



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

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

Viner Sousa Lima

Orientador
Sebastião de Souza Lemos

Brasília – DF
2011

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

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

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

VINER SOUSA LIMA
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

JULHO, 2011

*Ao meu pai, o maior responsável
pelo meu interesse pela ciência.*

*Ao Prof. Sebastião, pela amizade e pelos
valiosos ensinamentos, não apenas de química,*

Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Aos professores: Dr. José A. Dias, Dra. Viviane A. Falcomer, Júlio L. de Macedo, pelas contribuições como membros da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Robert A. Burrow e à Prof^a. Claudia C. Gatto pela determinação das estruturas cristalinas/moleculares apresentadas nesse trabalho.

Ao colega e amigo Sérgio M. Soares, pela imensa contribuição dada para esse trabalho e pelas boas conversas e risadas.

Aos colegas de laboratório Ernani V. Sousa Jr. e Carla C. V. Medeiros pelo trabalho e descontração juntos.

Aos meus familiares, pelo incentivo, em especial à minha mãe, pelas boas conversas e lições de vida.

À minha companheira, amiga, colega, incentivadora, guia e inspiradora Giselle S. Medeiros, por tudo.

A todos os meus amigos, próximos ou distantes, por tornar todo o trabalho mais gratificante e prazeroso.

A todos os funcionários do IQ, que de alguma forma tornaram esse trabalho possível.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio.

RESUMO

Neste trabalho retratamos a síntese e caracterização de complexos de Cd^{II} e Hg^{II} com bases de Schiff derivadas da condensação de quatro aminoácidos (β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico) com dois aldeídos (2-hidroxinaftaldeído e 5-bromo-salicilaldeído). Das oito bases de Schiff possíveis com esses aminoácidos e aldeídos, apenas aquelas derivadas do ácido γ -aminobutírico não foram isoladas. Para a síntese dos complexos de Cd^{II} com as bases de Schiff derivadas de aminoácidos, foi utilizado como precursor metálico o acetato de cádmio(II) e duas estratégias foram adotadas: i) reação com as bases isoladas; e ii) reação multicomponente, onde são colocados no mesmo meio reacional o aminoácido, o aldeído e o precursor do metal. Para a síntese dos complexos de Hg^{II} foram utilizados como precursores metálicos o acetato de mercúrio(II) ou o acetato de fenil-mercúrio(II), e foram adotadas as mesmas estratégias de síntese adotadas para os complexos de Cd^{II} , sendo que no caso do acetato de fenil-mercúrio(II) foi feita também uma reação com um sal de potássio da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromo-salicilaldeído. Os complexos obtidos neste trabalho apresentam-se na proporção 1:1 (metal:base de Schiff), com a base dianiônica para aqueles obtidos a partir do acetato de cádmio(II) e acetato de mercúrio(II), e monoaniônica para aqueles obtidos a partir do acetato de fenil-mercúrio(II). A estrutura cristalina/molecular de dois complexos de bases de Schiff com fenil-mercúrio(II) foi determinada por difração de raios X em monocristal, revelando complexos onde o átomo de mercúrio está bi-coordenado, com um átomo de carbono da fenila e um átomo de oxigênio do carboxilato da base; a geometria é linear levemente distorcida em torno do átomo de mercúrio em ambos os casos. Os complexos e as bases de Schiff sintetizados neste foram caracterizados por ponto de fusão, espectrometria de absorção no infravermelho (IV) e espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{113}Cd e ^{199}Hg .

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of Cd^{II} and Hg^{II} complexes with Schiff bases derived from the condensation of four amino acids (β -alanine, β -phenylalanine, β -aminobutyric acid and γ -aminobutyric acid) with two aldehydes (2-hydroxynaphthaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde). From the eight possible Schiff bases with the amino acids and aldehydes cited above, only those derived from γ -aminobutyric acid were not isolated. For the synthesis of Cd^{II} complexes with amino acid derived Schiff bases, it was used as metal precursor the cadmium(II) acetate, and two strategies were carried out: i) direct reaction with the previously isolated bases and ii) multi-component reaction, where the amino acid, the aldehyde and the metal precursor are put together in the reactional system. For the synthesis of Hg^{II} complexes, mercury(II) acetate and phenyl-mercuric(II) acetate were used as metal precursors, and the strategies (i) and (ii) were also adopted. In addition, in the case of phenyl-mercuric(II) acetate, it was made a reaction with a potassium salt of the Schiff base derived from the condensation of β -alanine with 5-bromosalicylaldehyde. The complexes obtained in this work show a proportion of 1:1 (metal: Schiff base), with a dianionic base for those from cadmium(II) acetate and mercury(II) acetate, while monoanionic for those from phenyl-mercuric(II) acetate. The crystal/molecular structure of two phenyl-mercuric(II) complexes was determined by X-ray diffraction, revealing that the mercury atom is bi-coordinated, with a carbon atom from the phenyl and a oxygen atom from the Schiff base carboxylate; with a slightly distorted linear geometry around the mercury atom in both cases. The complexes and Schiff bases synthesized in this work were characterized by melting point, Fourier transformation infrared spectrometry (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR) of ¹H, ¹³C, ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aminoácidos como agentes complexantes.....	1
1.1.1. Complexos de cádmio(II) e mercúrio(II) com aminoácidos.....	1
1.2. Bases de Schiff derivadas de aminoácidos.....	3
1.3. Compostos de coordenação do grupo 12.....	5
1.4. Ressonância magnética nuclear de ^{113}Cd	7
1.5. Ressonância magnética nuclear de ^{199}Hg	10
1.6. Complexos de Cd^{II} e Hg^{II} com bases de Schiff.....	11
2. OBJETIVOS.....	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
3.1. Síntese das bases de Schiff.....	15
3.2. Síntese dos complexos de Cd^{II} e Hg^{II}	17
3.3. Determinação de estruturas cristalinas/moleculares por meio de difração de raios X em monocristal.....	18
3.3.1. Estrutura do sal de potássio da base balabrsalH ₂	18
3.3.2. Estrutura do complexo $[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bala2hnH})]$	20
3.3.3. Estrutura do complexo $[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{balabrsalH})]$	22
3.4. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (I.V.).....	24
3.4.1. Bases de Schiff.....	24
3.4.2. Complexos.....	25
3.4.2.1. Complexos preparados a partir do acetato de cádmio(II).....	25
3.4.2.2. Complexos preparados a partir do acetato de mercúrio(II).....	26
3.4.2.3. Complexos preparados a partir do acetato de fenil-mercúrio(II).....	27
3.5. Espectrometria de ressonância magnética multinuclear (RMN).....	28

3.5.1. RMN das bases de Schiff.....	28
3.5.2. RMN dos complexos.....	30
3.5.2.1. [Hg(Ph)(bala2hnH)]	30
3.5.2.2. [Hg(Ph)(baba2hnH)]	31
3.5.2.3. Hg(Ph)(bphala2hnH)	32
3.5.2.4. Hg(Ph)(gaba2hnH)	33
3.5.2.5. Hg(bala2hn).....	35
3.5.2.6. Hg(Ph)(baba2hnH ₂).....	36
3.5.2.7. Cd(balabrsal)	36
4. CONCLUSÃO.....	38
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
5.1. Geral.....	40
5.2. Equipamentos e métodos.....	40
5.2.1. Ponto de fusão.....	40
5.2.2. Espectrometria de absorção no infravermelho.....	41
5.2.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear.....	41
5.2.4. Difração de raios X.....	42
5.3. Preparação das bases de Schiff.....	42
5.3.1. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β-alanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bala2hnH ₂).....	42
5.3.2. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β-fenilalanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bphala2hnH ₂).....	43
5.3.3. Preparação da base de Schiff derivada da condensação do ácido γ-aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído (baba2hnH ₂).....	43

5.3.4. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromosalicilaldeído (balabrsalH ₂).....	44
5.3.5. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 5-bromosalicilaldeído (bphalabrsalH ₂).....	44
5.3.6. Preparação da base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído (bababrsalH ₂).....	45
5.3.7. Preparação do sal de potássio da base balabrsalH ₂	45
5.4. Preparação dos complexos de cádmio.....	46
5.4.1. Metodologia (a).....	46
5.4.1.1. Preparação do complexo de cádmio com a balabrsalH ₂	46
5.4.1.2. Preparação do complexo de cádmio com a bababrsalH ₂	46
5.4.1.3. Preparação do complexo de cádmio com a bphalabrsalH ₂	47
5.4.2. Metodologia (b)	47
5.4.2.1. Preparação do complexo de cádmio com a balabrsalH ₂	47
5.4.2.2. Preparação do complexo de cádmio com a bababrsalH ₂	47
5.4.2.3. Preparação do complexo de cádmio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído.....	48
5.4.2.4. Preparação do complexo de cádmio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído.....	48
5.5. Preparação dos complexos de fenil-mercúrio(II).....	49
5.5.1. Metodologia (a).....	49
5.5.1.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a bala2hnH ₂	49
5.5.1.2. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a baba2hnH ₂	49
5.5.1.3. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a balabrsalH ₂	50
5.5.1.4 Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a bphalabrsalH ₂	50
5.5.2. Metodologia (b).....	51

5.5.2.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio(II) com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído.....	51
5.5.2.2. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído.....	51
5.5.3. Metodologia (c).....	52
5.5.3.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a balabrsalH ₂	52
5.6. Preparação dos complexos de mercúrio.....	52
5.6.1. Metodologia (a).....	52
5.6.1.1. Preparação do complexo de mercúrio com a bala2hnH ₂	52
5.6.1.2. Preparação do complexo de mercúrio com a balabrsalH ₂	53
5.6.1.3. Preparação do complexo de mercúrio com a bphalabrsalH ₂	53
5.6.1.4. Preparação do complexo de mercúrio com a bababrsalH ₂	54
5.6.2. Metodologia (b).....	54
5.6.2.1. Preparação do complexo de mercúrio com a bala2hnH ₂	54
5.6.2.2. Preparação do complexo de mercúrio com a balabrsalH ₂	54
5.6.2.3. Preparação do complexo de mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído.....	54
5.6.2.4. Preparação do complexo de mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído.....	55
6. REFERÊNCIAS.....	56
ANEXOS.....	58
Anexo 1. Espectros de absorção na região do infravermelho.....	58
Anexo 1a. Espectro da base bala2hnH ₂	58
Anexo 1b. Espectro da base bphalabrsalH ₂	59
Anexo 1c. Espectro do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)].....	60

Anexo 1d. Espectro do composto Hg(bababrsal).....	61
Anexo 1e. Espectro do composto Cd(bababrsal).....	62
Anexo 2. Espectros de ressonância magnética nuclear das bases de Schiff.....	63
Anexo 2a. Espectro de RMN de ^1H da base de Schiff bala2hnH ₂	63
Anexo 2b. Espectro de RMN de ^1H da base de Schiff balabrsalH ₂	63
Anexo 2c. Espectro de RMN de ^{13}C da base de Schiff baba2hnH ₂	64
Anexo 2d. Espectro de RMN de ^{13}C da base de Schiff bababrsalH ₂	64
Anexo 3. Espectros de ressonância magnética multinuclear dos complexos.....	65
Anexo 3a. Espectro de RMN de ^1H do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]. (Os sinais em δ 2,08 e 1,93 são sinais residuais do precursor metálico).....	65
Anexo 3b. Espectro de RMN de ^1H do composto Hg(bala2hn)	65
Anexo 3c. Espectro de RMN de ^{13}C do composto Cd(balabrsal).....	66
Anexo 3d. Espectro de RMN de ^{13}C do composto Hg(Ph)(gaba2hn).....	66
Anexo 3e. Espectro de RMN de ^{199}Hg do complexo [Hg(Ph)(balabrsal)].....	67
Anexo 3f. Espectro de RMN de ^{199}Hg do composto Hg(Ph)(gaba2hnH).....	67
Anexo 3g. Espectro de RMN de ^{113}Cd do composto Cd(balabrsal).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

δ	Deslocamento químico em ppm
ν	Vibração de estiramento
1	Cd(balabrsal)
2	Cd(bphalabrsal)
3	Cd(bababrsal)
4	Cd(gaba2hn)
5	Cd(gababrsal)
6	Hg(bala2hn)
7	Hg(balabrsal)
8	Hg(bphalabrsal)
9	Hg(bababrsal)
10	Hg(gaba2hn)
11	Hg(gababrsal)
12	[Hg(Ph)(bala2hnH)]
13	Hg(Ph)(baba2hnH)
14	[Hg(Ph)(balabrsalH)]
15	Hg(Ph)(bphalabrsalH)
16	Hg(Ph)(gaba2hnH)
baba2hnH ₂	Base de Schiff derivada do ácido β -aminobutírico e 2-hidroxinaftaldeído
bababrsalH ₂	Base de Schiff derivada do β -aminobutírico e 5-bromosalicilaldeído
bala2hnH ₂	Base de Schiff derivada da β -alanina e 2-hidroxinaftaldeído
balabrsalH ₂	Base de Schiff derivada da β -alanina e 5-bromosalicilaldeído
bphala2hnH ₂	Base de Schiff derivada da β -fenilalanina e 2-hidroxinaftaldeído
bphalabrsalH ₂	Base de Schiff derivada da β -fenilalanina e 5-bromosalicilaldeído
BS	Base de Schiff
dd	Dupleto de dupleto

DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
GABA	Ácido γ -aminobutírico
IV	Infravermelho
m	Multiplete
P.F.	Ponto de fusão
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Singleto
SOD	Superóxido dismutase
t	Triplete
TMS	Tetrametil silano

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados de atividade antimicrobial para a base de Schiff bs4pbhis e seus complexos metálicos, sintetizados por Arish et al.....	05
Tabela 2	Propriedades dos núcleos ^{111}Cd e ^{113}Cd	08
Tabela 3	Deslocamentos na RMN de ^{113}Cd para alguns compostos de cádmio.....	09
Tabela 4	Propriedades dos núcleos ^{199}Hg e ^{201}Hg	10
Tabela 5	Deslocamentos de ^{199}Hg de compostos contendo tiolatos.....	11
Tabela 6	Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o sal de potássio da base balabrsalH ₂	19
Tabela 7	Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura molecular/cristalina do sal de potássio da base balabrsalH ₂	20
Tabela 8	Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)]......	22
Tabela 9	Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura molecular/cristalina do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)]......	22
Tabela 10	Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]......	23
Tabela 11	Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura cristalina/molecular do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]......	24
Tabela 12	Bandas selecionadas dos espectros de I.V. das bases de Schiff.....	24
Tabela 13	Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de cádmio(II) e suas BS livres.....	25
Tabela 14	Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de mercúrio(II) e suas BS livres.....	27
Tabela 15	Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de fenil-mercúrio(II) e suas BS livres.....	28
Tabela 16	Sinais selecionados de RMN de ^1H das bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho.....	29
Tabela 17	Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] e seus materiais de partida.....	30

Tabela 18	Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] e seus materiais de partida.....	32
Tabela 19	Dados de RMN de ^1H e ^{13}C do complexo Hg(Ph)(bphalabrsalH) e da base bphalabrsalH ₂	33
Tabela 20	Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo Hg(Ph)(gaba2hnH).....	34
Tabela 21	Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo Hg(bala2hn) e seus materiais de partida.....	35
Tabela 22	Dados de RMN para o complexo Cd(balabrsal) e seus materiais de partida.....	37

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Esquema 1	Representação da formação de uma base de Schiff genérica.....	03
Esquema 2	Esquema ilustrativo da preparação das bases de Schiff...15	
Esquema 3	Mecanismo de formação das bases de Schiff.....	16
Figura 01	Estrutura cristalina/molecular do complexo $[CdCl_2(Hgaba)]$, produzido por Kuriyama.....	03
Figura 2	Estrutura molecular do complexo polimérico $[Ni_2(napgly)_2(MeOH)_2]_n$, de Bian et al.....	04
Figura 3	Estrutura molecular do complexo $[Ni(napphe)(H_2O)_2(MeOH)] \cdot H_2O$, de Bian et al.....	04
Figura 4	Representação da cela unitária do composto $Hg(SCH_3)_2$	07
Figura 5	Representação da estrutura molecular/cristalina do complexo de zinco(II) com a base de Schiff derivada da condensação do pirrol-2-aldeído com a cisteamina.....	12
Figura 6	Representação da estrutura molecular/cristalina do complexo de mercúrio(II) com a base de Schiff derivada da condensação do pirrol-2-aldeído com a cisteamina.....	12
Figura 7	Representação da estrutura molecular do complexo dinuclear de cádmio com tiocianato e a base de Schiff derivada da condensação do 3-metoxisalicilaldeído com a 2-piridinilmetanoamina.....	13
Figura 8	Forma de coordenação observada (Tipo 1) e proposta (Tipo 2) para os compostos obtidos nesse trabalho.....	18
Figura 9	Representação ORTEP da estrutura cristalina/molecular do sal de potássio da base balabrsalH ₂	19
Figura 10	Estrutura molecular do complexo $[Hg(Ph)(bala2hnH)]$	20
Figura 11	Arranjo supramolecular da estrutura do complexo $[Hg(Ph)(bala2hnH)]$	21
Figura 12	Estrutura cristalina/molecular do complexo $[Hg(Ph)(balabrsalH)]$	23
Figura 13	Estrutura proposta para o complexo $[Hg(Ph)(gaba2hnH)]$	34

Figura 14	Estrutura proposta para o complexo [Hg(bala ₂ hn)].....	36
Figura 15	Estrutura proposta para o complexo [Cd(balabrsal)].....	37

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aminoácidos como agentes complexantes

Aminoácidos de ocorrência natural, constituintes das nossas proteínas, os α -aminoácidos, são conhecidos por formar quelatos estáveis de cinco membros com diversos íons metálicos através do nitrogênio amínico e do carboxilato. Além dessas ligações mais comuns, muitos aminoácidos apresentam ainda outras interações com os metais em complexos por meio de átomos doadores presentes no grupo R dos aminoácidos, como, por exemplo, o grupo imidazol da histidina, o anel fenólico na tirosina ou o grupo tiol da cisteína.¹

A importância dos complexos metálicos com aminoácidos em sistemas biológicos já é conhecida há algum tempo e em alguns casos já com mecanismos de atuação extensamente estudados, não só na forma de enzimas produzidas pelo próprio organismo, como, por exemplo, a superóxido dismutase (SOD), uma classe de enzimas antioxidantes presente em praticamente todos os tipos de célula expostas ao oxigênio; como também na forma de fármacos, como no caso do complexo $[\text{Cu}(\text{His})_2]$, utilizado no tratamento da doença de Menkes.²

O estudo de complexos metálicos com aminoácidos é de grande importância na produção e estudo de alguns fármacos, como dito acima, e também na produção de compostos biomiméticos, que possibilitem o estudo, caracterização e compreensão da atividade *in vivo* das metaloenzimas.^{1,2} O foco desse estudo não está apenas nos α -aminoácidos, mas também nos β , γ e outros aminoácidos, já que estes também estão presentes em sistemas biológicos, como a β -alanina, presente na vitamina B₅, na coenzima A; e o ácido γ -aminobutírico (GABA), um importante neurotransmissor.

1.1.1. Complexos de cádmio(II) e mercúrio(II) com aminoácidos

O cádmio(II) e o mercúrio(II) são conhecidos por seus efeitos tóxicos ao ambiente e a organismos vivos e, assim sendo, compostos que permitam a

imobilização desses metais e drogas quelantes para cádmio e mercúrio têm sido estudadas. Várias classes de agentes complexantes orgânicos têm sido propostas para esse fim, como o 2,3-dimercaptopropanol, proposto por May et al.,³ ou o ácido 2,3-dimercaptosuccinico, proposto por Jones et al.⁴

Apesar dos conhecidos efeitos tóxicos comentados acima, os mecanismos de atuação no organismo do cádmio e do mercúrio ainda não são completamente claros. Nesse sentido, a síntese de compostos que simulem o ambiente biológico, mas sejam fáceis de caracterizar, é essencial para o entendimento desses mecanismos.⁵

Existe ainda uma série de cátions, como Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cu^+ e Mg^{2+} que são comumente encontrados em organismos vivos, atuando como promotores estruturais ou em atividade enzimática, cujo estudo, apesar de essencial para entender o papel dos metais nos processos biológicos, é, muitas vezes, dificultado devido ausência de propriedades eletrônicas e magnéticas adequadas. Assim sendo, uma solução encontrada para o estudo desses metais é utilizar um metal sonda, com características favoráveis à caracterização em ambientes semelhantes àquele dos metais originais *in vivo*. O cádmio(II) tem sido utilizado como sonda para estudo de alguns metais essenciais, como zinco; principalmente por suas características favoráveis à espectrometria de RMN.⁶

Tendo em vista os fatores descritos acima, uma classe importante de agentes complexantes para cádmio(II) e mercúrio(II) em estudo atualmente são os aminoácidos e seus derivados. Existem complexos de aminoácidos desses metais já descritos como fármacos, compostos biomiméticos e sondas espectroscópicas.

Kuriyama et al. prepararam e caracterizaram quatro complexos de cádmio, com a β -alanina, o ácido γ -aminobutírico, o ácido 6-aminoexanóico e o ácido azetidino-3-carboxílico, estudando os aminoácidos como possíveis agentes para desintoxicação. A Figura 1 mostra a estrutura do complexo obtido da complexação do ácido γ -aminobutírico com o cloreto de cádmio(II), uma cadeia polimérica unidimensional, com íons cloreto e o grupo carboxilato do aminoácido em ponte. Cada átomo de cádmio está ligado a quatro átomos de cloro que estão no plano equatorial, além de dois átomos de oxigênio

provenientes de carboxilatos diferentes, levando a uma geometria octaédrica distorcida em torno do átomo de cádmio.⁷

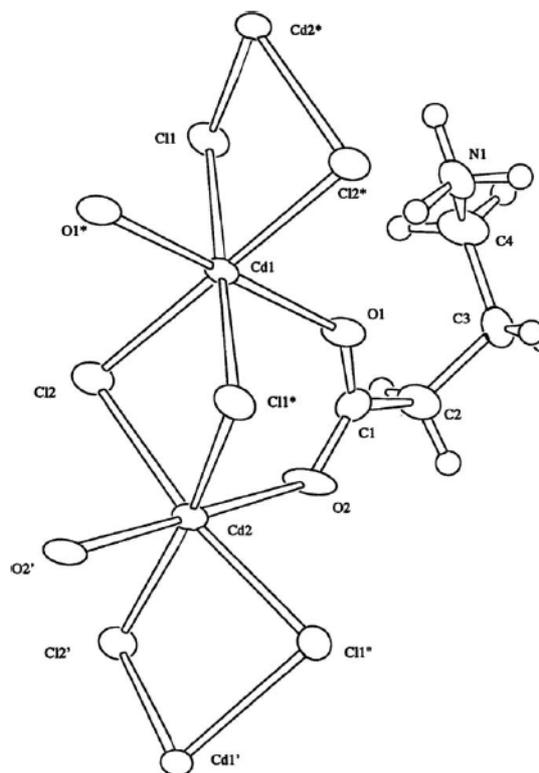
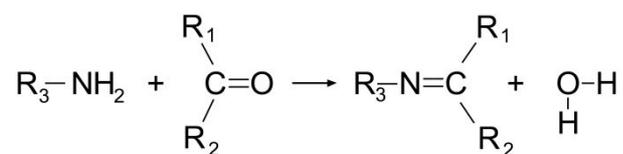


Figura 1. Estrutura cristalina/molecular do complexo [CdCl₂(Hgaba)], produzido por Kuriyama.⁷

1.2. Bases de Schiff derivadas de aminoácidos

Uma classe de agentes complexantes que tem recebido bastante atenção é a das bases de Schiff derivadas de aminoácidos. Bases de Schiff são compostos que contêm um grupo funcional com uma ligação dupla carbono-nitrogênio, estando o nitrogênio ligado a uma arila ou alquila, grupo conhecido como azometina (IUPAC); são preparadas, normalmente, por meio da condensação de uma amina primária com um aldeído ou cetona, como indicado no Esquema 1.



