



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JADER BARBOSA DA SILVA FLOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
ELETROQUÍMICA DE COMPLEXO DIIMINA DE COBRE COM O
LIGANTE DMPYSH**

**Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Delezuk Inglez
Coorientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande**

**Dourados/MS
Março/2013**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JADER BARBOSA DA SILVA FLOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
ELETROQUÍMICA DE COMPLEXO DIIMINA DE COBRE COM O
LIGANTE DMPYSH**

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do Título de Mestre em
Química Pela Universidade Federal da
Grande Dourados.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Delezuk Inglez
Coorientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

Dourados/MS
Março/2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD

546.652 F632s	Flor, Jader Barbosa da Silva. Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre com o ligante DMPYSH / Jader Barbosa da Silva Flor. – Dourados, MS : UFGD, 2013. 54 f. Orientadora: Profa. Simone Delezuk Inglês. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados. 1. Cobre – Química. 2. Complexos de cobre. 3. Espectroscopia. I. Título.
------------------	--

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus “que quando tudo dizia que não sua voz me encorajava a prosseguir, que quando tudo dizia que não ou parecia que o mar não iria se abrir sei que não estava só e o que dizes sobre mim não pode se frustrar, o Senhor veio em meu favor e cumpriu em mim teu querer, o Deus do impossível não desistiu de mim e a sua destra me sustenta e me faz prevalecer”. O Deus do impossível (Ministério Toque no Altar). Faço dessa música a minha oração de agradecimento pelas vitórias ao longo do curso de pós-graduação do Mestrado em Química ao único Deus digno de toda honra e glória.

Agradeço a minha família a quem amo tanto em especial à minha mãe (Dalva), pela educação e carinho que me deram todos esses anos de minha vida. E dedico a eles por mais essa vitória.

Agradeço a professora Simone Delezuk Inglez por acreditar na minha capacidade e por proporcionar a elaboração deste trabalho e ao professor Gleison Antônio Casagrande, professora Patrícia Hatsue Suegama, professor Assis Vicente Benedetti (UNESP) e aos demais professores do curso de Mestrado em Química e o que certamente também contribuíram para a minha formação.

Agradeço a todos os meus amigos do grupo de laboratório de síntese e caracterização de Substâncias e de Físico-química que acompanharam a minha jornada.

SUMÁRIO

SÚMULA CURRICULAR	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Desenvolvimento do uso dos metais como fármacos	01
1.2. Resistências de bactérias e microorganismo	03
1.3. Complexos de cobre como potenciais metalofármacos	04
1.4. Ligantes auxiliares 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2'-bipiridina	07
1.5. Ligante tiopirimidina (DMPYSH)	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivo específicos	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1. Materiais	13
3.1.1. Materiais que foram autoclavados	13

3.2. Reagentes	14
3.2.1. Reagentes para os meios de cultura e soluções utilizados	14
3.2.2. Reagentes para sínteses e caracterizações	14
3.3. Sínteses	14
3.3.1. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$	14
3.3.2. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$	15
3.3.3. Síntese dos complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$	15
3.3.4. Síntese dos complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$	16
3.4. Ensaio Biológicos	16
3.4.1. Concentração inibitória mínima	16
3.4.2. Caldo Muller-Hunton ajustado com cátion	17
3.4.3. Solução Salina	17
3.4.4. Ágar Sangue	17
3.4.5. Padronização do inóculo	18
3.4.6. Grupo Controle	18
3.4.7. Leitura	18
3.4.8. MIC	18
4. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	19
4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)	19
4.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-vível (UV/Vis)	19

4.3. Eletroquímica	19
4.4. Espectroscopia de fluorescência	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1. Caracterização espectroscópica (IV)	23
5.2. Caracterização espectroscópica (UV/Vis)	29
5.3. Caracterização eletroquímica	38
5.4. Espectroscopia de fluorescência	42
5.5. Ensaio biológicos	44
6. CONCLUSÕES	46
7. REFERÊNCIAS	47
8. ANEXOS	54

