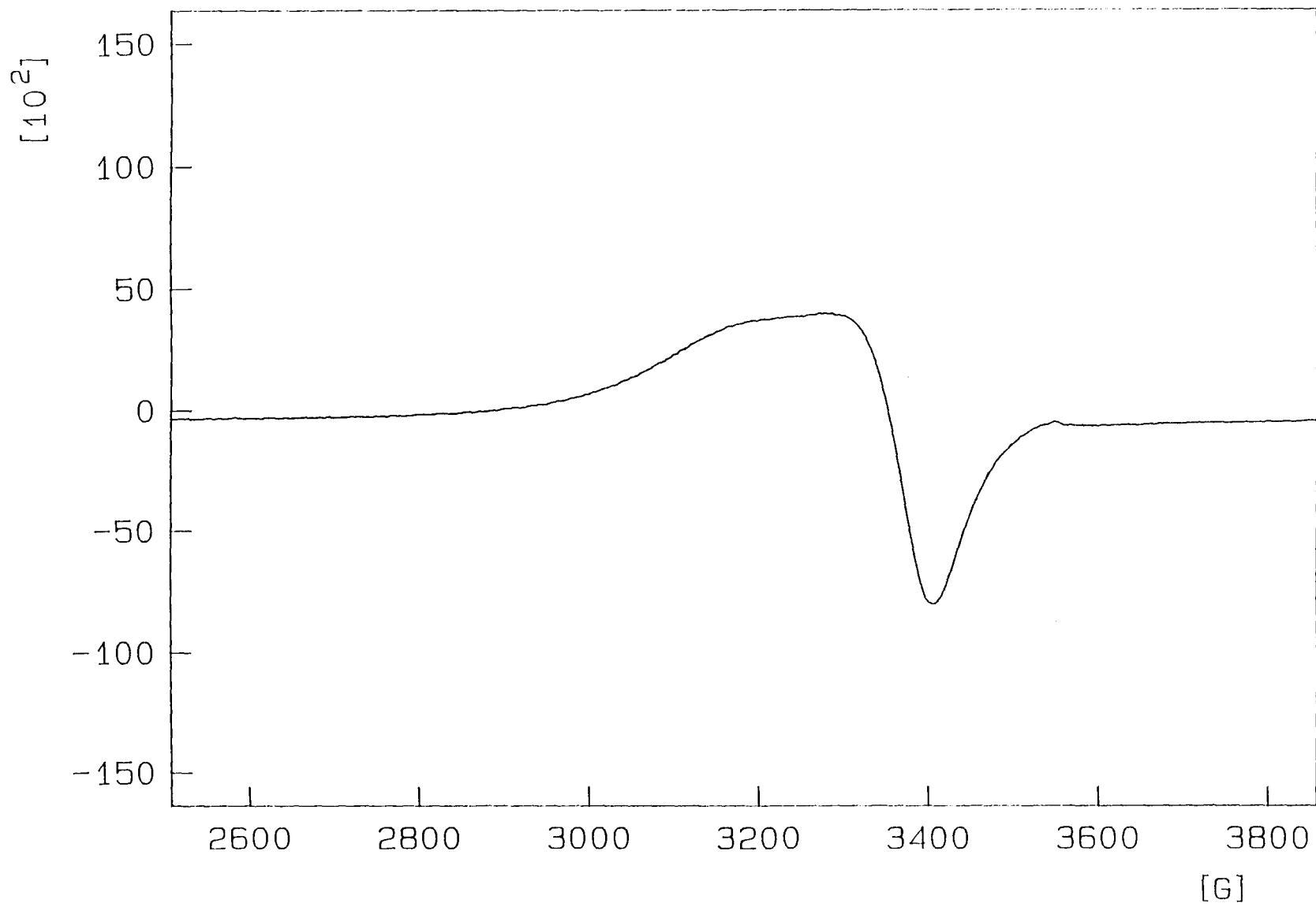


Figura 12 - Espectro de ressonância paramagnética nuclear de elétron do composto (VI).