Esquema 1. Representação da formação de uma base de Schiff genérica

Bases de Schiff (BS) derivadas de aminoácidos são ativas contra uma grande quantidade de organismos (bactérias e fungos, principalmente),⁸ tendo papel importante em descarboxilação, transaminação e oxidação de hidrocarbonetos.^{9,10,11,12,13} Estudos também têm sido dispensados às BS derivadas de aminoácidos devido a sua eficiência como biomiméticos, já que podem simular melhor a estrutura quaternária e enovelamento de proteínas do que aminoácidos isolados.¹⁴

Bian et al. reportaram duas estruturas cristalinas de complexos de níquel com BS derivadas da condensação do 2-hidroxi-1-naftaldeído com a glicina e com a L-fenilalanina, mostradas aqui nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Em ambos os casos a base de Schiff atua como ligante, dianiônico, tridentado, pelo átomo de nitrogênio imínico, pelo átomo de oxigênio do carboxilato e pelo átomo de oxigênio fenólico.¹⁵

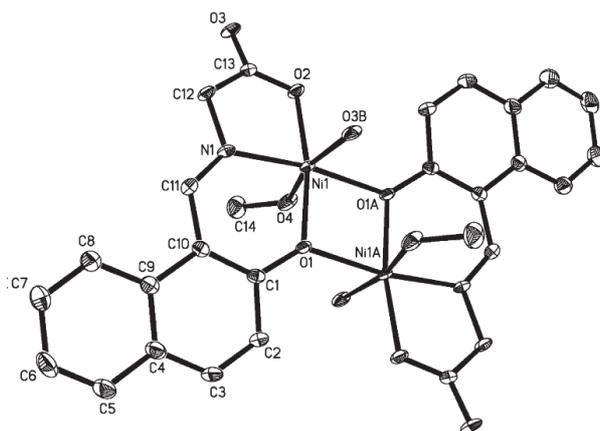


Figura 2. Estrutura molecular do complexo polimérico $[Ni_2(napgly)_2(MeOH)_2]_n$, de Bian et al.¹⁵

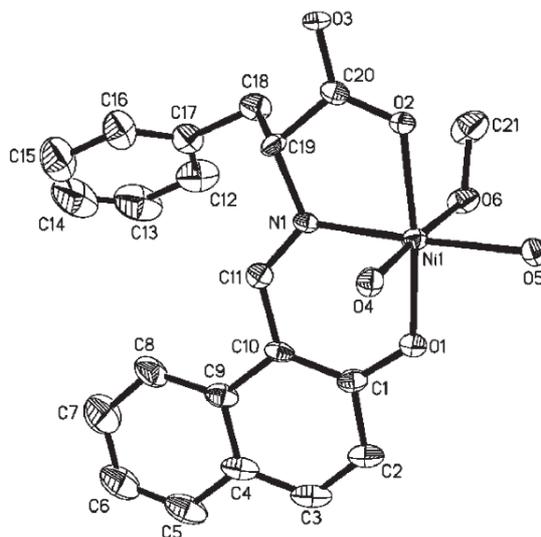


Figura 3. Estrutura molecular do complexo $[Ni(napphe)(H_2O)_2(MeOH)] \cdot H_2O$, de Bian et al.¹⁵

Arish et al. sintetizaram a base de Schiff derivada da condensação do 4-isopropilbenzaldeído com a L-histidina (bs4pbhis) e os complexos dessa BS com Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , e Zn^{II} . Além das análises de caracterização dos compostos, foram feitas medidas de atividade antimicrobial do ligante e dos compostos. Os dados relacionados na Tabela 1 indicam que existe uma grande diferença na atividade da base de Schiff isolada em relação a seus complexos metálicos.¹⁶

Tabela 1. Dados de atividade antimicrobial para a base de Schiff bs4pbhis e seus complexos metálicos, sintetizados por Arish et al.¹⁶

Composto	Espécies de bactérias				Espécies de fungos		
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>A. niger</i>	<i>A. flavus</i>	<i>C. albicans</i>
BS	+	-	-	+	+	-	+
[CoBS(H ₂ O)]Cl	+++	+++	+	-	++	-	+
[NiBS(H ₂ O)]Cl	-	-	+	+	-	++	-
[CuBS(H ₂ O)]Cl	+++	+	++	+++	+	+++	++
[ZnBS(H ₂ O)]Cl	-	++	++	-	+	++	-
Amicacina	+++	+++	+++	+++			
Ciprofloxacina	+++	+++	+++	+++			
Ofloxacina	+++	+++	+++	+++			
Nistatina					+++	+++	+++

Valores de inibição: + indica baixa atividade; ++ indica atividade moderada; +++ indica altamente ativo; e – indica inativo.

1.3. Compostos de coordenação do grupo 12

Analisando as características químicas gerais dos elementos do grupo 12, sob alguns aspectos, o zinco e o cádmio são mais semelhantes entre si, enquanto o mercúrio possui algumas diferenças. Comparando, por exemplo, os valores de eletronegatividade e potenciais de eletrodo, o zinco e o cádmio são mais eletropositivos, enquanto o mercúrio tem o potencial de redução E° (Hg^{2+}/Hg) positivo, 0.8545 V, e é, portanto, relativamente nobre.¹⁷

O grupo todo é caracterizado pela configuração d^{10} e, com exceção do íon Hg_2^{2+} , formam compostos exclusivamente na forma M^{II} . Em função da configuração eletrônica com os orbitais d preenchidos, esse grupo possui diferenças significativas dos metais de transição em geral. O zinco e o cádmio,

por exemplo, possuem similaridades com o grupo 2, com muitos compostos isomorfos e a tendência comum em formar compostos estáveis com ligantes contendo oxigênio doador. Ainda assim, zinco(II) e cádmio(II) possuem a característica comum aos elementos de transição de formar compostos estáveis não apenas com doadores de oxigênio, mas também com N, S, haletos e CN^- . O mercúrio(II), por sua vez, tem uma tendência muito maior a formar compostos preferencialmente com N e S doadores.¹⁷

Os compostos de zinco(II) são normalmente incolores, enquanto que os de cádmio(II) e mercúrio(II), em geral, são coloridos, devido a transições de transferência de carga do ligante para o metal, por efeito do maior poder polarizante no caso do Cd^{II} e do Hg^{II} . Isso é uma consequência do poder de blindagem nuclear decrescente no grupo.

Outra manifestação dessa tendência é o aumento de estabilidade das ligações σ , notadamente com alquilas e arilas, ao se descer no grupo: esse tipo de composto de Zn^{II} e Cd^{II} são instáveis à água e ao ar, enquanto os de Hg^{II} são estáveis em ambos.

Existe uma gama de possibilidades de números de coordenação e estereoquímica para os compostos de coordenação com metais desse grupo, já que a configuração d^{10} não possibilita nenhuma estabilização de campo cristalino. Zinco(II) e cádmio(II) formam comumente compostos tetra-coordenados tetraédricos, sendo que o cádmio, maior, forma compostos normalmente com geometria octaédrica distorcida ou até hepta-coordenados.¹⁷

O mercúrio, apesar de ser ainda maior, forma, normalmente, compostos bi-coordenados com geometria linear ou alguma variação dessa forma. Estudos em estado sólido indicam que frequentemente existem ligantes adicionais a distâncias maiores que o esperado para uma ligação com o íon metálico, Hg^{2+} , mas mais curtas que a soma dos respectivos raios de van der Waals. Essas ligações são chamadas de ligações secundárias e levam a um número de coordenação descrito de forma didática por Grdenić, com um número de coordenação primário, relativo ao número de ligações com comprimento menor ou igual à soma dos raios covalentes; e um número de coordenação efetivo, que envolve todas as interações metal-ligante com distância menor que a soma dos raios de van der Waals, levando a números de coordenação escritos na forma $[a + b]$. A Figura 4 representa a estrutura

bis(metanotiolato) de mercúrio(II),¹⁹ que possui um número de coordenação do tipo [2 + 3].^{17,18}

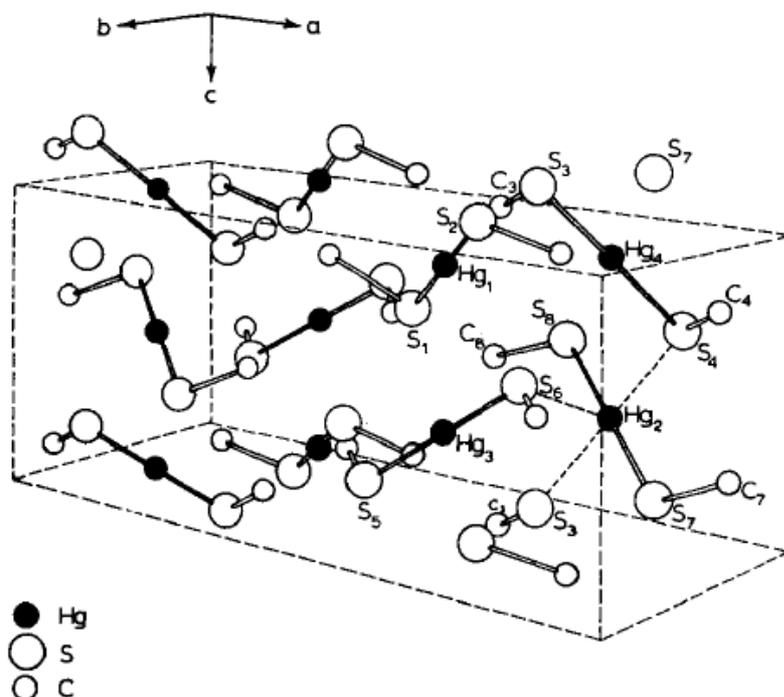


Figura 4. Representação da célula unitária do composto $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$.¹⁹

O fato de o mercúrio, apesar de ser o átomo com maior raio do grupo, preferir formar compostos bi-coordenados lineares é normalmente justificado em termos da formação de orbitais híbridos dsp, e minimização da sobreposição dos orbitais d do metal com orbitais p* dos ligantes; ou ainda em termos da maior capacidade de deformação dos orbitais d do Hg^{II} , de modo que, se dois ligantes se aproximam opostos, segundo o eixo z, a densidade eletrônica aumenta no plano xy, dificultando a aproximação de outros ligantes.¹⁷

1.4. Ressonância magnética nuclear de ^{113}Cd

Dentre as diversas técnicas empregadas na caracterização de complexos de cádmio(II), a ressonância magnética nuclear de ^{113}Cd é especialmente interessante devido à alta sensibilidade dos deslocamentos químicos em função do número de coordenação e da natureza dos átomos doadores do ligante. Essa técnica vem sendo utilizada desde a década de 70, com um crescente número de publicações a respeito, e desde então já existem estudos

que resumem as tendências do comportamento de compostos de cádmio(II) na RMN de ^{113}Cd em solução.

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos dois núcleos ativos para a RMN de cádmio, o ^{111}Cd e o ^{113}Cd . Pela pequena diferença na sensibilidade, é preferível o ^{113}Cd para a espectrometria de RMN.

Tabela 2. Propriedades dos núcleos ^{111}Cd e ^{113}Cd

Isótopo	Abundância natural (%)	Spin (I)	Momento giromagnético, γ ($10^7 \cdot \text{rad/T} \cdot \text{s}$)	Momento quadrupolar ($10^{28} \cdot \text{Q/m}^2$)	Frequência de ressonância (MHz, a 7,04T)	Sensibilidade Relativa ($^1\text{H}=1.00$)
^{111}Cd	12.75	1/2	-5.6926	0	63,558	$9.54 \cdot 10^{-3}$
^{113}Cd	12.26	1/2	-5.955	0	66,487	$1.09 \cdot 10^{-2}$

Na Tabela 3, retirada dos trabalhos de Haberkorn et al. e Cardin et al.^{20, 21} podem ser observadas algumas tendências no deslocamento químico de diferentes espécies de compostos de cádmio(II). As análises do composto $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ em diferentes solventes e concentrações deixa clara a sensibilidade da técnica a essas variações. Em baixas concentrações, é assumido haver um equilíbrio dos compostos $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ com o cátion solvatado $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, o que evidencia, em concordância com a Tabela 3, um deslocamento para região de mais alto campo de compostos de cádmio quando este está ligado com oxigênio.

Ainda na Tabela 3 fica evidenciada a tendência de deslocamento para regiões de baixo campo quando o cádmio está ligado a haletos (δ 50 a 110) e nitrogênio (δ 70 a 290). Na sequência de organometálicos apresentada fica clara a tendência de deslocamento para mais alto campo quanto maior for a cadeia. Os dois picos observados em diferentes solventes para o íon $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ indica que, em solução, os dois tipos de Cd^{II} presentes em estado sólido continuam presentes e a RMN de ^{113}Cd é sensível a esta diferença de ambientes químicos. Haberkorn sugere ainda que, baseado no deslocamento dos compostos $[\text{Cd}(\text{dpdtp})_2]_2$, $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$, e $[(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cd}(\text{exan})_3]]$, compostos quelatos aparecem, em geral, deslocados para regiões de mais baixo campo (δ 270 a 410).

Tabela 3. Deslocamentos na RMN de ^{113}Cd para alguns compostos de cádmio.^{14,15}

Composto	Solvente	Concentração (mol/L)	δ (ppm) ^a	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	H_2O	2,0	-5,8	3	
		1,0	-2,2	3	
		0,1	0,0	3	
	MeOH	1,0	-29,4	5	
		DMSO	0,5	-26,0	8
		DMF	1,0	-45,5	8
		Piridina	0,2	80,2	5
CdCl_2	D_2O	1,0	97,8		
CdBr_2	D_2O	1,0	108,6		
CdI_2	D_2O	1,0	55,1		
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	Puro		642,9		
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Puro		543,2		
$\text{Cd}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	Puro		504,3		
$\text{Cd}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	Puro		489,11		
$\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Dioxano	1,0	328,8		
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -imidazol (1:25)	H_2O , pH 5	0,5	74,2	8	
$[\text{Cd}(\text{EDTA})]^{2-}$	H_2O , pH 5	0,5	85,2	60	
$[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}](\text{ClO}_4)_4$	DMF	0,2	520; 387	105; 80	
$[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}](\text{ClO}_4)_4$	H_2O	0,065	515; 382	45; 230	
$[\text{Cd}(\text{dpdtp})_2]_2$	Tolueno	0,50	401	5	
$\text{Cd}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$	DMSO	0,08	215	45	
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cd}(\text{exan})_3]$	CHCl_3	0,50	277	43	

^a Referenciado a uma solução externa 0.1 mol/L de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$. dpdtp = diisopropil ditiotiosinato; Et_2dtc = dietilditiocarbamato; exan = O-etil-xantato

Um dos interesses no estudo de compostos de cádmio(II) está na possibilidade de utilização como “spin espião” para metais de valência 2 presentes em ambiente biológico, notadamente o zinco(II): substitui-se o metal espectroscopicamente inativo pelo cádmio, o que pode dar algumas informações a respeito da forma de coordenação e atividade do metal original.⁶ Essa técnica, apesar de frequentemente mencionada na literatura, deve ser encarada com as limitações inerentes à troca do metal: o zinco(II) normalmente forma complexos tetracoordenados tetraédricos, enquanto o cádmio(II) pode formar complexos com uma esfera de coordenação mais complexa, com números de coordenação de 4 a 7; é relatado também que, no grupo 12, a

labilidade dos complexos tiometalatos aumenta na ordem $Zn^{II} < Cd^{II} < Hg^{II}$, de forma que, na RMN de ^{113}Cd em solução, muitas vezes o que se observa é a média entre algumas espécies em equilíbrio dinâmico.¹⁸

1.5. Ressonância magnética nuclear de ^{199}Hg

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica importante e poderosa na caracterização e elucidação estrutural de compostos de mercúrio(II). Através da RMN de ^{199}Hg , é possível obter dados como número de coordenação e natureza dos átomos doadores ligados ao metal.

A Tabela 4 apresenta algumas propriedades dos dois núcleos ativos para a RMN de mercúrio, o ^{199}Hg e o ^{201}Hg . Todas as características são mais favoráveis ao ^{199}Hg , que é, portanto, utilizado na espectrometria de RMN.

Tabela 4. Propriedades dos núcleos ^{199}Hg e ^{201}Hg

Isótopo	Abundância natural (%)	Spin (I)	Momento giromagnético, γ ($10^7 \cdot rad/T \cdot s$)	Momento quadrupolar ($10^{28} \cdot Q/m^2$)	Frequência de ressonância (MHz, a 7,04T)	Sensibilidade Relativa ($^1H=1.00$)
^{199}Hg	16.84	1/2	4.8154	0	53,476	$5.67 \cdot 10^{-3}$
^{201}Hg	13.22	3/2	-1.7776	0.44	19,799	$1.44 \cdot 10^{-3}$

A espectroscopia de RMN de ^{199}Hg apresenta algumas peculiaridades características. A primeira diferença óbvia surge da própria natureza do metal: como já discutido na seção 1.4, existem ligações secundárias e números de coordenação diferentes (primário e efetivo) a serem considerados quando em estado sólido; já em solução, a espécie analisada pode ser completamente diferente, sem as interações secundárias.

Outro fator importante a ser levado em consideração ao utilizar a RMN de ^{199}Hg em solução, bem como de qualquer outro metal, é a possibilidade de haver troca dinâmica de ligantes e/ou moléculas de solvente na coordenação, o que pode fazer com que o valor medido seja um valor médio para os deslocamentos das espécies presentes em solução. Uma opção interessante para contornar essas dificuldades consiste na aplicação da RMN no estado sólido.¹⁸

Um fator positivo que, em geral, torna possível superar os problemas descritos acima, além das variações por efeitos de solvente e concentração, comuns a praticamente qualquer análise de RMN, é a ampla faixa de deslocamentos para o Hg^{II}, de aproximadamente 4500 ppm, grande o suficiente para tornar possíveis conclusões precisas.¹⁸

A Tabela 5 é um resumo de uma Tabela apresentada por Wright *et al.*,¹⁸ que reúne um grande número de compostos de mercúrio e análises de RMN de ¹⁹⁹Hg em diferentes condições e que torna possível esclarecer algumas tendências para o mercúrio(II) em solução. O composto Hg(SC₆H₅)₂ tem uma variação no deslocamento de 83 ppm em função do solvente. A diferença de 12 ppm para os compostos Hg(S-n-Pr)₂ e Hg(S-i-Pr)₂ indica a sensibilidade no deslocamento com relação a um substituinte orgânico no ligante. A diferença de 447 ppm entre o deslocamento dos compostos Hg(SPh)₂ e Hg(SePh)₂ indica a sensibilidade da técnica para o átomo ligado ao mercúrio. As diferenças de deslocamento para os complexos de mercúrio(II) com os ânions [SC₆H₅]⁻ ou [SPh]⁻ em diferentes números de coordenação mostra a tendência pouco comum do mercúrio de apresentar compostos com maior número de coordenação deslocados para mais baixo campo.¹⁸

Tabela 5. Deslocamentos de ¹⁹⁹Hg de compostos contendo tiolatos

Composto	Solvente	δ (ppm)
Hg(SC ₆ H ₅) ₂	DMSO	-976
Hg(SC ₆ H ₅) ₂	DMSO/py 1:1	-893
Hg(S-n-Pr) ₂	CHCl ₃ (0,1M)	-807
Hg(S-i-Pr) ₂	CHCl ₃ (0,1M)	-795
Hg(SPh) ₂	CHCl ₃ (sat.)	-1065
Hg(SePh) ₂	CHCl ₃ (sat.)	-1512
[Hg(SC ₆ H ₅) ₃] ⁻	DMSO	-354
[Hg(SPh) ₄] ²⁻	H ₂ O/D ₂ O 1:1	-585

1.6. Complexos de Cd^{II} e Hg^{II} com bases de Schiff

Considerando o interesse já discutido nas seções anteriores por compostos metálicos com bases de Schiff, existem algumas pesquisas desse tipo de agente complexante com cádmio(II) e mercúrio(II). Wu et al.²² sintetizaram e caracterizaram os complexos de Zn^{II} e Hg^{II} com a base de Schiff derivada da condensação do pirrol-2-aldeído com a cisteamina. Em ambos os casos foram obtidos complexos mononucleares assimétricos com a base monoaniônica na proporção base-metal 2:1. As Figuras 5 e 6 mostram as estruturas de difração de raios X em monocristal dos compostos de zinco(II) e mercúrio(II), respectivamente. Wu et al. também tentaram, sem sucesso, obter o produto da reação da mesma base de Schiff com o cádmio.²²

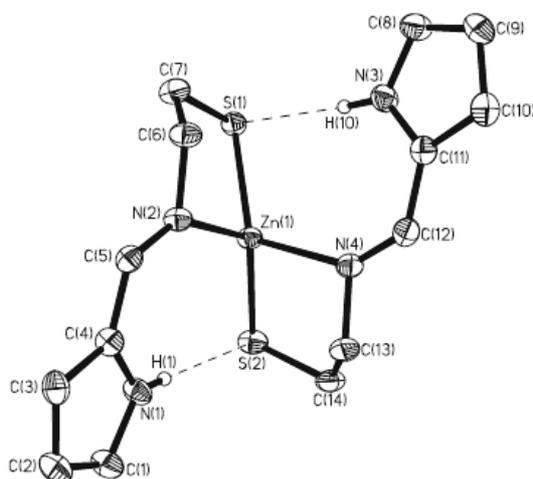


Figura 5. Representação da estrutura molecular/cristalina do complexo de zinco(II) com a base de Schiff derivada da condensação do pirrol-2-aldeído com a cisteamina.²²