SÚMULA CURRICULAR

Disciplinas Cursadas	Créditos	Carga horária (h/a)	Conceito
Estágio Docência	2	30	A
Seminários	4	60	B
Química Inorgânica Avançada	4	60	A
Fotoquímica e Fotofísica: Fundamentos e Aplicações	4	60	A
Métodos Instrumentais Aplicados a Química Inorgânica	4	60	A
Fundamentos de Óptica	4	60	A

À elaboração e defesa da dissertação de mestrado é atribuídos 06 (seis) créditos que serão utilizados nos seis últimos meses dos 24 meses do mestrado, totalizando 28 créditos.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. Flor, J. B. S.; Laranjeira, G. B.; Casagrande, G. A.; Inglez, S. D.: Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre (II) com o ligante DMPYS: apresentado na forma de pôster durante a **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindoia/SP, 31 de maio de 2012.
2. LARANJEIRA, G. B. ; **FLOR, J. B. S.** Síntese e caracterização espectroscópica de complexos mononucleares de Cu(II) com ligante diimina e tiopirimidina: apresentado na forma de pôster durante o **XIX Encontro de Química da Região Sul**, Tubarão/SC, 9 de novembro de 2012.

PARTICIPAÇÃO DE CURSOS

1. "Eletroquímica (voltametria cíclica)" ministrado pelo professor Doutor Assis Vicente Benedetti (UNESP).
2. "Fotoquímica para um futuro sustentável" ministrado por André Sarto Polo (UFABC), duração de 6 horas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do complexo cis(diaminodicloro)platina(II).	03
Figura 2: Estrutura do ligante 1,10-fenantrolina.	07
Figure 3: Estrutura do complexo [Cu(phen)(5-Clisal)(5-ClisalH ₂)] ₂ [32].	08
Figura 4: Estrutura do complexo [Cu (bpy) (phen) (H ₂ O) ₂] (Cl) ₂ 4 H ₂ O antimicrobiana [4].	08
Figura 5: Estrutura do complexo [Co(bpy)(phen) ₂](NO ₃) ₂ .2H ₂ O antimicrobiana [4].	09
Figura 6: Estrutura do complexo [Cu(tpy)(phen)](ClO ₄) ₂ apresenta atividade antimicrobiana contra bactérias e espécies de fungos [12].	09
Figura 7: Estrutura do ligante 2,2'-bipiridina.	10
Figura 8: Estrutura do complexo [Ag (bipy) (Hdahmp)] NO ₃ [40, 41].	11
Figura 9: Estrutura do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato.	11
Figura 10: Ilustração da possível estrutura do complexo 1.	21
Figura 11: Possíveis modos de coordenação do ligante DMPYSH.	22
Figura 12: Ilustração da possível estrutura do complexo 2.	22
Figura 13: Ilustração da possível estrutura do complexo 3.	23
Figura 14: Ilustração da possível estrutura do complexo 4.	23
Figura 15: Espectro de infravermelho do complexo [Cu(phen) ₂ Cl]PF ₆ em pastilhas de KBr.	24
Figura 16: Espectro de infravermelho do complexo [Cu(phen) ₂ DMPYS]PF ₆ em pastilhas de KBr.	25
Figura 17: Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre DMPYSH, complexo 1 e do complexo 2 em pastilhas de KBr.	26
Figura 18: Espectro de infravermelho do composto [Cu(phen) ₂ DMPYS]PF ₆ em pastilhas de KBr.	27
Figura 19: Espectro de infravermelho do composto [Cu(bpy) ₂ DMPYS]PF ₆ em pastilhas de KBr.	28