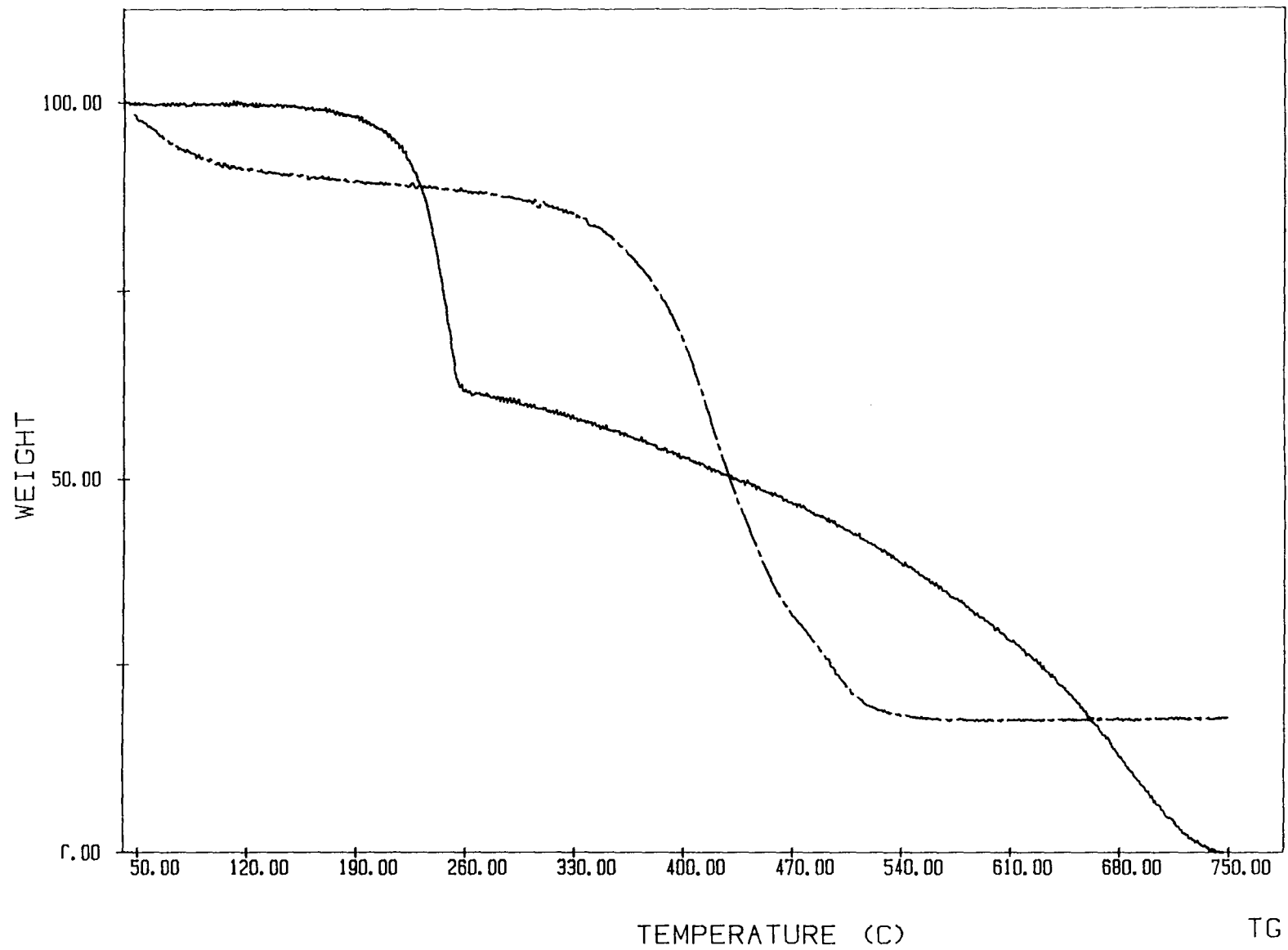


Figura 13 - Curva termogravimétrica do composto (VII) (---) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C, ao ar sintético e seco.