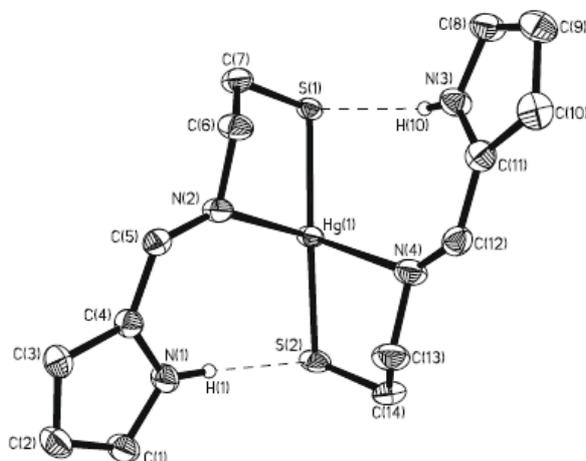


Figura 6. Representação da estrutura molecular/cristalina do complexo de mercúrio(II) com a base de Schiff derivada da condensação do pirrol-2-aldeído com a cisteamina.²²

Hui et al.²³ sintetizaram e caracterizaram dois complexos dinucleares de cádmio(II) com tiocianato e com as bases de Schiff derivadas da condensação do 3-etoxisalicilaldeído com a 3-(dimetilamino)-1-propilamina ou do 3-metoxisalicilaldeído com a 2-piridinilmetanoamina. A Figura 7 representa a estrutura de difração de raios X do último.²³

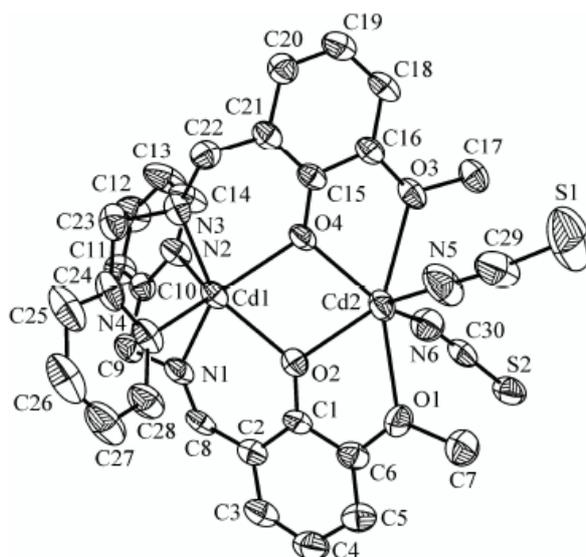


Figura 7. Representação da estrutura molecular do complexo dinuclear de cádmio com tiocianato e a base de Schiff derivada da condensação do 3-metoxisalicilaldeído com a 2-piridinilmetanoamina.²³

2. OBJETIVOS

Apesar da relevância dos complexos de cádmio(II) e mercúrio(II) com bases de Schiff, especialmente as derivadas de aminoácidos, existem poucos trabalhos a esse respeito, principalmente envolvendo caracterização por difração de raios X.

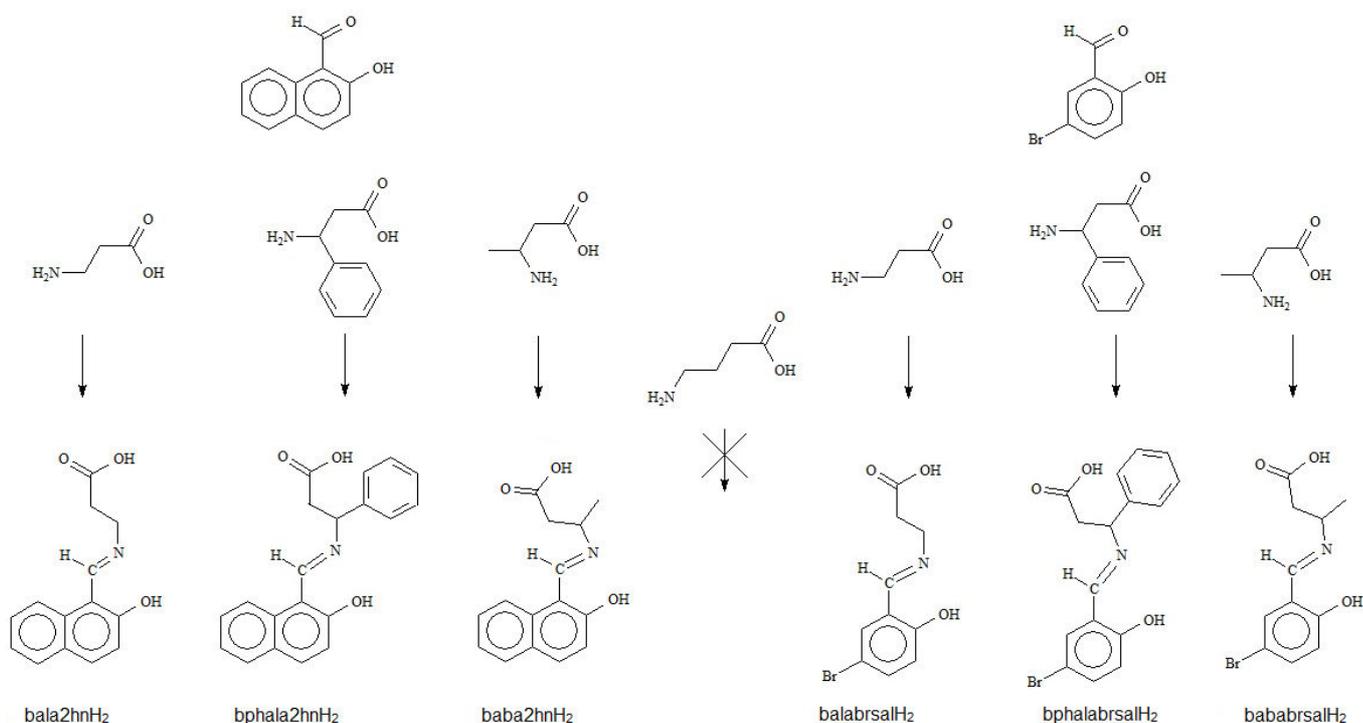
Nesse sentido, este trabalho teve por objetivos:

- Sintetizar bases de Schiff derivadas dos aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido δ -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico e caracterizá-las por meio de ponto de fusão, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e difração de raios X em monocristal, quando possível;
- Avaliar as estratégias de síntese de complexos de Cd^{II} e Hg^{II} : i) com as bases de Schiff previamente preparadas ou ii) utilizando uma mistura multicomponente (aminoácido/aldeído/composto de cádmio ou mercúrio);
- Caracterizar os complexos de Cd^{II} e Hg^{II} com as bases de Schiff por meio de ponto de fusão, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{113}Cd e ^{199}Hg e difração de raios X em monocristal, quando possível;

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese das bases de Schiff

Nesse trabalho foram sintetizadas as bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidroxinaftaldeído/5-bromosalicilaldeído com a β -alanina/ β -fenilalanina/ácido β -aminobutírico. Também se tentou, sem sucesso, isolar as bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidroxinaftaldeído/5-bromosalicilaldeído com o ácido γ -aminobutírico. O Esquema 2 resume as sínteses das bases de Schiff.

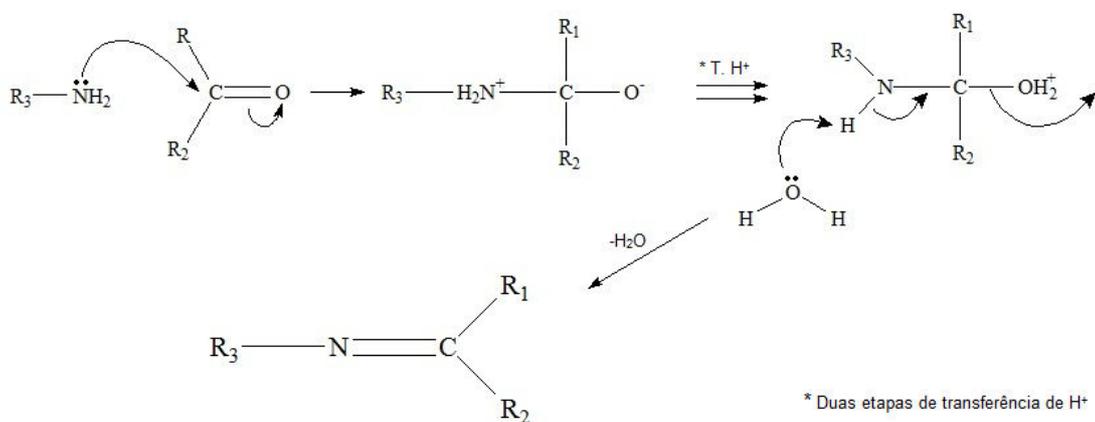


Esquema 2. Esquema ilustrativo da preparação das bases de Schiff

A bala2hnH₂ foi obtida seguindo o procedimento adotado por Tascioglu et al. Procedimentos semelhantes foram adotados na síntese das demais bases. A síntese é feita em metanol, já que este é o solvente que levou aos melhores rendimentos.²⁴

Já foi observada em muitos casos a falta de reprodutibilidade nos trabalhos que apresentam a formação de bases de Schiff a partir de α -aminoácidos. As bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho foram todas obtidas a partir de β -aminoácidos, com rendimentos entre 88% e 97%. Essa diferença na eficiência das reações pode estar relacionada com a maior proximidade do grupo amina nos α -aminoácidos em relação ao respectivo carboxilato, retirador de densidade eletrônica, o que torna a amina menos nucleofílica.

O efeito retirador de densidade eletrônica do carboxilato não justifica a não formação das bases de Schiff com o ácido γ -aminobutírico. O efeito mais importante aqui provavelmente é o equilíbrio dinâmico entre duas formas possíveis para o aminoácido, com uma reação ácido-base entre o ácido carboxílico e a amina presentes, formando um “Zwitterion”, uma molécula neutra mas com cargas positivas e negativas em sua estrutura (IUPAC). Com essa reação, o $R-NH_3^+$ formado é muito menos propício para o ataque nucleofílico à carbonila do aldeído (mecanismo apresentado no Esquema 3) e não se forma a base de Schiff. Nos α -aminoácidos, o grupo ácido e o grupo amina estão espacialmente próximos, facilitando o equilíbrio e a formação do zwitterion; já nos β -aminoácidos, esse equilíbrio é dificultado, e sequer existe a reação intra-molecular. No caso do ácido γ -aminobutírico, existem pesquisas a respeito da conformação indicando que, devido à liberdade de rotação das ligações CH_2 , os grupos ácido e amina ficam próximos como em um α -aminoácido, possibilitando o equilíbrio, formação do zwitterion e dificultando a formação da base de Schiff.²⁵



Esquema 3. Mecanismo de formação das bases de Schiff

3.2. Síntese dos complexos de Cd^{II} e Hg^{II}

Foram adotadas três estratégias para a síntese dos complexos:

- a) Reação com as bases isoladas: reação das bases isoladas, na forma neutra, com o precursor metálico – acetato de cádmio(II), Cd(OAc)₂; acetato de mercúrio(II), Hg(OAc)₂; ou acetato de fenil-mercúrio(II) Hg(Ph)(OAc).
- b) Metodologia multicomponente: são misturados o aldeído, o aminoácido e o precursor metálico no mesmo meio reacional.
- c) Reação com as bases na forma de sal de potássio: após obter as bases neutras, faz-se a reação delas com um equivalente de tert-butóxido de potássio. A reação com dois equivalentes não levou a produtos isoláveis.

Em alguns casos, as estratégias (a) e (b) levaram ao mesmo produto. No caso da base de Schiff derivada do ácido γ -aminobutírico, a metodologia multicomponente se mostrou eficiente, e foram isolados cinco novos complexos, dois a partir do Cd(OAc)₂, dois a partir do Hg(OAc)₂, e um a partir do Hg(Ph)(OAc). A metodologia (c) somente foi utilizada em uma reação para formação de complexo, utilizando o sal de potássio da balabrsalH₂ e o acetato de fenil-mercúrio, reação que levou a um produto bem semelhante àquele obtido seguindo a metodologia (a). Tentou-se obter os sais de potássio dianiônicos de algumas bases mediante reação das bases isoladas com tert-butóxido de potássio, sem sucesso.

Todos os agentes complexantes utilizados podem atuar como ligantes mono ou dianiônicos, podendo ser mono, bi, ou tridentados. A Figura 8 ilustra a forma de coordenação observada para os complexos onde foi possível obter a estrutura cristalina/molecular por difração de raios X (Tipo 1), e a estrutura proposta para a maioria dos complexos obtidos a partir do acetato de mercúrio(II) e acetato de cádmio(II), baseada nas análises de RMN e absorção no infravermelho.

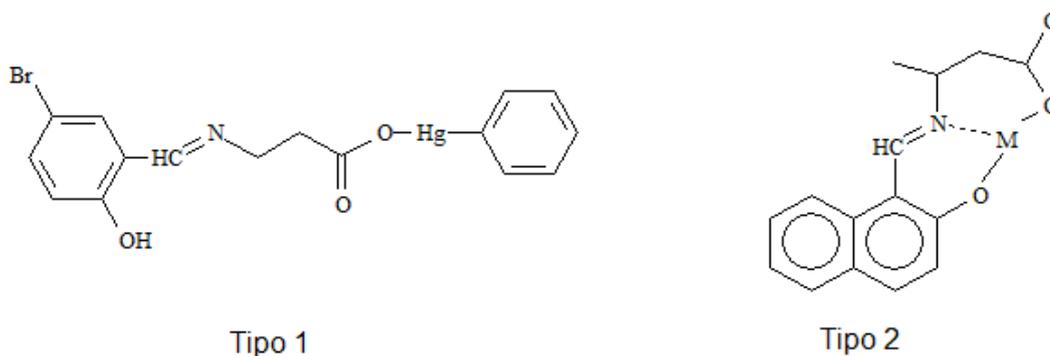


Figura 8. Forma de coordenação observada (Tipo 1) e proposta (Tipo 2) para os compostos obtidos nesse trabalho

Em geral, os complexos formados a partir do acetato de fenil-mercúrio(II) são muito mais solúveis que os demais compostos e, portanto, foram mais facilmente caracterizados em solução e, no caso dos complexos com as bases bala2hnH_2 e balabrsalH_2 , geraram cristais apropriados para difração de raios X em monocristal.

3.3. Estruturas cristalinas/moleculares determinadas por meio de difração de raios X em monocristal

3.3.1. Estrutura do sal de potássio da base balabrsalH_2

Os cristais amarelados adequados para análise de difração de raios X em monocristal foram obtidos mediante a lenta evaporação da solução metanólica da síntese do sal da base de Schiff.

Na Figura 9 pode se observar a representação ORTEP da estrutura cristalina/molecular do composto. A análise de difração de raios X revelou que a base está de fato monoaniônica (carboxilato) e que existem quatro átomos de potássio na cela unitária, cada um ligado a cinco átomos de oxigênio: um átomo de oxigênio do carboxilato e um fenólico da mesma base, um oxigênio de um carboxilato de outra base, e dois oxigênios de moléculas de água.

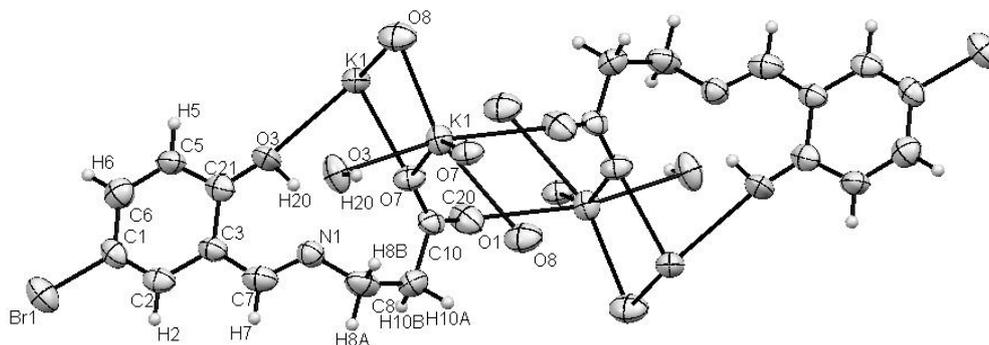


Figura 9. Representação ORTEP da estrutura cristalina/molecular do sal de potássio da base balabrsalH₂

Na tabela 6 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos ao sal de potássio da base bslalabrsal.

Tabela 6. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o sal de potássio da base balabrsalH₂

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₁₀ BrKNO ₃
Peso molecular	311.20
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 _{1/c}
Parâmetros de cela	a = 19.0200(10) Å b = 8.0075(4) Å c = 8.3961(5) Å α = γ = 90° β = 97,215(4)°
Z	4
Volume	1268.62(12) Å ³
Índice R final [I>2σ(I)]/wR ₂	0.0745/0.1165

Na tabela 7 estão listados alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados para tornar mais clara a compreensão de como são as interações do potássio com a base. Todos os comprimentos da ligação K–O observados são coerentes com comprimentos de ligação para esses átomos, que aparecem na faixa de 2,6 a 2,9 Å para uma grande variedade de compostos de potássio.^{26,27,28}

Tabela 7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura molecular/cristalina do sal de potássio da base balabrsalH₂

O1-K1	2.791(4)
O3-K1#2	2.691(4)
O7-K1#4	2.703(3)
K1-O3#1	2.691(4)
K1-O8	2.706(4)
K1-O8#6	2.905(4)
K1-K1#5	4.2659(5)
C21-O3-K1#2	158.0(4)
C20-O7-K1#4	126.4(3)
K1#4-O7-K1#2	102.93(11)
O3#1-K1-O7#4	95.65(12)
O7#4-K1-O8	81.01(11)
O7#4-K1-O7#1	155.18(10)

Operações de simetria utilizadas: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; $-x+1, -y, -z$; $-x+1, -y+1, -z$; $x, -y+1/2, z-1/2$; $x, -y+1/2, z+1/2$

3.3.2. Estrutura do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH₂)]

Os cristais foram obtidos mediante recristalização em THF do sólido amarelo obtido da reação do acetato de fenil-mercúrio(II) com a bala2hnH₂.

A análise de difração de raios X revelou que o átomo de mercúrio está bi-coordenado com um átomo de carbono da fenila e com um átomo de oxigênio do carboxilato da base, em uma geometria linear levemente distorcida, o que já era esperado para o mercúrio. A estrutura está representada na Figura 10.

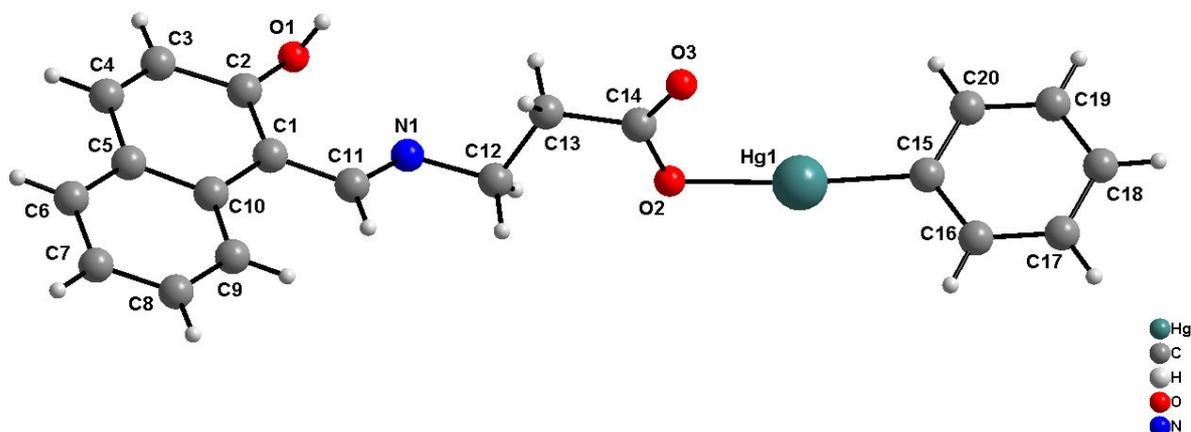


Figura 10. Estrutura molecular do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] (12)

Analisando a estrutura da cela expandida é possível perceber que existem interações supramoleculares, com o carboxilato em ponte entre dois átomos de mercúrio, além de uma interação com comprimento de 2,76 Å do mercúrio com o átomo de oxigênio fenólico de outra base. A Figura 11 representa o arranjo supramolecular da estrutura.