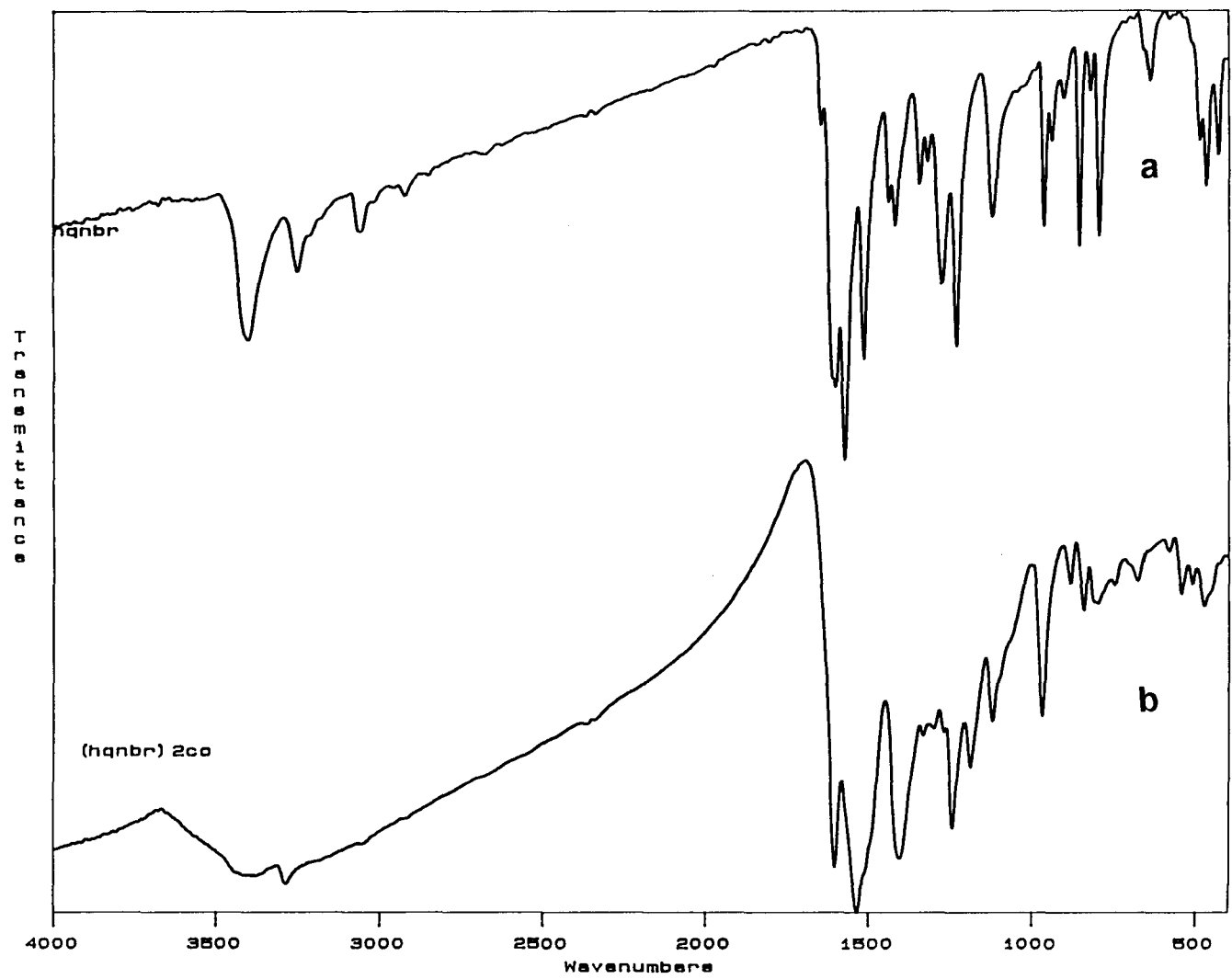


Figura 14 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (VII).