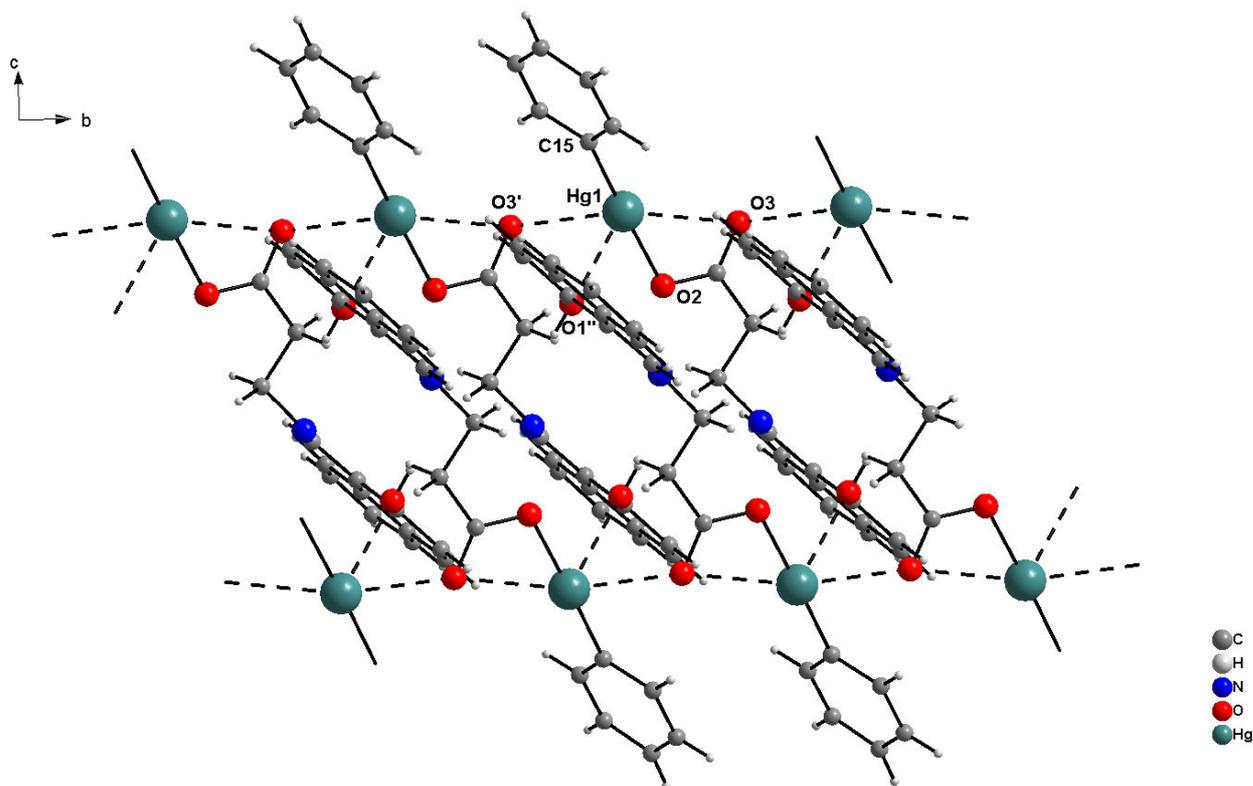


Figura 11. Arranjo supramolecular da estrutura do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)]

Na Tabela 8 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] (12) e a tabela 9 estão listados alguns comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)].

Analisando a Figura 11 e os comprimentos de ligação apresentadas na Tabela 9, pode se observar que o número de coordenação efetivo do mercúrio nessa estrutura é [2 + 3]: duas ligações com comprimentos coerentes com ligações covalentes mercúrio-oxigênio e mercúrio-carbono e mais três interações adicionais mercúrio-oxigênio, com comprimentos maiores que a soma dos raios covalentes, mas menores que a soma dos raios de Van de Waals.

Tabela 8. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)]

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₇ HgNO ₃
Peso molecular	519,94
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 _{1/c}
Parâmetros de cela	a = 17,8641(5) Å b = 5,05430(10) Å c = 19,9544(5) Å α = γ = 90° β = 107.7520(10) °
Z	4
Volume	1715.91(7) Å ³
Índice R final [>2σ(I)]/wR ₂	0.0409/0.1375

Tabela 9. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura molecular/cristalina do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] (12)

Hg(1)-C(15)	2.041(6)
Hg(1)-O(2)	2.091(4)
Hg(1)-O(3)	2.859(4)
Hg(1)-O(3')	2.825(4)
Hg(1)-O(1'')	2.760(6)
C(15)-Hg(1)-O(2)	174.0(2)
O(3)-C(14)-O(2)	123.4(6)

Operações de simetria utilizadas: x, -1+y, z; 2-x, -y, -z

3.3.3. Estrutura do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]

Os cristais amarelos adequados para difração de raios X em monocristal foram obtidos mediante a evaporação ao ar da solução amarela obtida da reação do acetato de fenil-mercúrio com a balabrsalH₂, descrita na seção 5.5.1.3.

A análise de raios X desse complexo revelou que o átomo de mercúrio está bi-coordenado, com um átomo de carbono da fenila um átomo de oxigênio do carboxilato em uma geometria linear levemente distorcida em torno do

átomo de mercúrio, assim como o composto análogo [Hg(Ph)(bala2hnH)]. A figura 12 representa a estrutura cristalina/molecular do complexo.

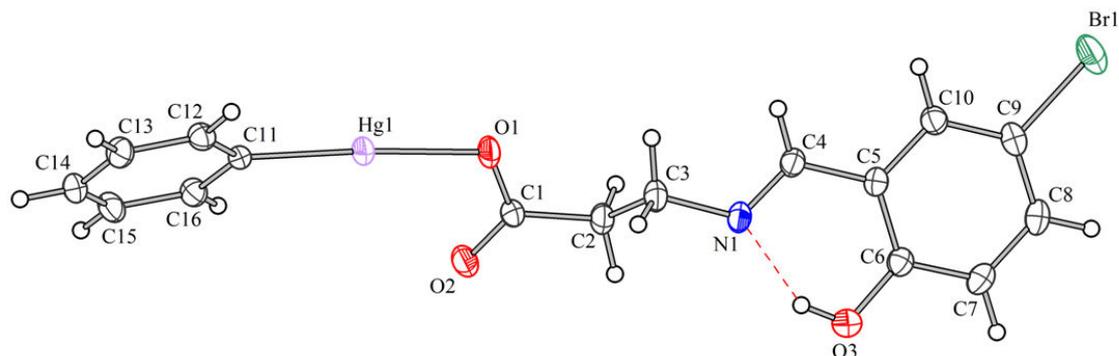


Figura 12. Estrutura cristalina/molecular do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] (**14**)

Na Tabela 10 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] (**14**).

Tabela 10. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]

Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₄ BrHgNO ₃
Peso molecular	548,78
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Parâmetros de cela	a = 5.4896(4) Å b = 7.9423(5) Å c = 18.3504(12) Å α = 98,187(4)° β = 93,360(3)° γ = 94,704(3)°
Z	2
Volume	787,25(9) Å ³
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]/wR ₂	0.0205/0.0483

Na Tabela 11 estão listados alguns comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)].

Tabela 11. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura cristalina/molecular do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]

Hg(1)-C(11)	2,032(3)
Hg(1)-O(1)	2,0752(19)
O(3)-H(3)	0,82
H(3)-(N1)	1,83
O(3)-(N1)	2,561(3)
C(11)-Hg(1)-O(1)	176,54(9)
O(3)-H(3)-(N1)	147,5

Na Figura 12 e na Tabela 11 está detalhada a ligação de hidrogênio presente, com o átomo de hidrogênio fenólico em uma interação com o átomo de nitrogênio imínico de 1,83 Å de comprimento e ângulo de 147,5° entre os três átomos.

3.4. Análises de espectrometria de absorção na região do infravermelho (I.V.)

3.4.1. Infravermelho das bases de Schiff

Todas as bases e complexos obtidos foram caracterizados por espectrometria de absorção no infravermelho. A Tabela 12 mostra algumas bandas selecionadas dos espectros de infravermelho das bases.

Tabela 12. Bandas selecionadas dos espectros de I.V. das bases de Schiff

Composto	ν OH	ν C=O	C=N	ν_{ass} COO	ν_{sim} COO
bala2hnH ₂	3443	1719	1644	1545	1368
bphala2hnH ₂	3435	1702	1625	1546	1372
baba2hnH ₂	3454	1701	1636	1543	1384
balabrsalH ₂	3434	1718	1659	1576	1410
bphalabrsalH ₂	3425	1705	1628	1557	1393
bababrsalH ₂	3422	1716	1635	1560	1397

Valores em cm⁻¹

As bases de Schiff sintetizadas são muito semelhantes entre si e, portanto, apresentam bandas similares de absorção no infravermelho. Na região de 3400 cm^{-1} aparece uma banda larga relativa ao estiramento da ligação OH, provavelmente com sobreposição das absorções do fenol e do ácido carboxílico. Por volta de 1700 cm^{-1} é possível observar a banda relativa ao estiramento da ligação C=O quando existe a forma COOH na molécula, que é o caso em todas as bases sintetizadas nesse trabalho. Por volta de 1600 cm^{-1} é possível ver a banda relativa à imina. Nas regiões de 1550 e 1380 é possível observar em todas as bases as vibrações relativas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, do carboxilato.

3.4.2. Infravermelho dos complexos

3.4.2.1. Complexos preparados a partir do acetato de cádmio(II)

Foram sintetizados cinco novos complexos de cádmio com bases de Schiff: Cd(balabrsal) (**1**); Cd(bphalabrsal) (**2**); Cd(bababrsal) (**3**); Cd(gaba2hn) (**4**) e Cd(gababrsal) (**5**). Os complexos **1** e **2** foram preparados segundo as metodologias (a) e (b) (seção 3.2) e levaram ao mesmo produto. O complexo **3** foi sintetizado com sucesso apenas pela metodologia (a), e os complexos **4** e **5** apenas pela metodologia (b). A Tabela 13 mostra bandas selecionadas de absorção no infravermelho dos complexos de cádmio(II) e respectivas bases.

Tabela 13. Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de cádmio(II) e suas BS livres

Composto	ν C=O	C=N	ν_{ass} COO	ν_{sim} COO
balabrsalH ₂	1718	1659	1576	1410
Cd(balabrsal)	-	1636	1590 e 1526	1394 e 1382
bphalabrsalH ₂	1705	1628	1557	1393
Cd(bphalabrsal)	-	1620	1586 e 1549	1408 e 1381
bababrsalH ₂	1716	1635	1560	1397
Cd(bababrsal)	-	1626	1586 e 1558	1407 e 1383
Cd(gaba2hn)	-	1638	1545 e 1520	1406 e 1368
Cd(gababrsal)	-	1636	1576 e 1541	1405 e 1382

Valores em cm^{-1}

Em todos os casos foi observado o comportamento já descrito na literatura para complexos com a base bala2hnH₂: a banda do estiramento relativo ao grupo COOH desaparece nos complexos, indicando que o ácido foi desprotonado e as bandas relativas a vibrações simétrica e assimétrica do carboxilato são desdobradas em duas bandas, indicando a formação do complexo. A banda de absorção relativa à ligação C=N do grupo azometino aparece deslocada para menor frequência em relação às bases livres nos complexos **1**, **2** e **3**, indicando que deve existir interação metal-nitrogênio, especialmente no composto **1**, onde a diferença é de mais de 20 cm⁻¹. Pode-se supor ainda que os compostos possuam algum tipo de interação supramolecular com o carboxilato em ponte, já que a diferença entre as bandas $\nu_{\text{ass}} \text{COO}$ e $\nu_{\text{sim}} \text{COO}$ é de 150 a 180 cm⁻¹.²⁹

3.4.2.2. Complexos preparados a partir do acetato de mercúrio(II)

Foram preparados seis novos complexos a partir do acetato de mercúrio(II): Hg(bala2hn) (**6**); Hg(balabrsal) (**7**); Hg(bphalabrsal) (**8**); Hg(bababrsal) (**9**); Hg(gaba2hn) (**10**) e Hg(gababrsal) (**11**). As metodologias (a) e (b) levaram ao mesmo resultado no caso dos complexos **6** e **7**. Os complexos **8** e **9** somente foram obtidos com sucesso seguindo a metodologia (a), enquanto os compostos **10** e **11** somente foram obtidos com a metodologia (b). A Tabela 14 mostra bandas selecionadas de absorção no infravermelho dos complexos de mercúrio(II) e respectivas bases.

Aqui pode ser feita uma análise semelhante àquela dos complexos de cádmio: a banda do estiramento relativo ao grupo COOH desaparece nos complexos; as bandas relativas a vibrações simétrica e assimétrica do carboxilato são desdobradas cada uma em duas bandas, indicando a formação do complexo. A banda de absorção relativa à ligação C=N do grupo azometino aparece deslocada para menor frequência em relação às bases livres nos complexos **6** e **7**, indicando que deve existir interação metal-nitrogênio; entretanto, nos compostos **8** e **9** essa banda aparece levemente deslocada (4 e 11 cm⁻¹, respectivamente) no sentido contrário, para maior frequência, o que é um indício de que não há interação metal-nitrogênio nesses casos. A suposição

de que os compostos possuam algum tipo de interação supramolecular com o carboxilato em ponte, continua válida para todos os compostos produzidos a partir do acetato de mercúrio(II), com a diferença entre as bandas $\nu_{\text{ass}} \text{COO}$ e $\nu_{\text{sim}} \text{COO}$ também na faixa de 150 a 180 cm^{-1} .²⁹

Tabela 14. Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de mercúrio(II) e suas BS livres

Composto	$\nu \text{C=O}$	C=N	$\nu_{\text{ass}} \text{COO}$	$\nu_{\text{sim}} \text{COO}$
bala2hnH ₂	1719	1644	1545	1368
Hg(bala2hn)	-	1638	1573 e 1543	1403 e 1357
balabrsalH ₂	1718	1659	1576	1410
Hg(balabrsal)	-	1651	1568 e 1514	1414 e 1393
bphalabrsalH ₂	1705	1628	1557	1393
Hg(bphalabrsal)	-	1632	1568 e 1515	1397
bababrsalH ₂	1716	1635	1560	1397
Hg(bababrsal)	-	1644	1572 e 1515	1401 e 1345
Hg(gaba2hn)	-	1621	1560 e 1545	1399 e 1361
Hg(gababrsal)	-	1624	1558 e 1522	1406 e 1377

Valores em cm^{-1}

3.4.2.3. Complexos preparados a partir do acetato de fenil-mercúrio(II)

Foram preparados cinco novos complexos a partir do acetato de fenil-mercúrio(II): [Hg(Ph)(bala2hnH)] (**12**); Hg(Ph)(baba2hnH) (**13**); [Hg(Ph)(balabrsalH)] (**14**); Hg(Ph)(bphalabrsalH) (**15**); Hg(Ph)(gaba2hnH) (**16**). Apenas o complexo **14** foi sintetizado seguindo ambas as metodologias (a) e (b). Os complexos **12**, **13** e **15** foram obtidos apenas pela metodologia (a), enquanto o complexo **16** foi isolado apenas quando seguida a metodologia (b). A Tabela 15 mostra bandas selecionadas de absorção no infravermelho dos complexos de fenil-mercúrio(II) e respectivas bases.

A análise aqui é semelhante àquela das seções anteriores: a banda do estiramento relativo ao grupo COOH desaparece nos complexos; as bandas relativas a vibrações simétrica e assimétrica do carboxilato são desdobradas cada uma em duas bandas, indicando a formação do complexo. A banda de

absorção relativa à ligação C=N do grupo azometino aparece deslocada para menor frequência em relação às bases livres nos complexos **12** e **14**, indicando que deve existir interação metal-nitrogênio; entretanto, no composto **15** essa banda aparece levemente deslocada (8 cm^{-1}) no sentido contrário, para maior frequência, o que é um indício de que não há interação metal-nitrogênio nesse caso. No complexo **13**, a banda relativa ao grupo azometino aparece apenas 2 cm^{-1} deslocada para menor frequência em relação à base livre e, portanto, é difícil falar sobre a interação metal-nitrogênio nesse caso. A suposição de que os compostos possuam algum tipo de interação supramolecular com o carboxilato em ponte, continua válida também para todos os compostos produzidos a partir do acetato de mercúrio(II), com a diferença entre as bandas $\nu_{\text{ass}}\text{ COO}$ e $\nu_{\text{sim}}\text{ COO}$ na faixa de $120\text{ a }170\text{ cm}^{-1}$.²⁹

Tabela 15. Bandas selecionadas dos espectros de I.V. dos complexos de fenil-mercúrio(II) e suas BS livres

Composto	$\nu\text{ C=O}$	C=N	$\nu_{\text{ass}}\text{ COO}$	$\nu_{\text{sim}}\text{ COO}$
bala2hnH ₂	1719	1644	1545	1368
[Hg(Ph)(bala2hnH)]	-	1637	1576 e 1541	1403 e 1355
baba2hnH ₂	1701	1636	1543	1384
Hg(Ph)(baba2hnH)	-	1634	1576 e 1541	1400 e 1363
balabrsalH ₂	1718	1659	1576	1410
[Hg(Ph)(balabrsalH)]	-	1647	1574 e 1511	1430 e 1406
bphalabrsalH ₂	1705	1628	1557	1393
Hg(Ph)(bphalabrsalH)	-	1636	1560 e 1508	1430 e 1400
Hg(Ph)(gaba2hnH)	-	1636	1559 e 1508	1431 e 1409

Valores em cm^{-1}

3.5. Espectrometria de ressonância magnética multinuclear (RMN)

3.5.1. RMN das bases de Schiff

Todas as BS sintetizadas nesse trabalho apresentam alta solubilidade em solventes como acetona, dimetilsulfóxido (dmsO) e alcoóis, e baixa solubilidade em diclorometano e clorofórmio. As análises de RMN das BS foram feitas todas

em dms_o-d₆ para facilitar a comparação com as análises dos complexos metálicos que, em muitos casos, são solúveis apenas nesse solvente.

Foram feitas análises de RMN de ¹H e ¹³C de todas as bases, comprovando a formação das mesmas, principalmente pelo surgimento do sinal relativo ao hidrogênio imínico e comprovando também a pureza das bases, já que não aparecem sinais dos materiais de partida nos espectros de ¹³C e nos espectros de ¹H aparecem impurezas com, no máximo, 2% de intensidade relativa ao hidrogênio imínico. A Tabela 16 mostra alguns sinais selecionados dos espectros de RMN de ¹H das bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho.

Tabela 16. Sinais selecionados de RMN de ¹H das bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho

Composto	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH	δ CH ₂	δ CH ₃
bala2hnH ₂	13,9	9,09	8,04 a 6,70	-	3,83 (t) e 2,50 (t)	-
bphala2hnH ₂	10,82	9,32	8,12 a 7,43	5,27 (dd)	3,10 (m)	-
baba2hnH ₂	14,26	9,16	8,09 a 6,74	4,13 (m)	2,69 (m)	1,38 (m)
balabrsalH ₂	13,47	8,55	7.66 a 6.85	-	3,79 (t) e 2,62 (t)	-
bphalabrsalH ₂	13,25	8,66	7.72 a 6,87	4,86 (dd)	2,93 (m)	-
bababrsalH ₂	13,42	8,57	7,69 a 6,85	3,82 (m)	2,51 (m)	1,26 (m)

Valores de δ em relação ao TMS.

Na Tabela 16 pode se observar que os sinais relativos ao OH ácido e fenólico não necessariamente são observados: apenas um deles é observado em todas as bases. Esse fato se deve à labilidade desse tipo de próton ácido. No caso da balabrsalH₂, é possível observar ainda um sinal largo em δ 12,36, que pode estar relacionado com a formação de uma espécie protonada da imina. É possível perceber também que os sinais relativos ao hidrogênio imínico aparecem em uma faixa relativamente estreita de deslocamentos, δ 8,55 a 9,32, que é o esperado para esse grupo. Nas bases de Schiff derivadas da β-fenilalanina e do ácido β-aminobutírico, o sinal do CH assimétrico, bem como os sinais do CH₂ e CH₃ próximos, aparecem com uma multiplicidade mais complicada e de difícil interpretação, dependendo da resolução do espectro, como já era esperado para acoplamentos com o próton assimétrico.

3.5.2. RMN dos complexos

Os complexos obtidos nesse trabalho são, em geral, pouco solúveis na maioria dos solventes. O dimetilsulfóxido (dmsO) foi o solvente onde todos os compostos apresentaram maior solubilidade e, portanto, todas as análises de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos foram feitas em dmsO- d_6 ou dmsO normal para algumas análises de ^{113}Cd e ^{199}Hg .

3.5.2.1. RMN do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]

O complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] é o mais solúvel de todos os obtidos nesse trabalho, os seus cristais amarelos aparecem após 24 horas de evaporação ao ar da água mãe e todo o precipitado é homogêneo e cristalino. O complexo é bastante solúvel em dmsO, o que possibilitou boas análises de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{199}Hg ; os dados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 17. Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] e seus materiais de partida

RMN de ^1H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH ₂
balabrsalH ₂	13,47	8,55 (s)	7,66 a 6,85	3,79 (t) e 2,62 (t)
[Hg(Ph)(balabrsalH)]	13,67	8,57 (d)	7,66 a 6,82	3,84 (t) e 2,64 (t)
RMN de ^{13}C				
balabrsalH ₂	172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86			
[Hg(Ph)(balabrsalH)]	174,55; 165,28; 160,86; 145,98; 136,98; 136,19; 134,80; 133,66; 128,16; 127,85; 120,01; 119,52; 108,31; 54,80; 36,98; 22,91			
RMN de ^{199}Hg				
Hg(Ph)(OAc)	-1436,53	[Hg(Ph)(balabrsal)]	-1425,62	

Valores de δ em relação ao TMS para os dados de ^1H e ^{13}C , e aferidos ao Hg(Cl)₂, δ -1501 em relação ao Hg(CH₃)₂ para os dados de ^{199}Hg

No espectro de RMN de ^1H do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)] é possível observar o hidrogênio imínico da base aparecendo como um duplete após a complexação, que deve estar relacionado com a formação de uma espécie

onde o átomo de nitrogênio imínico está protonado, assim como no complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)]. Comparando os espectros de ^{13}C apresentados na Tabela 18, o carbono imínico e o carbono fenólico não sofrem muita alteração, enquanto o sinal relativo ao carbono do carboxilato aparece deslocado 1,7. As alterações observadas nos espectros de ^{13}C associadas com a variação de mais de 10 ppm no espectro de ^{199}Hg são um indicativo de que o ambiente químico do mercúrio em solução do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] é semelhante àquele observado em estado sólido.

3.5.2.2. RMN do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH₂)]

A síntese do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] não apresenta rendimentos muito bons (aproximadamente 65%) se comparada com a dos demais compostos descritos aqui. Isso provavelmente se deve a algum tipo de decomposição que acontece quando o composto está em solução e, em menor escala, em estado sólido. Essa decomposição foi acompanhada por RMN de ^1H da seguinte forma: o complexo foi sintetizado como descrito na parte experimental (seção 5.5.1.1), e a água mãe foi deixada a evaporar lentamente, com intervalos sob refrigeração intercalados com evaporação a temperatura ambiente (aberto ao ar). A solução foi filtrada uma vez por semana durante três semanas e o sólido analisado por RMN de ^1H . O que se observa é uma maior complexidade dos sinais na região de aromáticos e o aumento progressivo de um sinal em δ 3,2, (não identificado) chegando a 40% de intensidade em relação ao sinal do hidrogênio imínico após três semanas. A Tabela 18 apresenta alguns sinais selecionados dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da base livre e do complexo e ainda os valores de deslocamento na RMN de ^{199}Hg para o complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)] e para o Hg(Ph)(OAc).

Na Tabela 18, pode se observar que não existe muita alteração no espectro de ^1H da base livre para o complexo formado, a não ser o sinal duplicado do hidrogênio imínico, que deve estar relacionado com a formação de uma espécie onde o átomo de nitrogênio imínico está protonado. No espectro de ^{13}C , é possível observar a variação de aproximadamente 0,3 ppm para os carbonos do carboxilato e do fenol, bem como um deslocamento de 1,3

ppm do carbono íminico da base livre para o complexo formado, o que indica que o comportamento desse composto em solução é diferente do estado sólido, onde somente existe interação com o metal pelo carboxilato da base. Apesar dos espectros de ^1H e ^{13}C serem coerentes com interações adicionais do mercúrio com o nitrogênio íminico e com o oxigênio fenólico, a pouca variação no RMN de ^{199}Hg indica que o ambiente químico em volta do metal é semelhante ao do acetato de fenil-mercúrio: as ligações principais são com um átomo de carbono (fenila) e com um átomo de oxigênio (carboxilato do acetato ou da base de Schiff).

Tabela 18. Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo $[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bala2hnH})]$ e seus materiais de partida

RMN de ^1H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH ₂
bala2hnH ₂	13,90	9,09 (s)	8,04 a 6,70	3,83 (t) e 2,50 (t)
$[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bala2hnH})]$	13,89	9,09 (d)	8,05 a 6,68	3,85 (t) e 2,69 (t)
RMN de ^{13}C				
bala2hnH ₂	177,35, 172,59, 159,23, 137,14, 134,23, 128,78, 127,81, 125,45, 125,05, 122,08, 118,46, 105,46, 46,77, 34,72			
$[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bala2hnH})]$	177,61; 173,90; 158,98; 146,85; 136,90; 134,32; 128,73; 128,18; 127,89; 127,74; 125,66; 124,95; 121,92; 118,29; 105,38; 47,33; 36,32			
RMN de ^{199}Hg				
Hg(Ph)(OAc)	-1436,53	$[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bala2hnH})]$		-1431,92

Valores de δ em relação ao TMS para os dados de ^1H e ^{13}C , e aferidos ao $\text{Hg}(\text{Cl})_2$, δ -1501 em relação ao $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ para os dados de ^{199}Hg

3.5.2.3. RMN do complexo $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bphalabrsalH})$

O complexo $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{bphalabrsalH})$ é relativamente estável em solução e apresenta boa solubilidade em dmsO. Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C desse complexo e da base baba2hnH₂ estão resumidos na Tabela 19. Não foi realizada a análise de RMN de ^{199}Hg por questões de estabilidade do composto em solução em função do longo tempo requerido para essa análise.

O espectro de RMN de ^1H da base bphalabrsalH₂ é o único onde é possível ver os dois sinais de OH (fenólico e ácido). No espectro de ^1H do

complexo Hg(Ph)(bphalabrsalH) é possível observar apenas um sinal relativo a OH, indicando a formação do complexo com o ligante monoaniônico. No espectro de ^{13}C do complexo, além do surgimento das bandas relativas à fenila ligada ao mercúrio, é possível observar um pequeno deslocamento (1,4 ppm) do sinal relativo ao carbono do carboxilato para mais baixo campo, indicando que houve coordenação.

Tabela 19. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C do complexo Hg(Ph)(bphalabrsalH) e da base bphalabrsalH₂

	RMN de ^1H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH	δ CH ₂
bphalabrsalH ₂	13,25 e 12,36	8,66	7.72 a 6,87	4,86 (dd)	2,93 (m)
Hg(Ph)(bphalabrsalH)	13,49	8,69	7,72 a 6,86	4,89 (m)	2,91 (m)
	RMN de ^{13}C				
bphalabrsalH ₂	172,23; 164,71; 159,84; 142,00; 135,44; 133,99; 129,16; 128,03; 127,33; 120,86; 119,36; 109,97; 69,294; 42,44				
Hg(Ph)(bphalabrsalH)	173.67, 164.09, 159.50, 145.76, 142.05, 136.92, 134.77, 133.56, 128.59, 128.16, 127.86, 127.35, 126.77, 120.35, 118.80, 109.27, 69.67, 44.19				

Valores de δ em relação ao TMS

3.5.2.4. RMN do complexo Hg(Ph)(gaba2hnH)

Como discutido anteriormente, não foi possível isolar a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico (gaba) com nenhum aldeído. Pelo fato do gaba existir na forma de “zwitterion”, e da síntese do complexo ser, conseqüentemente, via reação multicomponente, o rendimento na formação do complexo não é tão alto quanto aquele dos complexos formados a partir das bases isoladas, 67%. O complexo, depois de lavado com CH₂Cl₂, metanol, e seco ao ar, dissolve abundantemente em dmsO, gerando uma solução amarela límpida. A Tabela 20 apresenta alguns sinais selecionados dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do complexo e ainda os valores de deslocamento na RMN de ^{199}Hg para o complexo Hg(Ph)(gaba2hnH) e para o Hg(Ph)(OAc).

Tabela 20. Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo Hg(Ph)(gaba2hnH)

RMN de ^1H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH ₂
Hg(Ph)(gaba2hnH)]	14,02	9,12 (s)	8,07 a 6,71	3,71 (t), 2,33 (t), e 1,96 (t)
RMN de ^{13}C				
[Hg(Ph)(gaba2hnH)]	177,45; 176,00; 159,12; 145,81; 136,97; 134,23; 128,74; 128,20; 127,91; 127,76; 125,54; 125,01; 121,98; 118,37; 105,55; 50,26; 33,21; 26,75; 23,00			
RMN de ^{199}Hg				
Hg(Ph)(OAc)	-1436,53	[Hg(Ph)(gaba2hnH)]	-1426,42	

Valores de δ em relação ao TMS para os dados de ^1H e ^{13}C , e aferidos ao Hg(Cl)₂, δ -1501 em relação ao Hg(CH₃)₂ para os dados de ^{199}Hg

Apesar de não existirem os espectros da base livre, os dados apresentados na Tabela 20 são consistentes com a formação do complexo. No espectro de ^1H não aparece o sinal relativo ao hidrogênio do aldeído, por volta de δ 10,5, mas sim um sinal de hidrogênio imínico, em δ 9,12 ppm. No espectro de ^{13}C não se observa o sinal relativo à carbonila do aldeído, que deveria aparecer acima de δ 190, e são observados os sinais em δ 177 e 176, relativos ao carboxilato do aminoácido e carbono imínico, respectivamente. O espectro de RMN de ^{199}Hg desse complexo apresenta um único sinal em δ -1426,42, deslocado mais de 10 ppm para alto campo em relação ao acetato de fenilmercúrio, comportamento muito semelhante ao do complexo [Hg(Ph)(bala2hnH)].

Apesar de não haverem dados de difração de raios X em monocristal, com base nas demais análises realizadas é possível propor uma estrutura para o complexo [Hg(Ph)(gaba2hnH)], indicada na Figura 13.

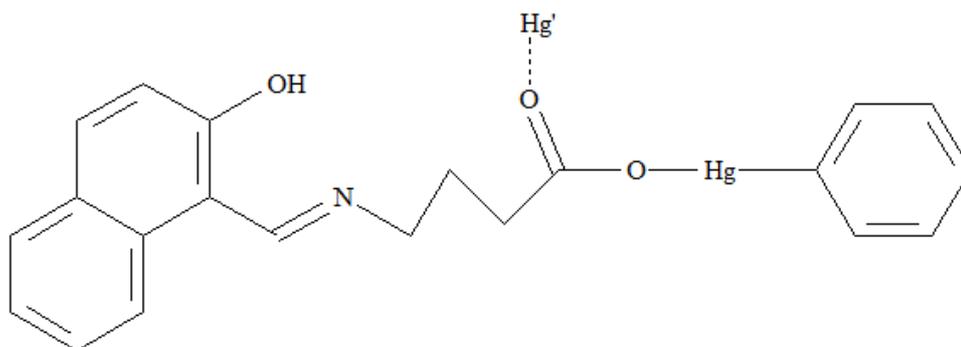


Figura 13. Estrutura proposta para o complexo [Hg(Ph)(gaba2hnH)]

3.5.2.5. RMN do complexo Hg(bala2hn)

Esse complexo tem comportamento diferente daquele do análogo organometálico. O complexo precipita imediatamente quando é adicionado o precursor metálico a uma solução metanólica da bala2hnH₂. Apesar da menor solubilidade, o composto é solúvel e estável em dmsO, o que possibilitou fazer análises de RMN de ¹H, ¹³C e ¹⁹⁹Hg; a Tabela 21 resume os dados obtidos, comparando-os com os da base livre.

Tabela 21. Dados de ressonância magnética multinuclear para o complexo Hg(bala2hn) e seus materiais de partida

RMN de ¹ H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH ₂
bala2hnH ₂	13,90	9,09 (s)	8,04 a 6,70	3,83 (t) e 2,50 (t)
Hg(bala2hn)	-	9,26 (d)	8,09 a 6,67	4,11 (t) e 2,78 (t)
RMN de ¹³ C				
bala2hnH ₂	177,35, 172,59, 159,23, 137,14, 134,23, 128,78, 127,81, 125,45, 125,05, 122,08, 118,46, 105,46, 46,77, 34,72			
Hg(bala2hn)	177,74; 174,51; 158,88; 137,02; 134,34; 128,71; 128,17; 127,89; 124,91; 121,87; 118,29; 105,34; 47,53; 36,98			
RMN de ¹⁹⁹ Hg				
Hg(OAc) ₂	-887,45	Hg(bala2hn)		-1419,67

Valores de δ em relação ao TMS para os dados de ¹H e ¹³C, e aferidos ao Hg(Cl)₂, δ -1501 em relação ao Hg(CH₃)₂ para os dados de ¹⁹⁹Hg

Na Tabela 21 pode se observar que o sinal relativo ao OH não aparece no espectro de ¹H do complexo. Essa observação e o rendimento da reação quando fornecidas proporções base X metal 1:1, 2:1 e 4:1 são consistentes com a formação do complexo com a base dianiônica. Comparando os dados da RMN de ¹³C do complexo e da base livre, se observa um comportamento semelhante ao análogo [Hg(Ph)(bala2hnH)]: uma variação de aproximadamente 0,3 ppm nos sinais relativos aos carbonos fenólico e ácido, e uma variação de 1,9 ppm para o sinal do carbono imínico, indicando que os compostos se comportam de maneira semelhante em solução. A grande variação de deslocamento dos sinais nos espectros de ¹⁹⁹Hg pode estar

relacionada com o fato de que, apesar de o ambiente químico ser semelhante (ligação com dois átomos de oxigênio), o ligante agora é quelato. Essa observação é coerente com o espectro de ^1H e o rendimento da reação em diferentes estequiometrias, e é possível inferir que, em solução, a espécie presente é do tipo 1, representado na Figura 8. A Figura 14 representa a estrutura proposta para o complexo $\text{Hg}(\text{bala2hn})$, baseada nas análises de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear.

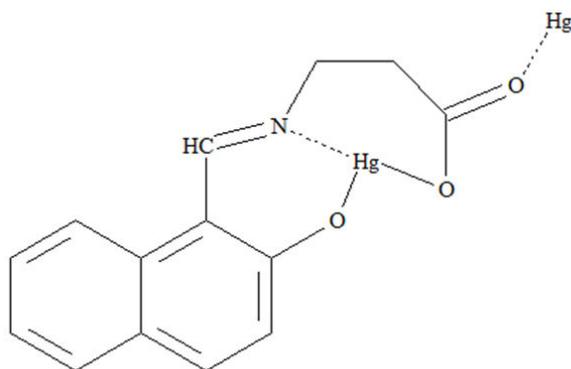


Figura 14. Estrutura proposta para o complexo $[\text{Hg}(\text{bala2hn})]$

3.5.2.6. RMN do complexo $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{baba2hnH})$

O complexo $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{baba2hnH})$ é instável em solução de dmsO. A decomposição fica evidenciada pelo desaparecimento do sinal do hidrogênio imínico no espectro de ^1H e pelo surgimento do sinal relativo ao aldeído no espectro de ^{13}C , em δ 189.

3.5.2.7. RMN do complexo $\text{Cd}(\text{balabrsal})$

A síntese do complexo $\text{Cd}(\text{balabrsal})$ apresenta excelente rendimento. O composto precipita imediatamente quando da adição do precursor metálico a uma solução metanólica do ligante. O composto é pouco solúvel, mas depois de dissolvido em dmsO quente, foi possível obter o espectro de ^{113}Cd , que requer uma concentração alta. Os espectros de ^1H e ^{13}C foram obtidos em dmsO- d_6 em soluções a temperatura ambiente. A Tabela 22 apresenta os

dados de ressonância magnética multinuclear do complexo Cd(balabrsal) e seus materiais de partida.

Tabela 22. Dados de RMN para o complexo Cd(balabrsal) e seus materiais de partida

RMN de ^1H				
	δ OH	δ CH=N	δ CH _{arom.}	δ CH ₂
balabrsalH ₂	13,47	8,55 (s)	7.66 a 6.85	3,79 (t) e 2,62 (t)
Cd(balabrsal)	-	8,18 (s)	7,27 a 6,58	3,64 (t) e 2,46 (t)
RMN de ^{13}C				
balabrsalH ₂	172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86			
Cd(balabrsal)	178,31; 170,25; 169,06; 137,19; 134,61; 125,53; 120,88; 101,60; 57,45; 37,35			
RMN de ^{199}Hg				
Cd(OAc) ₂	-18,34		Cd(balabrsal)	41,14

Valores de δ em relação ao TMS para os dados de ^1H e ^{13}C , e aferidos ao Cd(l)₂, δ 55,13 em relação ao Cd(ClO₄)₂ para os dados de ^{113}Cd

Os sinais observados no espectro de RMN de ^1H do complexo Cd(balabrsal) são coerentes com o rendimento da reação quando fornecidas proporções ligante X metal 1:1 e 2:1: o complexo formado é com a base dianiônica. No espectro de ^{13}C é possível observar deslocamentos significativos, de 5 ppm para baixo campo do sinal relativo ao carboxilato e à imina da base em relação ao sinal do complexo, e de quase 9 ppm, também para baixo campo, para o carbono fenólico. O sinal observado no espectro de RMN de ^{113}Cd do complexo é bastante deslocado para baixo campo, o que é coerente tanto com uma possível interação com o nitrogênio imínico (também observada nos espectros de RMN de ^{13}C) quanto com a formação de um complexo quelato. A Figura 15 representa a estrutura proposta para o complexo.

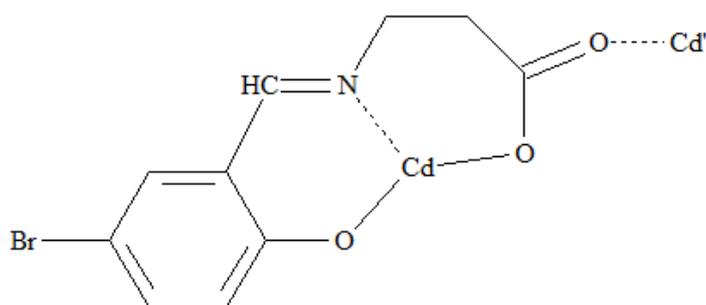


Figura 15. Estrutura proposta para o complexo [Cd(balabrsal)]

4. CONCLUSÃO

Foram sintetizadas as bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidroxi-naftalaldeído/5-bromosalicilaldeído com a β -alanina/ β -fenilalanina/ácido γ -aminobutírico, enquanto a reações de condensação do 2-hidroxi-naftalaldeído/5-bromosalicilaldeído com o ácido γ -aminobutírico não levaram a produtos isoláveis, o que deve estar relacionado com a formação do “Zwitterion” para esse aminoácido, diminuindo a eficiência da reação de condensação com o aldeído. Todas as bases isoladas foram satisfatoriamente caracterizadas por ponto de fusão, espectrometria de absorção no infravermelho e espectrometria de ressonância magnética nuclear.

As duas estratégias de síntese estudadas (com as bases de Schiff previamente preparadas ou utilizando uma mistura multicomponente) levaram à formação dos complexos pretendidos em muitos casos. Onde não foi possível obter as bases isoladas (bases de Schiff derivadas do ácido γ -aminobutírico), a síntese via mistura multicomponente se mostrou uma alternativa eficiente, e foram isolados cinco novos complexos dessa forma.

Ao todo, foram preparados dezessete novos complexos, sendo seis a partir do acetato de fenil-mercúrio(II), seis a partir do acetato de mercúrio(II) e cinco a partir do acetato de cádmio(II). Todos os complexos foram caracterizados satisfatoriamente por ponto de fusão e espectrometria de absorção no infravermelho. Os complexos sintetizados a partir acetato de mercúrio(II) e a partir do acetato de cádmio(II) se mostraram muito menos solúveis do que aqueles sintetizados a partir do acetato de fenil-mercúrio(II) e, portanto, em apenas dois casos (um para o acetato de cádmio(II) e um para o acetato de mercúrio(II)) foram caracterizados por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). O complexos obtidos a partir do acetato de fenil-mercúrio(II) são, em geral, solúveis e estáveis em solução (dmso), o que possibilitou que fossem satisfatoriamente caracterizados por RMN de ^1H , ^{13}C e ^{199}Hg .

Os complexos de fenil-mercúrio(II) com as bases de Schiff derivadas da condensação da β -alanina com o do 2-hidroxi-naftalaldeído e com o 5-bromosalicilaldeído geraram cristais apropriados para difração de raios X em

monocristal, revelando estruturas bem semelhantes, com o mercúrio bicoordenado, com três interações secundárias mais longas, em uma geometria praticamente linear em torno do átomo de mercúrio. O número de coordenação dos dois complexos pode ser convenientemente escrito como [2 + 3].

5. EXPERIMENTAL

5.1. Geral

Todos os solventes utilizados nesse trabalho foram adquiridos da VETEC e utilizados sem prévia purificação. A β -alanina e o acetato de mercúrio(II) utilizados foram adquiridos da Fluka, o acetato de cádmio(II) foi comprado da BDH Chemicals e os demais reagentes adquiridos da Sigma Aldrich, e todos foram utilizados sem purificação prévia.

Os complexos de cádmio, mercúrio ou fenil-mercúrio foram preparados segundo três metodologias:

- a) Reação dos precursores metálicos com as bases isoladas
- b) Metodologia multicomponente: são misturados o aldeído, o aminoácido e o precursor metálico no mesmo meio reacional, sem obter a base isolada.
- c) Reação dos precursores metálicos com o sal de potássio da base

Em alguns casos, a metodologia (a) e (b) levaram aos mesmos produtos, com rendimentos muito semelhantes, e, nesses casos, apenas uma das metodologias será completamente descrita aqui. A metodologia (c) somente foi utilizada em uma reação, e levou a resultados muito semelhantes àqueles da metodologia (a).

5.2. Instrumentação e técnicas experimentais

5.2.1. Pontos de Fusão (P.F.)

Os pontos de fusão foram determinados sem correção em um aparelho MELT-TEMP II, usando capilar de vidro.

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

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr em um espectrômetro FT-IR BOMEM modelo MB 100 na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

5.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (300 MHz para ^1H), em solução de DMSO- d_6 , a não ser quando indicado. Os espectros de ^1H e ^{13}C estão todos referenciados ao TMS.

Uma referência internacionalmente aceita para a RMN de ^{113}Cd é uma solução aquosa 1 mol/L de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, embora o composto de referência padrão seja o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ puro. Por questões de conveniência (tempo de relaxação), são utilizadas referências secundárias, como o CdI_2 , que foi a referência secundária externa (pelo método de substituição) utilizada neste trabalho. Todos os espectros de ^{113}Cd serão, portanto, apresentados aferidos ao CdI_2 , δ 55,13 em relação ao $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ($\delta = 0$). As análises de RMN de ^{113}Cd foram conduzidas utilizando os seguintes parâmetros: janela de 59880 Hz (53 a -845 ppm); d^1 de 10 segundos; 20000 transientes; com o desacoplador na sequência 'yyy', ou seja, ligado durante todo o experimento; TPWR de 54 dB e um pW de 7,05 μs (pW 90 = 14,10 μs); com LB (line broadening) 50.

A referência internacional aceita para a RMN de ^{199}Hg é o dimetilmercúrio(II), mas devido à alta toxicidade desse composto, referências secundárias têm sido utilizadas, como o cloreto de mercúrio(II), que foi a referência secundária externa (pelo método de substituição) utilizada neste trabalho, e todos os espectros de ^{199}Hg serão, portanto, apresentados aferidos ao $\text{Hg}(\text{Cl})_2$, δ -1501 em relação ao dimetilmercúrio(II) ($\delta = 0$). As análises de RMN de ^{199}Hg foram conduzidas utilizando os seguintes parâmetros: janela de 75188 Hz (-600 a -2000 ppm); d^1 de 2 segundos; 20000 transientes; com o desacoplador na sequência 'yyy', ou seja, ligado durante todo o experimento;

TPWR de 58 dB e um pW de 6,80 μ s (pW 90 = 13,80 μ s); com LB (line broadening) 30.

5.2.4. Difração de raios X em monocristal

A coleta dos dados de difração de raios X dos compostos foi realizada a temperatura ambiente (23°C) em um difratômetro automático com monocromador de grafite e detector de área, Bruker SMART Apex II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker) e fonte de radiação Mo-K α (λ = 0,71073 Å) para o complexo [Hg(Ph)(bala2hn)] e para o sal de potássio da base balabrsalH₂; e em um difratômetro APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker) com monocromador de grafite, com fonte de radiação Mo-K α (λ = 0,71073 Å) para o complexo [Hg(Ph)(balabrsal)].

5.3. Preparação das bases de Schiff

5.3.1. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bala2hnH₂)

Essa base foi obtida conforme o procedimento adotado por Tascioglu et al.²⁴ A um balão contendo uma solução aquosa (5 mL) de β -alanina (89.09 mg, 1 mmol), sob refluxo a 80 °C por 30 minutos, foi adicionada uma solução metanólica (20 mL) de naftaldeído (172 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado dourado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com água gelada (5 mL) e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 97% (236 mg). P.f.: 208-210 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3443 (ν OH), 1719 (ν C=O), 1644 (C=N), 1545 (ν_{ass} COO), 1368 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 13,92 (s, 1H, OH), 9,09 (s, 1H, CH=N), 8,04 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 8,1 Hz), 7,72 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 9,3 Hz), 7,63 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,42 (m, 1H, CH_{arom.}, J = 6,3 Hz), 7,18 (m, 1H, CH_{arom.}, J = 6,3 Hz), 6,7 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 9,3 Hz), 3,83 (t, 2H, CH₂, J =

6,3 Hz), 2,50 (t, 2H, CH₂, *J* = 6,3 Hz); ¹³C{¹H} δ 177,35, 172,59, 159,23, 137,14, 134,23, 128,78, 127,81, 125,45, 125,05, 122,08, 118,46, 105,46, 46,77, 34,72.