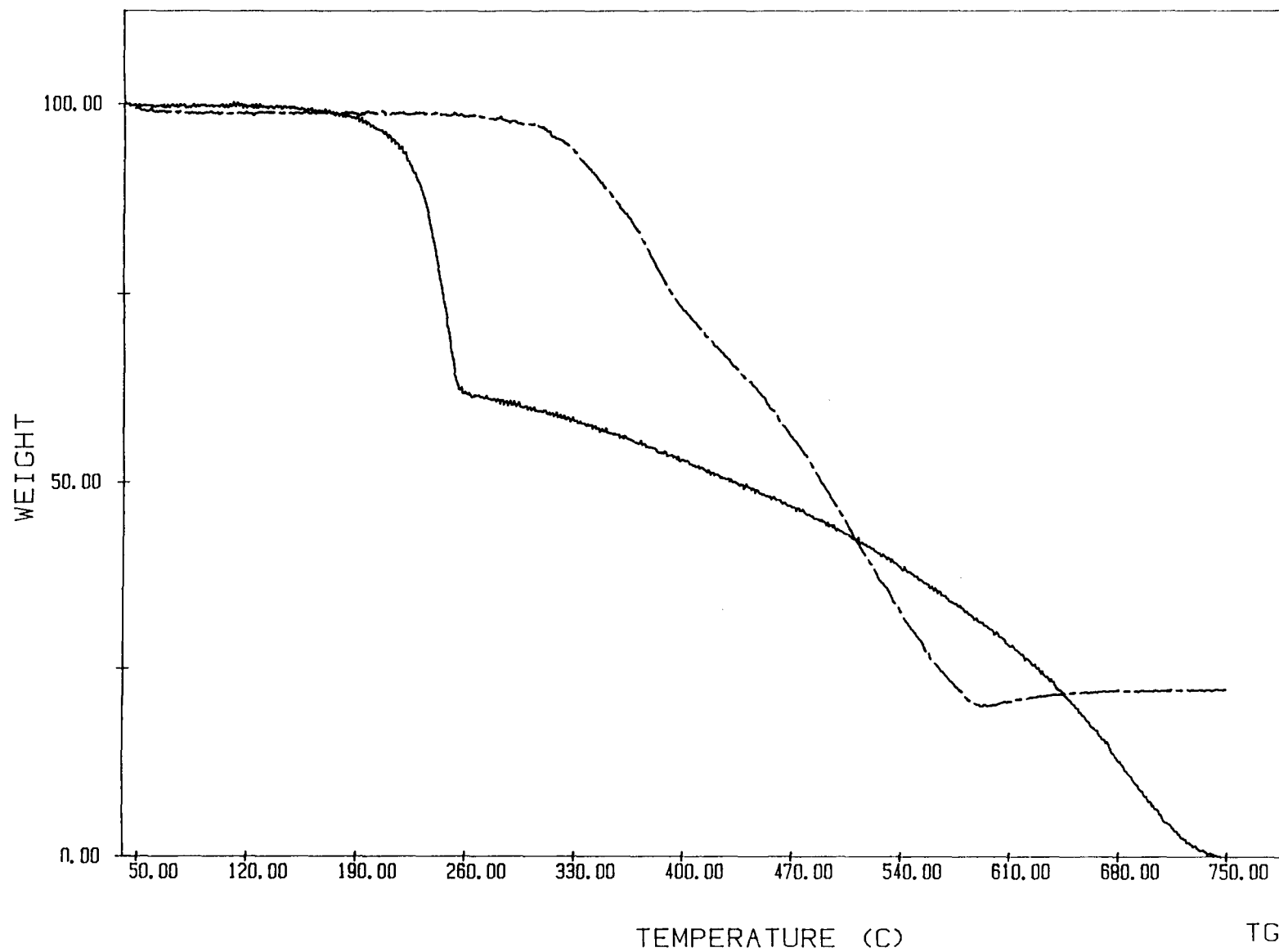


Figura 15 - Curva termogravimétrica do composto (VIII) (---) e do composto (II) (—), de 50 - 750°C, ao ar sintético e seco.