5.3.2. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β-fenilalanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bphala2hnH₂)

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 2-hidroxinaftaldeído (172 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada β-fenilalanina (165 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 91% (289 mg). P.f.: 215-218 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3435 (ν OH), 1702 (ν C=O), 1625 (C=N), 1546 (ν_{ass} COO), 1372 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 10,82 (s, 1H, OH), 9,32 (s, 1H, CH=N), 8,12 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 8,4 Hz), 7,83 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 9,3 Hz), 7,72 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 7,8 Hz), 7,43 (m, 8H, CH_{arom.}), 5,27 (dd, 1H, CH, *J* = 5,5 Hz, *J* = 5,9 Hz), 3,10 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} δ 175,41; 172,45; 159,66; 140,95; 137,90; 134,13; 129,56; 129,45; 128,81; 128,52; 127,12; 126,17; 124,53; 123,43; 119,21; 106,70; 63,40; 41,69.

5.3.3. Preparação da base de Schiff derivada da condensação do ácido β-aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído (baba2hnH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 2-hidroxinaftaldeído (172 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionado o ácido β-aminobutírico (103 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 88% (226 mg). P.f.: 210-205 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3454 (ν OH), 1701 (ν C=O), 1636 (C=N), 1543 (ν_{ass} COO), 1384 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 14,26 (s, 1H, OH), 9,16 (s, 1H, CH=N), 8,09 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 8,5 Hz), 7,74 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 9,3 Hz), 7,65 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,43 (m, 1H, CH_{arom.}),

7,21 (m, 1H, CH_{arom.}), 6,74 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,3$ Hz), 4,13 (m, 1H, CH), 2,69 (m, 2H, CH₂), 1,38 (m, 3H, CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 175,54; 172,02; 158,05; 136,67; 133,98; 128,77; 127,75; 125,27; 124,72; 122,16; 118,57; 105,64; 54,50; 21,20.

5.3.4. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromosalicilaldeído (balabrsalH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada a β -alanina (89.09 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 95% (258 mg). P.f.: 115-117 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3434 (ν OH), 1718 (ν C=O), 1659 (C=N), 1576 (ν_{ass} COO), 1410 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 13,47 (s, 1H, OH), 8,55 (s, 1H, CH=N), 7,66 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,5$ Hz), 7,46 (m, 1H, CH_{arom.}), 6,85 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,8$ Hz), 3,79 (t, 2H, CH₂, $J = 6,6$ Hz) 2,62 (t, 2H, CH₂, $J = 6,4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86.

5.3.5. Preparação da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 5-bromosalicilaldeído (bphalabrsalH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada a β -fenilalanina (165 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 90% (313 mg). P.f.: 156-160 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3425 (ν OH), 1705 (ν C=O), 1628 (C=N), 1557 (ν_{ass} COO), 1393 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 13,25 (s, 1H, OH), 12,36 (s, 1H, OH), 8,66 (s, 1H, CH=N), 7.72 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,5$

Hz), 7,41 (m, 6H, CH_{arom.}), 6,87 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,8$ Hz), 4,86 (dd, 1H, CH, $J = 8,1$ Hz, $J = 8,2$ Hz), 2,93 (m, 2H, CH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 172,23; 164,71; 159,84; 142,00; 135,44; 133,99; 129,16; 128,03; 127,33; 120,86; 119,36; 109,97; 69,294; 42,44.

5.3.6. Preparação da base de Schiff derivada da condensação do ácido β -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído (bababrsalH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionado o ácido β -aminobutírico (103 mg, 1 mmol) O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 91% (260 mg). P.f.:145-148 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3422 (ν OH), 1716 (ν C=O), 1635 (C=N), 1560 (ν_{ass} COO), 1397 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 13,42 (s, 1H, OH), 8,57 (s, 1H, CH=N), 7,69 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,5$ Hz), 7,47 (dd, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,5$ Hz, $J = 8,8$ Hz), 6,85 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,8$ Hz), 3,82 (m, 1H, CH), 2,51 (m, CH₂), 1,26 (m, 3H, CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 172,19; 163,34; 159,77; 134,65; 133,43; 120,15; 118,88; 109,06; 60,14; 41,75; 21,69.

5.3.7. Preparação do sal de potássio da base balabrsalH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) da balabrsalH₂ (272 mg, 1mmol) sob refluxo a 60 °C por 10 minutos foi adicionado o tert-butóxido de potássio (112 meg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, a solução amarela levemente turva obtida foi deixada evaporar ao ar. Os cristais amarelos formados após 24 horas de evaporação ao ar foram filtrados e secos ao ar. O rendimento dessa reação foi de 95% (294 mg). P.f.: 158-159 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3396 (ν OH), 1718 (ν C=O), 1638 (C=N), 1584 (ν_{ass} COO), 1422 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 8,50 (s, 1H, CH=N), 7,60 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,39 (m, 1H, CH_{arom.}),

6,78 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,8$ Hz), 3,71 (t, 2H, CH₂, $J = 6,6$ Hz) 2,62 (t, 2H, CH₂, $J = 6,4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86.

5.4. Preparação dos complexos partindo do acetato de cádmio(II)

5.4.1. Metodologia (a)

5.4.1.1. Preparação do complexo de cádmio com a balabrsalH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da balabrsalH₂ (136 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de cádmio (133 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo pálido formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 96% (183 mg) P.F.: > 302 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3331 (ν OH), 1636 (C=N), 1590 e 1526 (ν_{ass} COO), 1394 e 1382 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 8,18 (s, 1H, CH=N), 7,27 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,8$ Hz), 7,15 (dd, 1H, CH_{arom.}, $J = 2,8$ Hz, $J = 9,0$ Hz), 6,58 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,0$ Hz), 3,64 (t, 2H, CH₂, $J = 4,2$ Hz), 2,46 (t, 2H, CH₂, $J = 5,0$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 178,31; 170,25; 169,06; 137,19; 134,61; 125,53; 120,88; 101,60; 57,45; 37,35. ^{113}Cd δ 41,14.

5.4.1.2. Preparação do complexo de cádmio com a bababrsalH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da bababrsalH₂ (143 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de cádmio (133 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo pálido formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 95% (188 mg) P.F.: > 287 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3460 (ν OH), 1626

(C=N), 1586 e 1558 (ν_{ass} COO), 1407 e 1383 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.4.1.3. Preparação do complexo de cádmio com a bphalabrsalH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da bphalabrsalH₂ (174 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de cádmio (133 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo pálido formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 76% (172 mg) P.F.: >203 (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3428 (ν OH), 1620 (C=N), 1586 e 1549 (ν_{ass} COO), 1408 e 1381 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.4.2. Metodologia (b)

5.4.2.1. Preparação do complexo de cádmio com a balabrsalH₂

Essa metodologia levou ao mesmo produto da metodologia (a). Vide seção 5.4.1.1.

5.4.2.2. Preparação do complexo de cádmio com a bababrsalH₂

Essa metodologia levou ao mesmo produto da metodologia (a). Vide seção 5.4.1.2.

5.4.2.3. Preparação do complexo de cádmio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxi-naftaldeído

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) ácido γ -aminobutírico (51 mg, 0,5 mmol), sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos foram adicionados o 2-hidroxi-naftaldeído (86 mg, 0,5 mmol) e o acetato de cádmio (133 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com CH_2Cl_2 (5 mL), e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 65% (119 mg). P.F.: > 283-286 °C. IV (KBr, cm^{-1}) 3441 (ν OH), 1638 (C=N), 1545 e 1520 (ν_{ass} COO), 1406 e 1368 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.4.2.4. Preparação do complexo de cádmio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) ácido γ -aminobutírico (51 mg, 0,5 mmol), sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos foram adicionados o 5-bromosalicilaldeído (100 mg, 0,5 mmol) e o acetato de cádmio (133 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 71% (140 mg). P.F.: 278 - 281 °C. IV (KBr, cm^{-1}) 1636 (C=N), 1576 e 1541 (ν_{ass} COO), 1405 e 1382 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.5. Preparação dos complexos partindo do acetato de fenil-mercúrio(II)

5.5.1. Metodologia (a)

5.5.1.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a bala2hnH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da BSBALA2HN (121 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, a solução amarelada obtida foi deixada evaporar ao ar. O precipitado amarelo formado após 24 horas foi filtrado e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 68% (176 mg) P.F.: >160 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3412 (ν OH), 1637 (C=N), 1576 e 1541 (ν_{ass} COO), 1403 e 1355 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 13,89 (s, 1H, OH), 9,09 (d, 1H, CH=N, *J* = 8,6 Hz), 8,05 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 8,3 Hz), 7,70 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 9,4 Hz), 7,61 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,30 (m, 6H, CH_{arom.}), 6,68 (d, 1H, CH_{arom.}, *J* = 9,3 Hz), 3,85 (t, 2H, CH₂, *J* = 7,4 Hz), 2,69 (t, 2H, CH₂, *J* = 6,3 Hz); ¹³C{¹H} δ 177,61; 173,90; 158,98; 146,85; 136,90; 134,32; 128,73; 128,18; 127,89; 127,74; 125,66; 124,95; 121,92; 118,29; 105,38; 47,33; 36,32. ¹⁹⁹Hg δ - 1431,92.

5.5.1.2. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a baba2hnH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da baba2hnH₂ (128 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, a solução amarelada obtida foi deixada evaporar ao ar. O precipitado amarelo formado após 24 horas foi filtrado e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 86% (229 mg) P.F.: 177 – 178 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3425 (ν OH), 1634 (C=N), 1576 e 1541 (ν_{ass} COO), 1400 e 1363 (ν_{sim} COO). Devido à instabilidade do complexo em solução não foi possível a análise por RMN.

5.5.1.3. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a balabrsalH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da balabrsalH₂ (136 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. A solução amarela obtida foi deixada evaporar ao ar. O precipitado cristalino amarelo formado após 24 horas foi filtrado e seco ao ar. O rendimento total dessa reação foi de, praticamente, 100% (272 mg). P.F.: 180 – 181 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3406 (ν OH), 1647 (C=N), 1574 e 1511 (ν_{ass} COO), 1430 e 1406 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 13,67 (s, 1H, OH), 8,57 (s, 1H, CH=N), 7,66 (s, 1H, CH_{arom}), 7,30 (m, 6H, CH_{arom}), 6,82 (s, 1H, CH_{arom}), 3,84 (t, 2H, CH₂, J = 6,6 Hz), 2,64 (t, 2H, CH₂, J = 6,8 Hz); ¹³C{¹H} δ 174,55; 165,28; 160,86; 145,98; 136,98; 136,19; 134,80; 133,66; 128,16; 127,85; 120,01; 119,52; 108,31; 54,80; 36,98; 22,91. ¹⁹⁹Hg δ -1422.13.

5.5.1.4 Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a bphalabrsalH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da bphalabrsalH₂ (159 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. O precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. A solução amarelada obtida foi deixada evaporar ao ar. O precipitado amarelo formado após 24 horas foi filtrado e seco ao ar. O rendimento total dessa reação foi de 77% (229 mg) P.F.: 155 – 157 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3418 (ν OH), 1636 (C=N), 1560 e 1508 (ν_{ass} COO), 1430 e 1400 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 13,49 (s, 1H, OH), 8,69 (s, 1H, CH=N), 7,72 (s, 1H, CH_{arom}), 7,33 (m, 10H, CH_{arom}), 6,86 (d, 1H, CH_{arom}, J = 8,8 Hz), 4,89 (m, 1H, CH), 2,91 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} δ 173.67, 164.09, 159.50, 145.76, 142.05, 136.92, 134.77, 133.56, 128.59, 128.16, 127.86, 127.35, 126.77, 120.35, 118.80, 109.27, 69.67, 44.19.

5.5.2. Metodologia (b)

5.5.2.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a base H_2

Essa metodologia levou ao mesmo produto da metodologia (a). Vide seção 5.5.1.3.

5.5.2.2. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) ácido γ -aminobutírico (51 mg, 0,5 mmol), sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos foram adicionados o 2-hidroxinaftaldeído (86 mg, 0,5 mmol) e o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, o precipitado marrom amarelado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com CH_2Cl_2 (5 mL), e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 67% (178 mg). P.F.: >143 °C (dec.). IV (KBr, cm^{-1}) 3412 (ν OH), 1636 (C=N), 1559 e 1508 (ν_{ass} COO), 1431 e 1409 (ν_{sim} COO). RMN de ^1H δ 14,02 (s, 1H, OH), 9,12 (s, 1H, CH=N), 8,07 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,4$ Hz), 7,72 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,4$ Hz), 7,63 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,30 (m, 7H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,71 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,3$ Hz), 3,71 (t, 2H, CH_2 , $J = 7,2$ Hz), 2,33 (t, 2H, CH_2 , $J = 7,1$ Hz), 1,96 (t, 2H, CH_2 , $J = 6,9$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 177,45; 176,00; 159,12; 145,81; 136,97; 134,23; 128,74; 128,20; 127,91; 127,76; 125,54; 125,01; 121,98; 118,37; 105,55; 50,26; 33,21; 26,75; 23,00. ^{199}Hg δ -1426,42.

5.5.3. Metodologia (c)

5.5.3.1. Preparação do complexo de fenil-mercúrio com a balabrsalH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) do sal de potássio da base balabrsalH₂ (155mg, 0,5 mmol) sob refluxo a 60 °C por 10 minutos foi adicionado o acetato de fenil-mercúrio (168 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, a solução amarela obtida foi deixada evaporar ao ar. O pó amarelo obtido após 24 horas foi filtrado e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 93% (273 mg). P.F.: > 178 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3436 (ν OH), 1640 (C=N), 1581 e 1521 (ν_{ass} COO), 1429 e 1398 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 8,51 (s, 1H, CH=N), 7,30 (m, 8H, CH_{arom}), 3,78 (t, 2H, CH₂, J = 6,4 Hz), 2,42 (t, 2H, CH₂, J = 6,5Hz); ¹³C{¹H} δ 175,19; 174,31; 173,39; 138,31; 138,16; 136,30; 130,19; 126,31; 120,26; 117,85; 101,41; 60,07; 59,79; 59,48; 36,20.

5.6. Preparação dos complexos partindo do acetato de mercúrio(II)

5.6.1. Metodologia (a)

5.6.1.1. Preparação do complexo de mercúrio com a bala2hnH₂

A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da BSBALA2HN (121 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 92% (203 mg) P.F.: 232 – 233 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3347 (ν OH), 1638 (C=N), 1573 e 1543 (ν_{ass} COO), 1403 e 1357 (ν_{sim} COO). RMN de ¹H δ 9,26 (s, 1H, CH=N), 8,09 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 6,6 Hz), 7,63 (m, 2H, CH_{arom.}), 7,39 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,15 (m, 1H, CH_{arom.}), 6,67 (d, 1H, CH_{arom.}, J =

9,2 Hz); 4,11 (t, 2H, CH₂, $J = 7,5$), 2,78 (t, 2H, CH₂, $J = 4,9$); ¹³C{¹H} δ 177,74; 174,51; 158,88; 137,02; 134,34; 128,71; 128,17; 127,89; 124,91; 121,87; 118,29; 105,34; 47,53; 36,98. ¹⁹⁹Hg δ -1419,67.

5.6.1.2. Preparação do complexo de mercúrio com a balabrsalH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da balabrsalH₂ (136 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 92% (216 mg) P.F.: > 150 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3335 (ν OH), 1651 (C=N), 1568 e 1514 (ν_{ass} COO), 1414 e 1393 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.6.1.3. Preparação do complexo de mercúrio com a bphalabrsalH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da bphalabrsalH₂ (174 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 89% (243 mg) P.F.: > 272 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3335 (ν OH), 1632 (C=N), 1568 e 1515 (ν_{ass} COO), 1397 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.6.1.4. Preparação do complexo de mercúrio com a bababrsalH₂

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (10 mL) da bababrsalH₂ (145 mg, 0,5 mmol) sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos, foi adicionado o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 90% (217 mg) P.F.: > 175 °C (dec.). IV (KBr, cm⁻¹) 3361 (ν OH), 1644 (C=N), 1572 e 1515 (ν_{ass} COO), 1401 e 1345 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.6.2. Metodologia (b)

5.6.2.1. Preparação do complexo de mercúrio com a BALA2HNH₂

Essa metodologia levou ao mesmo produto da metodologia (a). Vide seção 5.6.1.1.

5.6.2.2. Preparação do complexo de mercúrio com a balabrsalH₂

Essa metodologia levou ao mesmo produto da metodologia (a). Vide seção 5.6.1.2.

5.6.2.3. Preparação do complexo de mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ-aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído

A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) ácido γ-aminobutírico (51 mg, 0,5 mmol), sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos foram adicionados o 2-hidroxinaftaldeído (86 mg, 0,5 mmol) e o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com CH₂Cl₂ (5 mL), e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 68% (155 mg). P.F.: 269 - 271 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3399 (ν OH), 1621 (C=N), 1560 e 1545 (ν_{ass} COO), 1399 e

1361 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

5.6.2.4. Preparação do complexo de mercúrio com a base de Schiff derivada da condensação do ácido γ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído

Esse complexo foi preparado de maneira semelhante à descrita acima. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) ácido γ -aminobutírico (51 mg, 0,5 mmol), sob refluxo, a 60 °C, por 10 minutos foram adicionados o 5-bromosalicilaldeído (100 mg, 0,5 mmol) e o acetato de mercúrio (159 mg, 0,5 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por duas horas. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 77% (186 mg). P.F.: > 177 °C (dec.). IV (KBr, cm^{-1}) 3389 (ν OH), 1683 (ν C=O), 1624 (C=N), 1558 e 1522 (ν_{ass} COO), 1406 e 1377 (ν_{sim} COO). Devido à insolubilidade do material nos solventes usuais, não foi possível a realização da análise por RMN.

6. REFERÊNCIAS

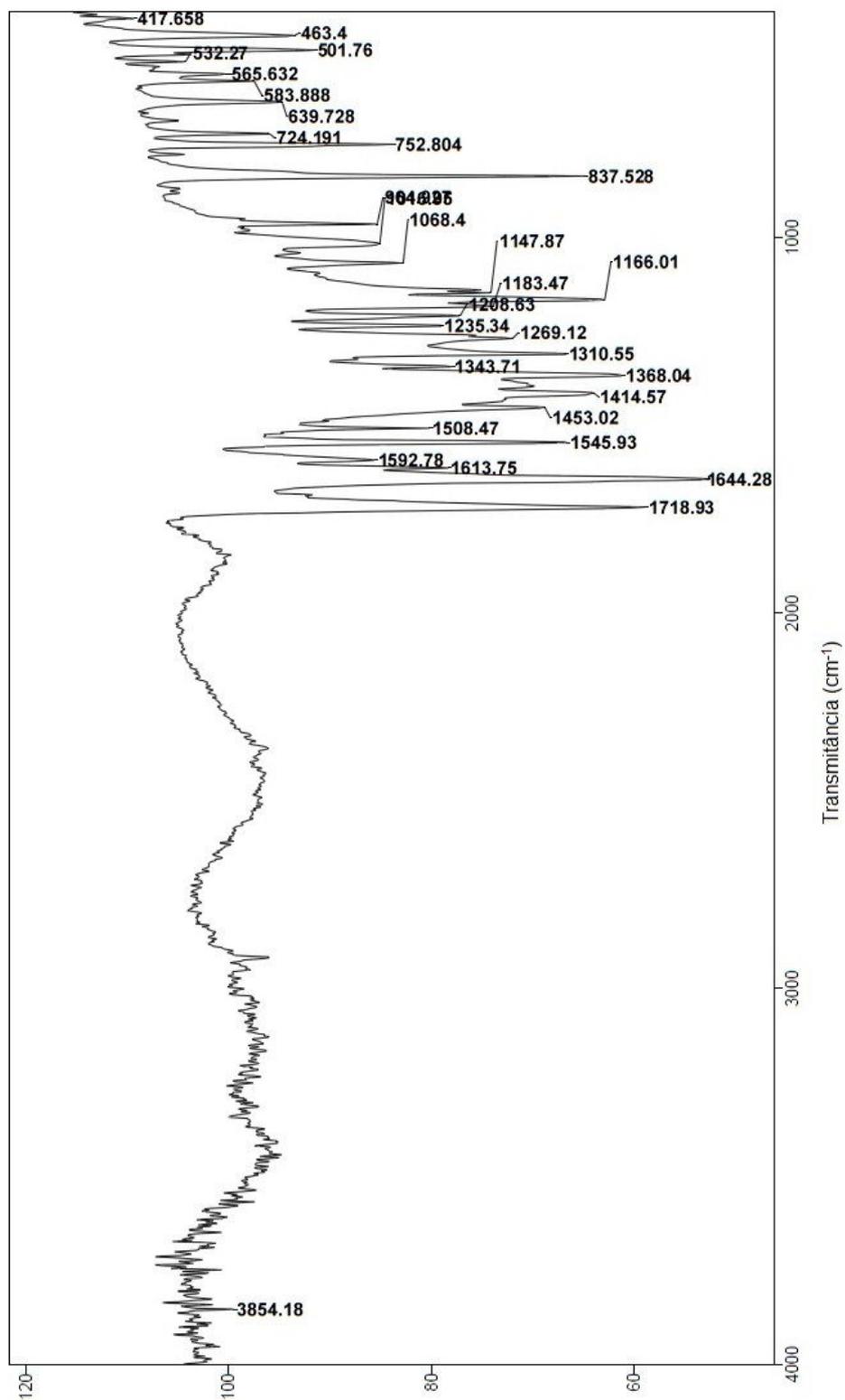
- [1] Shimazaki, Y.; Takani, M.; Yamauchi, O. *Dalton Trans.*, **2009**, 7854–7869.
- [2] Yamauchi, O.; Odani, Y.; Takani, M. *J. Chem Soc.*, **2002**, 3411-3421
- [3] May, P.M.; Smith, G.L.; Williams, D.R. *Heavy metal environ. em: Proceedings of the Third International Conference*, **1981**, 632–634.
- [4] Jones, M.M.; Singh, P.K.; Gale, G.R.; Smith, A.B.; Atkins, L.M.; *Pharmacol. Toxicol.*, **1992**, 70, 336.
- [5] Ochoa, P. A.; Rodríguez-Tapiador, M. I.; Alexandre, S. S.; Pastor, C.; Zamora, F. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 1540.
- [6] Wazeer, M. I. M.; Isab, A. A.; Fettouhi, M. *Polyhedron*, **2007**, 26, 1725
- [7] Kuriyama, S.; Inomata, Y.; Arai, Y.; Howell, F. S. *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 1299.
- [8] Amin, R.; Krammer, R.; Abdel-Kader, N.; Verwanger, T.; El-Ansary, A. *European J. Med. Chem.* **2010**, 45, 372.
- [9] Spentagel, W. J.; Klotz, I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8199.
- [10] Taguchi, K.; Westheimer, F. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7413.
- [11] Martin, R. B. *Inorg. Chem. Comm.*, **1987**, 26, 2197.
- [12] Martell, A. E.; Taylor, P. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2734.
- [13] Ramnauth, R.; Al-Juaid, S.; Motevalli, M.; Parkin, B.; Sullivan, A. C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4072.
- [14] Nayak, S.; Nayek, H. P.; Dehen, S.; Powell, A. K.; Reedjik, J. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2699.
- [15] Bian, H.; Huang, F.; Yang, X.; Yu, Q.; Liang, H. *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 802.
- [16] Arish, D.; Nair, M. S. *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63, 1619.
- [17] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2^a. ed. Butterworth Heinemann. Oxford, **2002**.
- [18] Wright, J. G.; Natan, M. J.; MacDonnell, F. M.; Ralston, D. M. O'halloran, T. V. *Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry*. Wiley-Interscience. Nova Iorque, **1990**.
- [19] Bradley, D. C.; Kunchur, N. R. *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 8, 2258
- [20] Haberkorn, R. A.; Que, L.; Gillum, W. O.; Holm, R. H.; Liu, C. S.; Lord, R. C. *Inorg. Chem.*, **1976**, 10, 2408.

- [21] Cardin, A. D.; Ellis, P. D.; Odo,, J. D.; Howard, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 7, 1672.
- [22] Wu, K. Y.; Hsieh, C. C.; Horng, Y. C. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2085.
- [23] Hui, R. H.; Zhou, P.; You, Z. L. *J. Struct. Chem.*, **2010**, 51, 1201.
- [24] Tascioglu, S.; Yalcin, B.; Nasrullayeva, T. M.; Andac, Ö.; Buyukgungor, O.; Aydin, A.; Mejidov, A. A. *Polyhedron*. **2006**, 25, 1279.
- [25] Ramek, M.; Nagy, P. I. *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 6854.
- [26] Venugopal, A.; Berger, R. J. F.; Willner, A.; Pape, T.; Mitzel, N. W. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4506.
- [27] Murayama, K.; Aoki, K. *Inorg. Chim. Acta*. **1998**, 281, 36.
- [28] Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem Soc.*, **2005**, 127, 8457.
- [29] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 6^a Ed. John Wiley & Sons. Hoboken, **2009**.

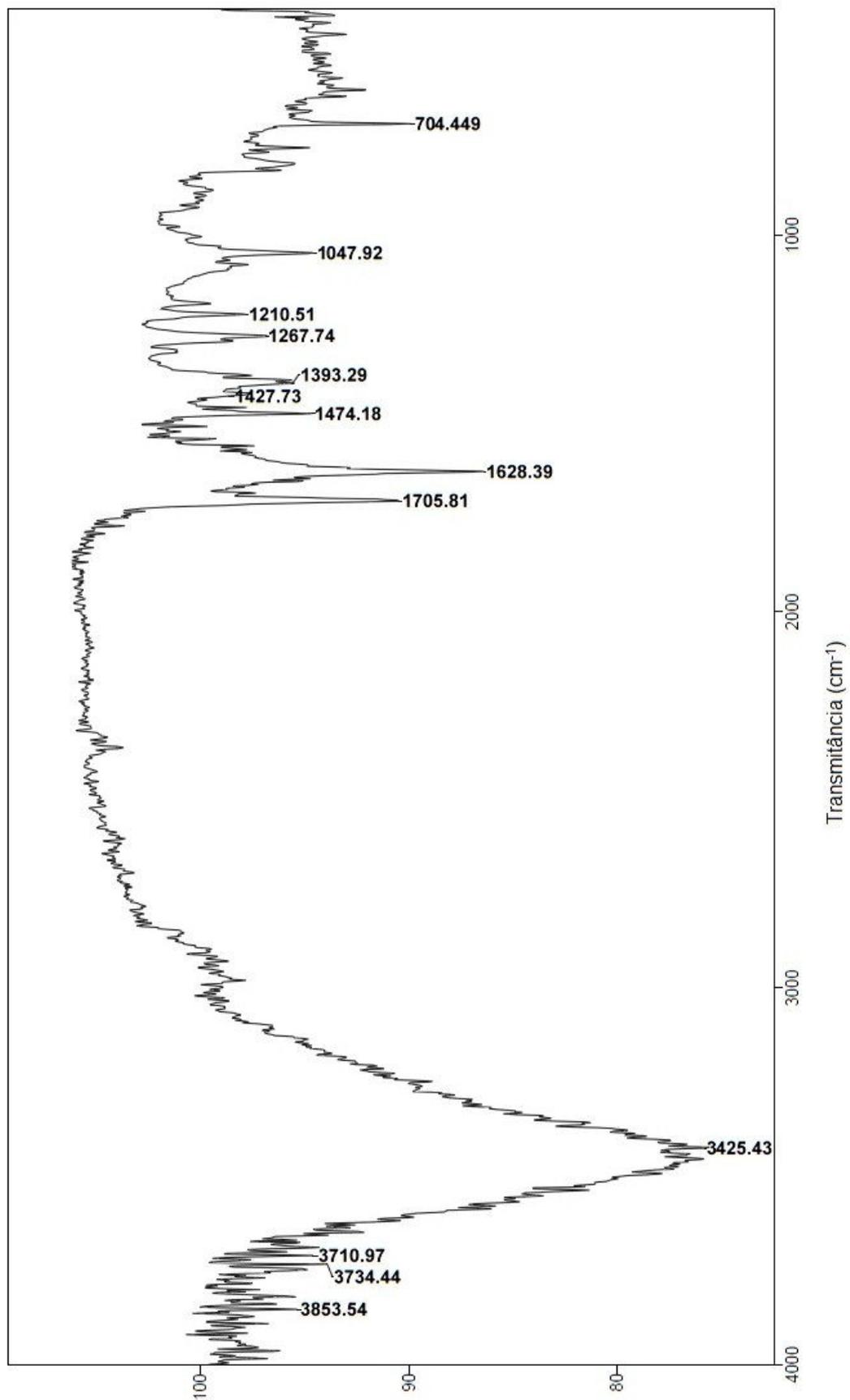
ANEXOS

Anexo 1. Espectros de absorção na região do infravermelho

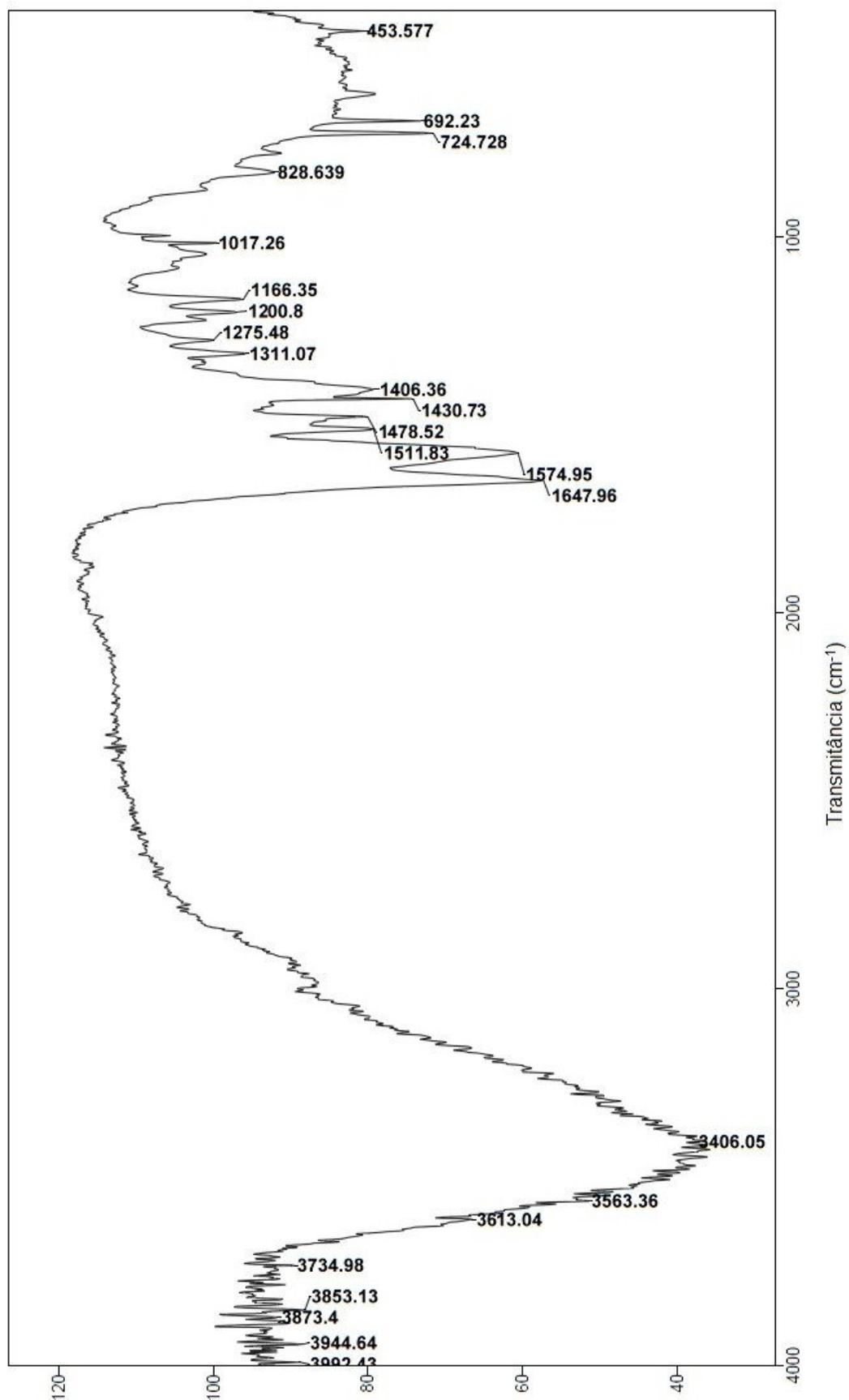
Anexo 1a. Espectro da base bala 2hnH₂



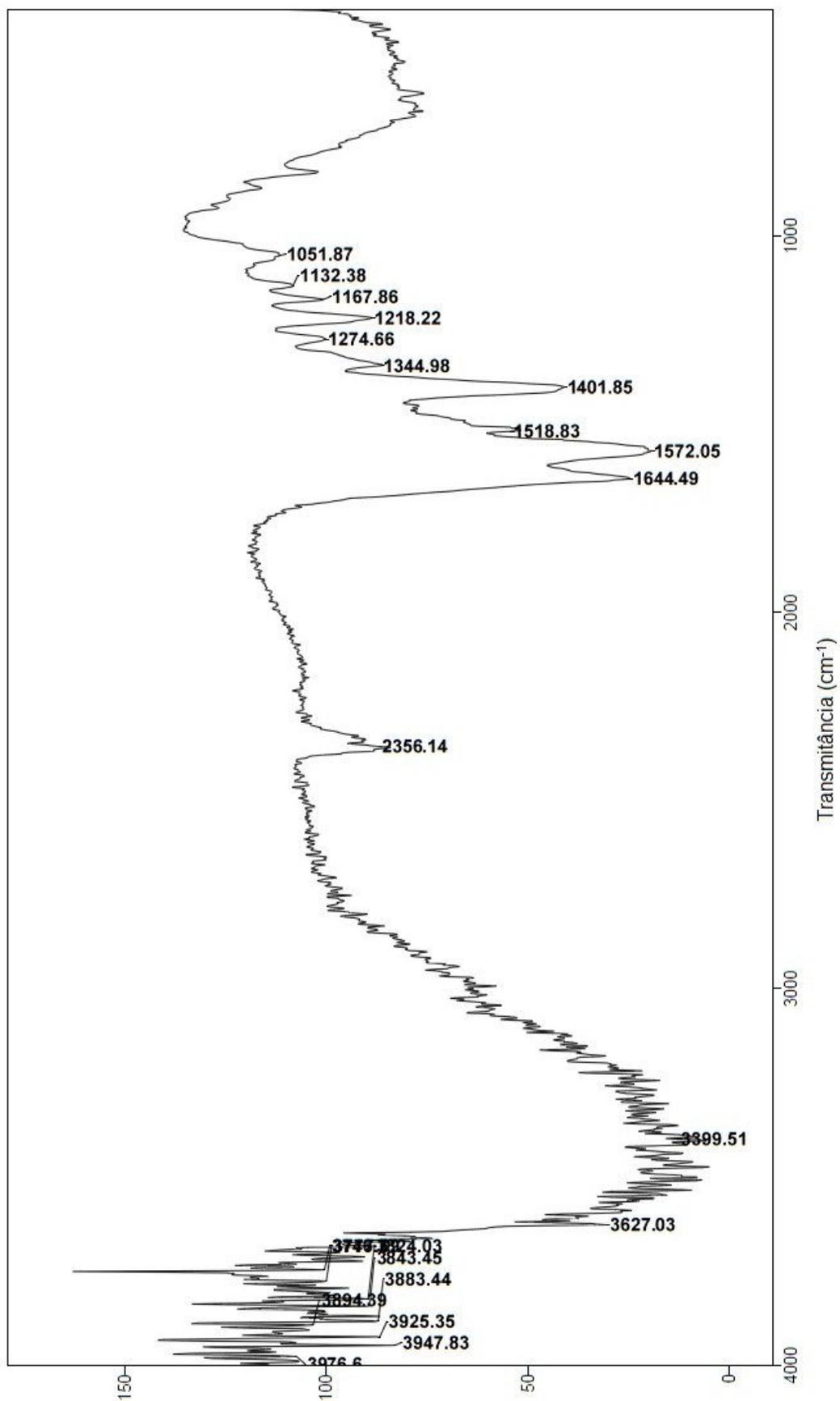
Anexo 1b. Espectro da base bphalabrsalH₂



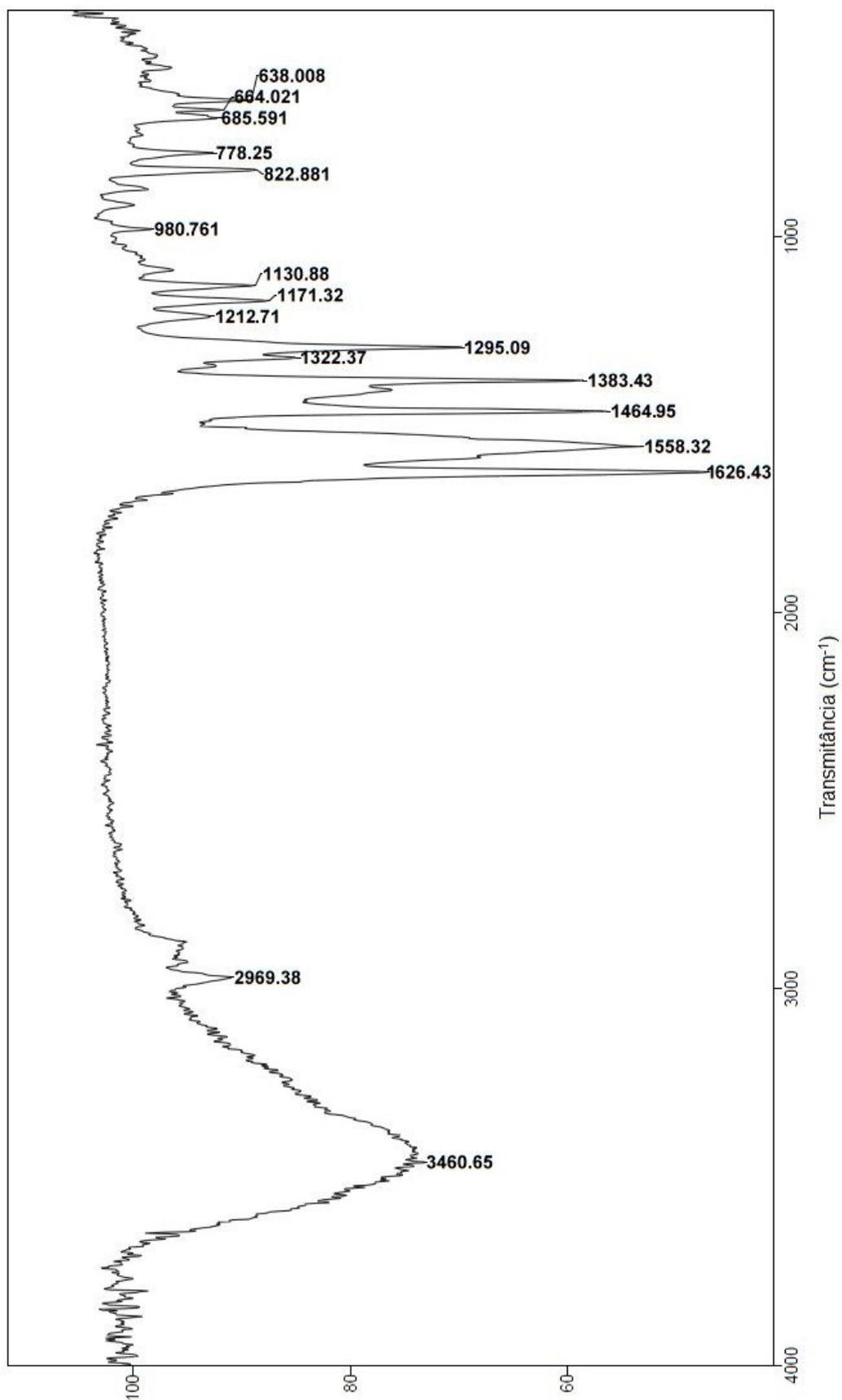
Anexo 1c. Espectro do complexo [Hg(Ph)(balabrsalH)]



Anexo 1d. Espectro do composto Hg(bababrsal)

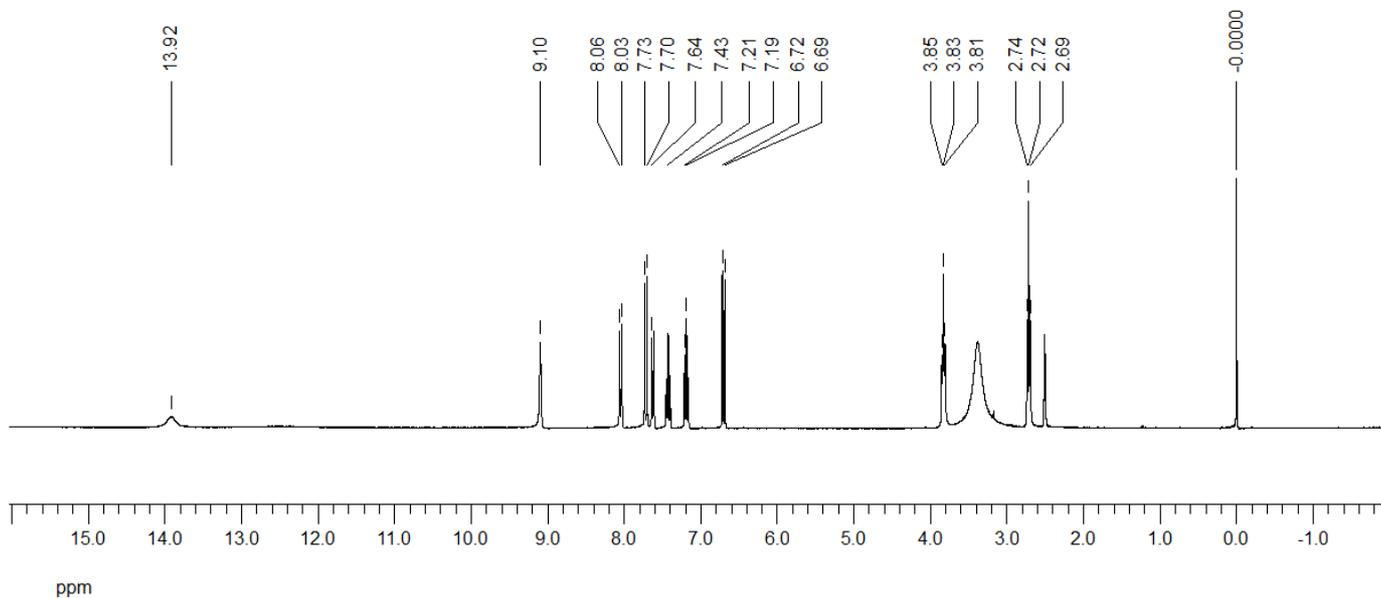


Anexo 1e. Espectro do composto Cd(bababrsal)