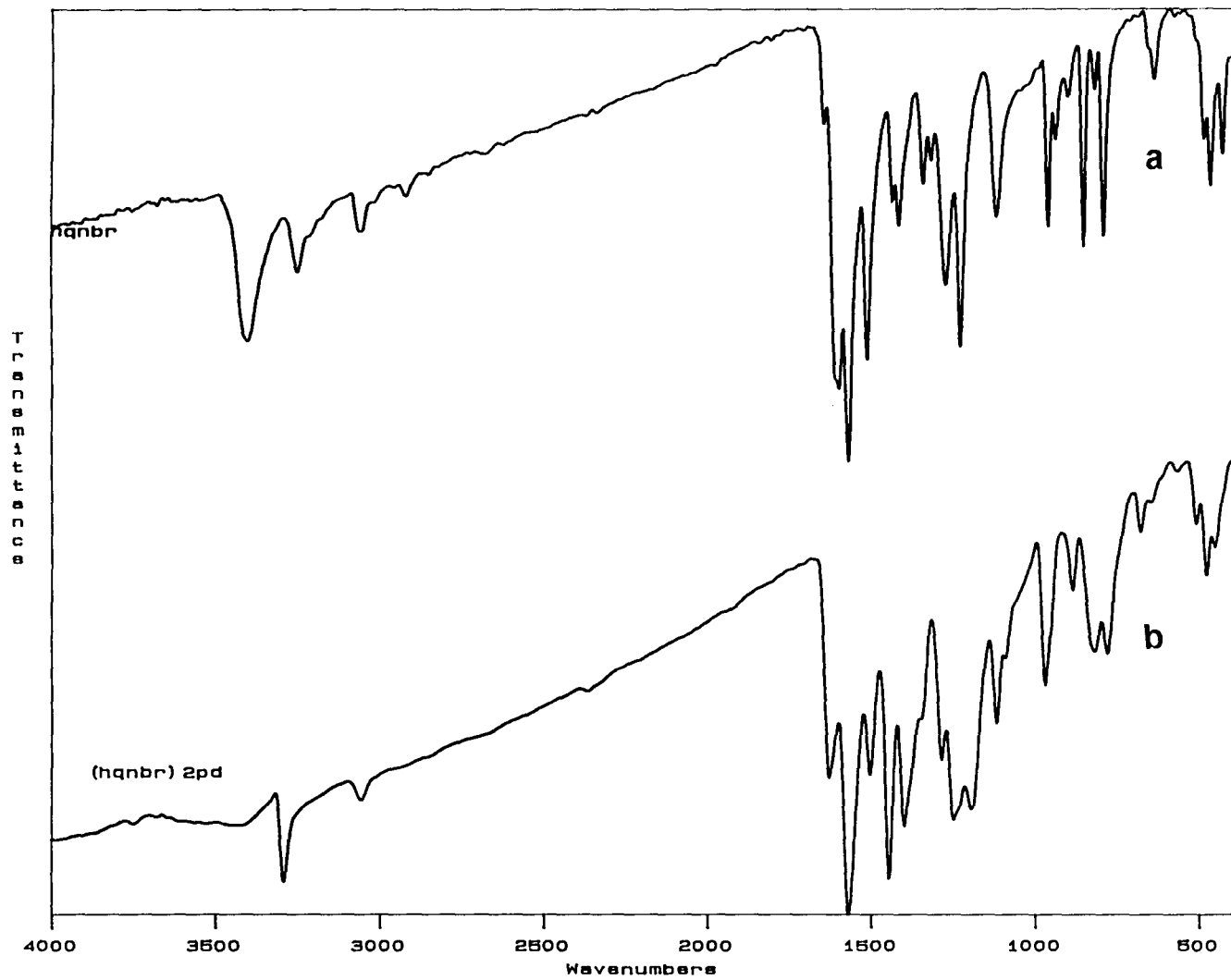


Figura 16 - Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, dos compostos: a) (II) e b) (VIII).