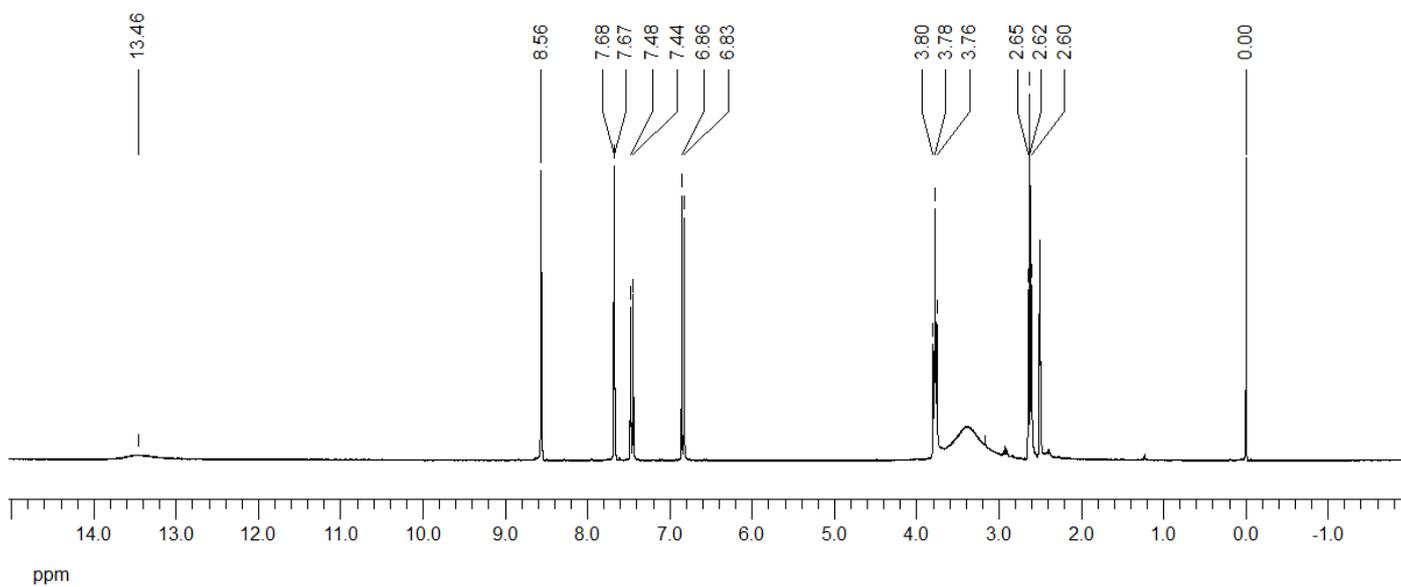


Anexo 2. Espectros de ressonância magnética nuclear das bases de Schiff

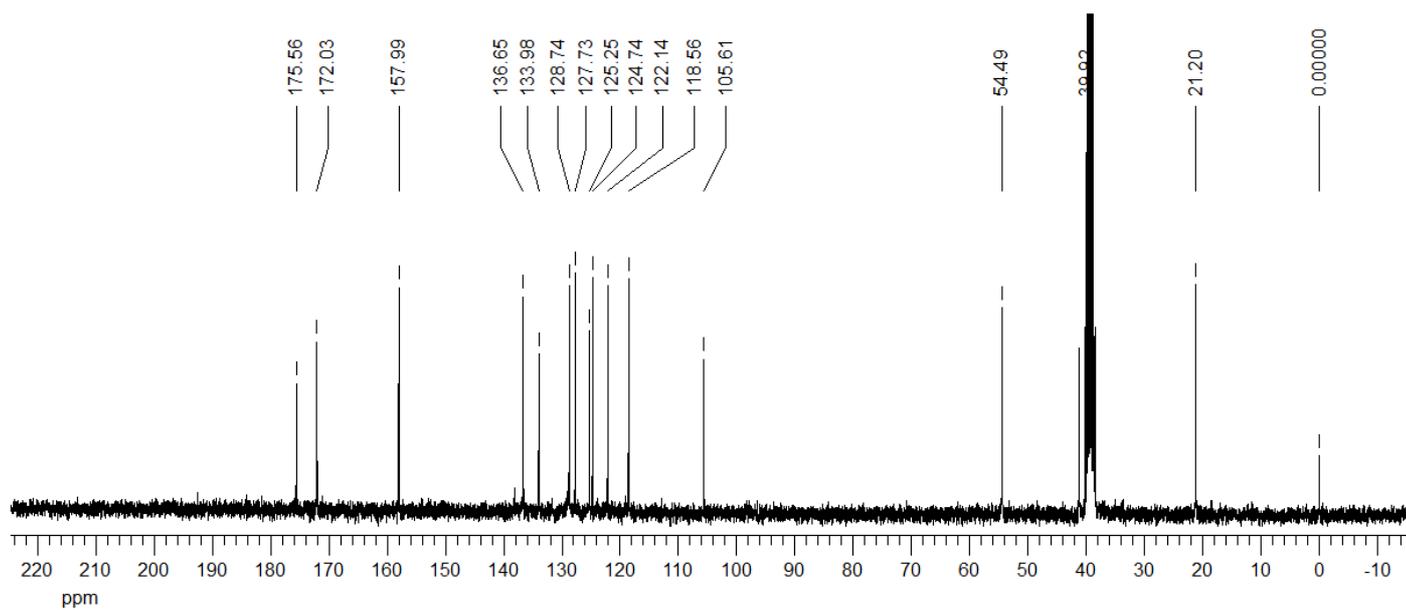
Anexo 2a. Espectro de RMN de ^1H da base de Schiff bala2hnH₂



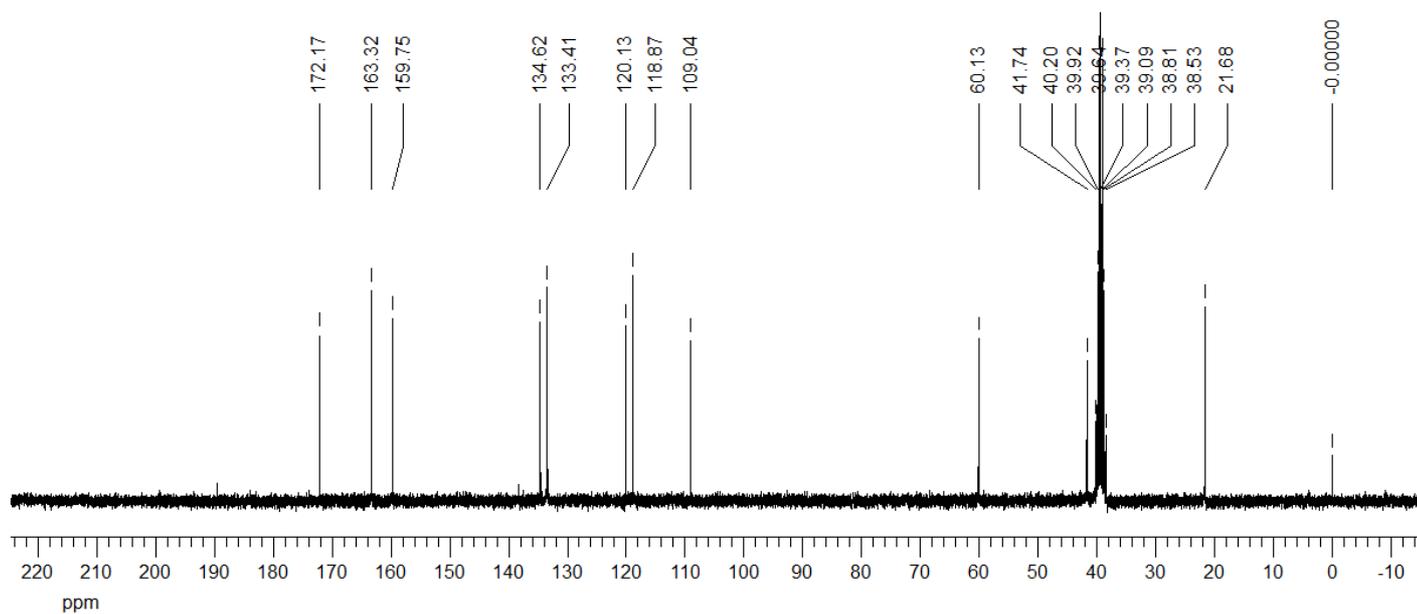
Anexo 2b. Espectro de RMN de ^1H da base de Schiff balabrsalH₂



Anexo 2c. Espectro de RMN de ^{13}C da base de Schiff baba2hnH₂

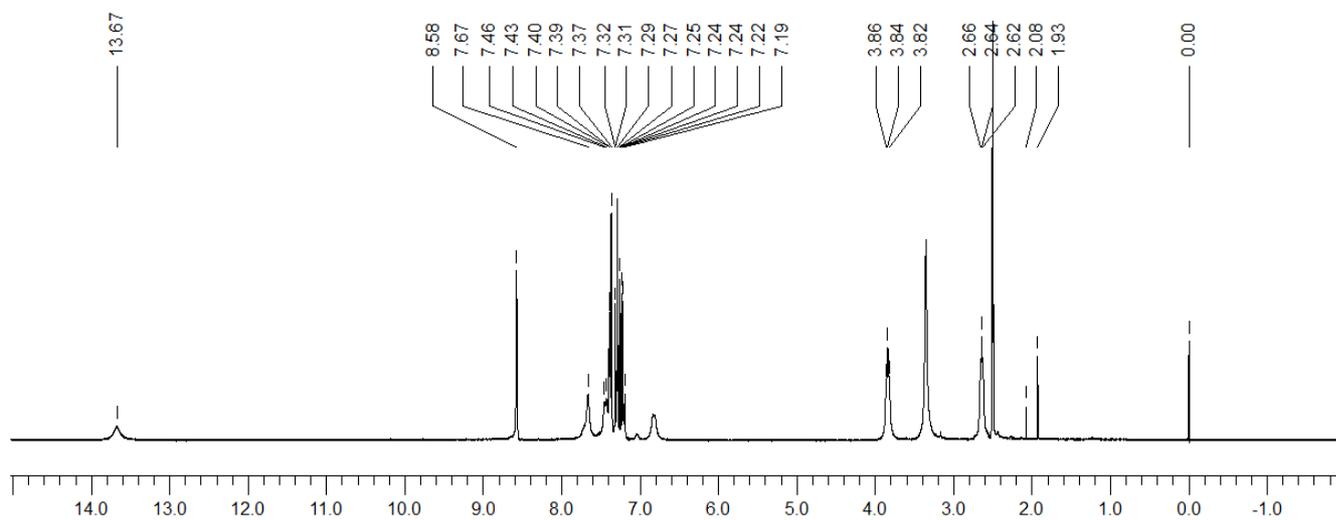


Anexo 2d. Espectro de RMN de ^{13}C da base de Schiff bababrsalH₂

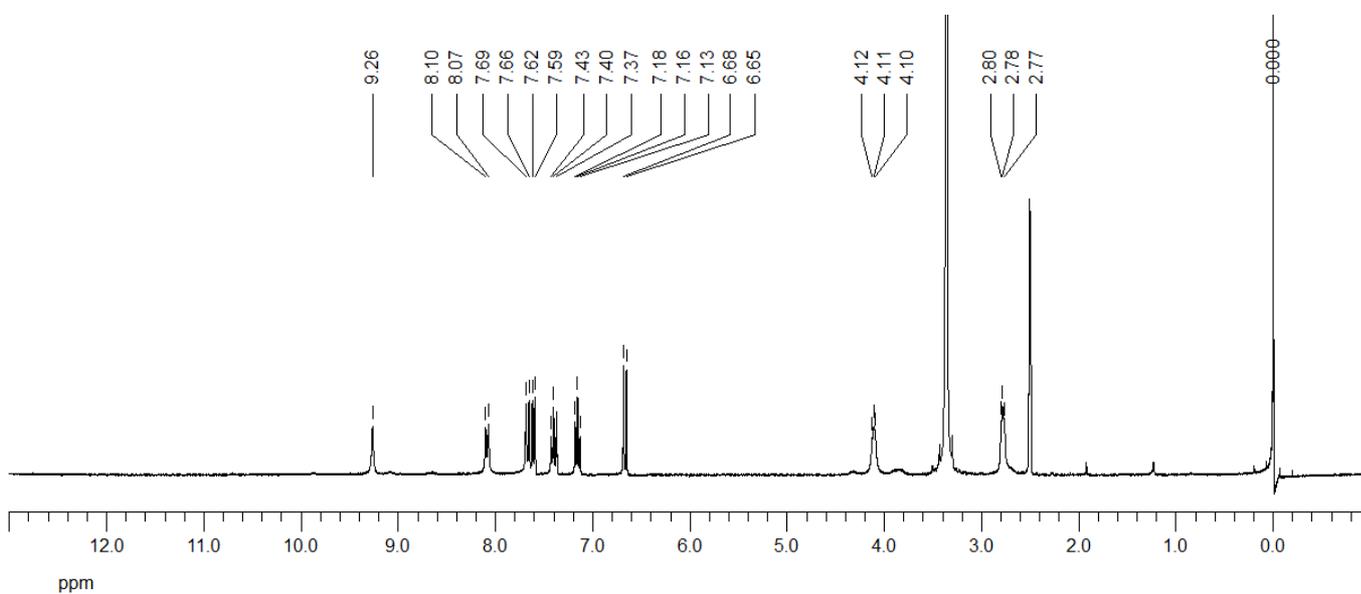


Anexo 3. Espectros de ressonância magnética multinuclear dos complexos.

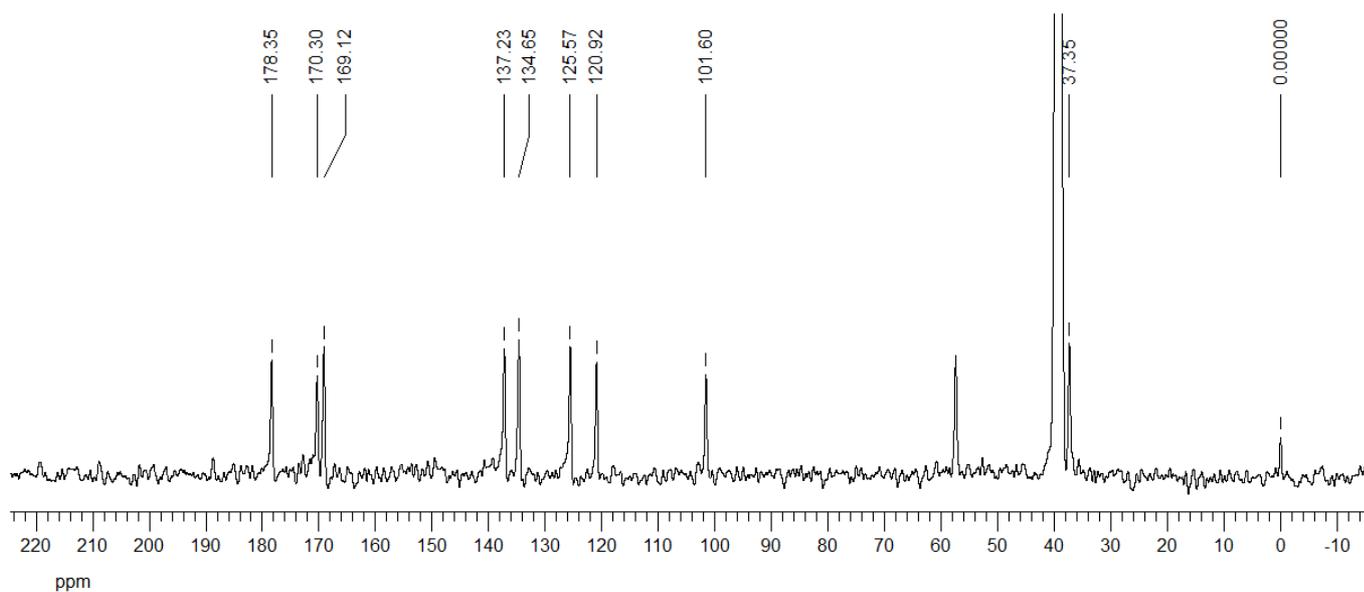
Anexo 3a. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{balabrsalH})]$. (Os sinais em δ 2,08 e 1,93 são sinais residuais do precursor metálico)



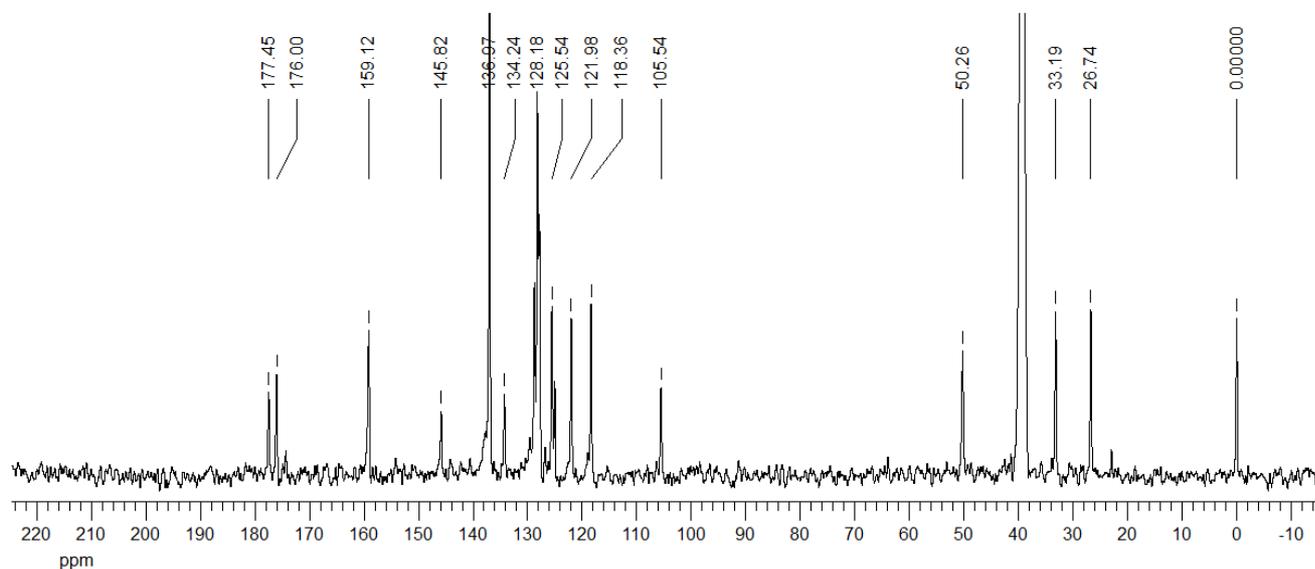
Anexo 3b. Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Hg}(\text{bala2hn})$



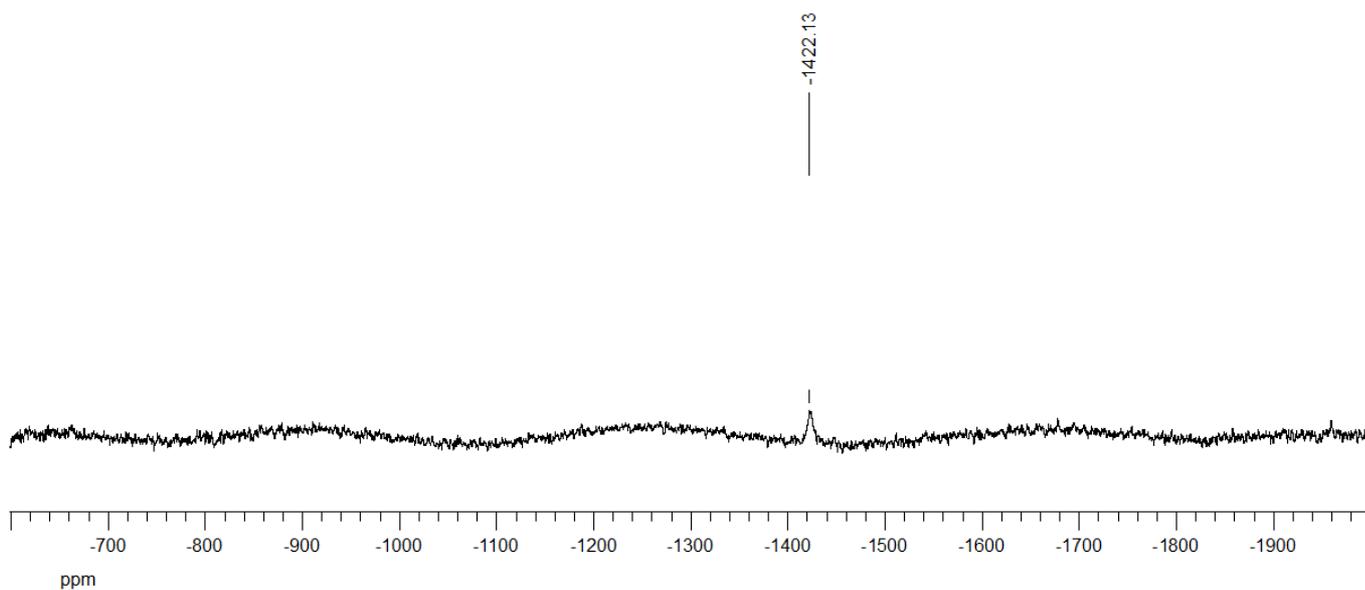
Anexo 3c. Espectro de RMN de ^{13}C do composto Cd(balabrsal)



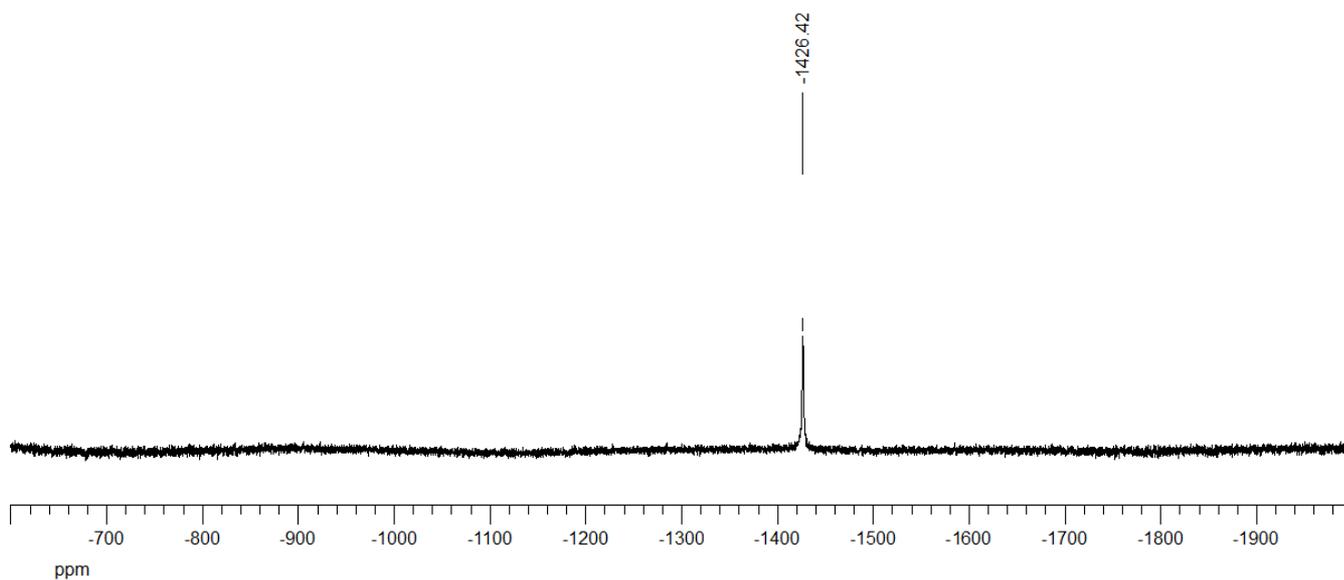
Anexo 3d. Espectro de RMN de ^{13}C do composto Hg(Ph)(gaba2hn)



Anexo 3e. Espectro de RMN de ^{199}Hg do complexo $[\text{Hg}(\text{Ph})(\text{balabrsal})]$



Anexo 3f. Espectro de RMN de ^{199}Hg do composto $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{gaba2hnH})$



Anexo 3g. Espectro de RMN de ^{113}Cd do composto Cd(balabrsal)