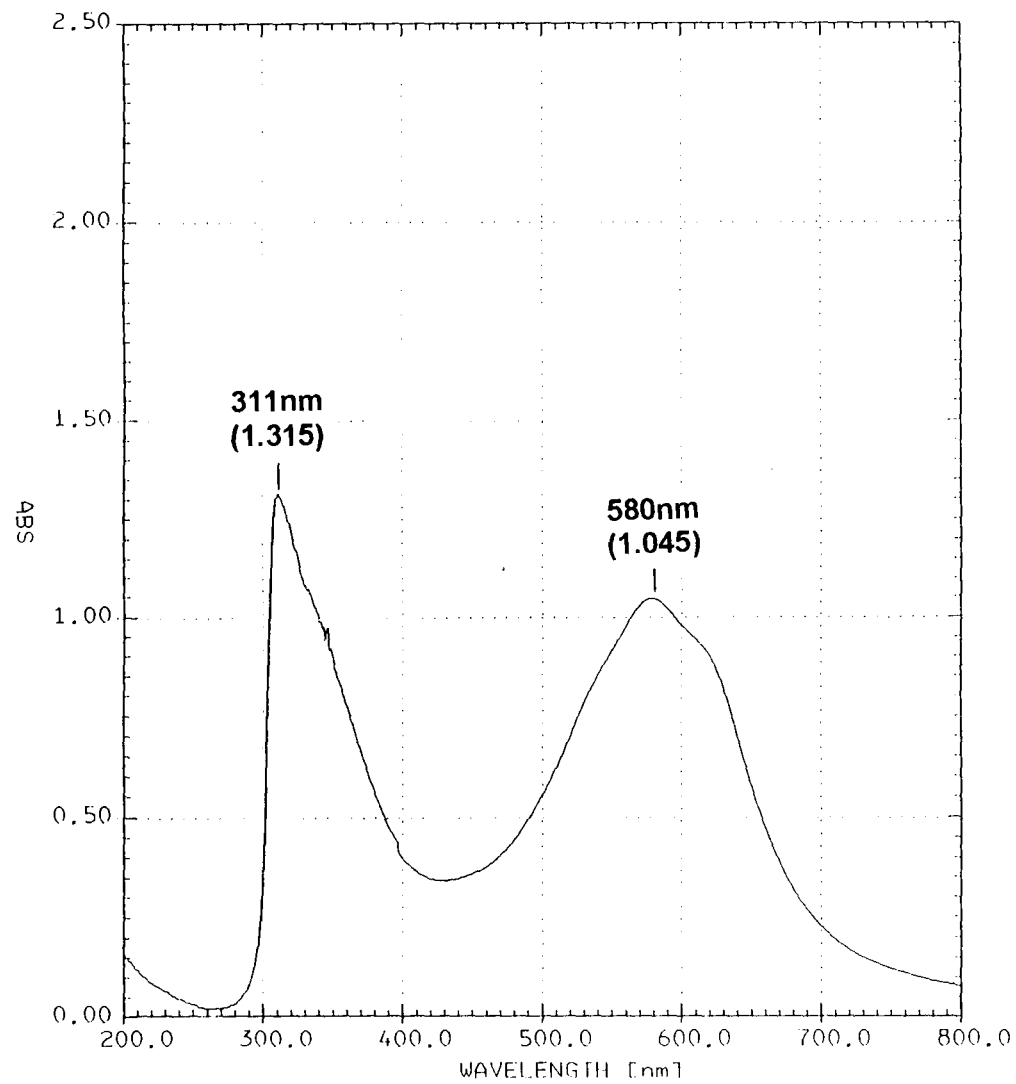


Figura 17 - Espectro de ultravioleta de uma solução de concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do composto (VIII) em piridina.