- Figura 20:** Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre DMPYSH e complexo **4** em pastilhas de KBr. 28
- Figura 21:** Espectros na região do ultravioleta indica as transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ dos complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentração $1,3 \times 10^{-3}$ e $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 30
- Figura 22:** Espectros na região do visível indicam deslocamento do comprimento de onda do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ de $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 732 para um comprimento de onda menor em $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 442 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentrações $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 31
- Figura 23:** Espectros eletrônicos de UV-Visível com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 32
- Figura 24:** Espectros eletrônicos de UV-Visível com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ **2** com concentração de $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 32
- Figura 25:** Espectros de UV-Visível do complexo **1** analisado em diferentes solventes com concentração na faixa de $1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. 33
- Figura 26:** Espectros de UV-Visível do complexo **2** analisado em diferentes solventes com concentração na faixa entre $2,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ a $2,9 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. 33
- Figura 27:** Espectro na região do ultravioleta indica as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e as transições eletrônicas localizadas no ligante do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 34
- Figura 28:** Espectro na região do visível indica as transições eletrônicas que possivelmente são as bandas do tipo d-d proibidas pela regra de Laporte do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 34
- Figura 29:** Espectros de UV-Visível indica deslocamento do comprimento de onda do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ de $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 732 para um comprimento de onda menor em $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 521 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentrações $1,7 \times 10^{-3}$ e $3,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e em acetonitrila. 35
- Figura 30:** Espectros eletrônicos de UV-Visível com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$ com concentração de $1,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻³ em acetonitrila 36
- Figura 31:** Espectros eletrônicos de UV-Visível com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ na concentração de $3,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila. 36
- Figura 32:** Espectros de UV-Visível do complexo **3** analisado em diferentes solventes na faixa de concentração de $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a $1,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. 37
- Figura 33:** Espectros de UV-Visível do complexo **4** analisado em diferentes solventes na faixa de concentração de $1,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a $3,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. 37
- Figura 34:** Voltamogramas cíclicos com picos catódicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ do ligante DMPYSH em CH₃CN com a variação da velocidade de varredura. 38
- Figura 35:** Voltamogramas cíclicos com picos anódicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ do ligante DMPYSH em CH₃CN com a variação da velocidade de varredura. 39

- Figura 36:** Voltamogramas cíclicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3}$ mol/L do ligante DMPYSH em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura. **39**
- Figura 37:** Voltamogramas cíclicos do complexo **1** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura. **40**
- Figura 38:** Voltamogramas cíclicos do complexo **2** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura. **41**
- Figura 39:** Voltamogramas cíclicos do complexo **3** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura. **41**
- Figura 40:** Voltamogramas cíclicos do complexo **4** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura. **42**
- Figura 41:** Espectro de emissão do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em acetonitrila à temperatura ambiente quando o complexo é excitado em $\lambda=430$ nm. **43**
- Figura 42:** Espectro de emissão do íon complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em acetonitrila à temperatura ambiente quando o complexo é excitado em $\lambda=250$ nm. **43**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Principais bandas e atribuições [51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para os complexos **1, 2, 3 e 4**. **24**
- Tabela 2** - Principais bandas e atribuições [18, 50, 51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para o ligante livre **DMPYSH** e do complexo **2**. **26**
- Tabela 3** - Principais bandas e atribuições [18, 50, 51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para o ligante livre **DMPYSH** complexo **4**. **29**
- Tabela 4** - Valores dos comprimentos de onda e dos coeficientes de extinção molar dos complexos **1, 2, 3 e 4**. **31**
- Tabela 5** - Concentrações do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ utilizado como agente anti-Microbiano. **44**

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϵ : coeficiente de absorvidade molar

λ : comprimento de onda

$\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$: comprimento de onda máximo/(nanômetro)

cm^{-1} : centímetro⁻¹

Δ : aquecimento

IV: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

FTIR: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

UV/Vis: ultravioleta/visível

DMPYS: 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato

bpy: 2,2'-bipiridina

phen: 1,10-fenatrolina

TBAPF₆: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

KPF₆: hexafluorofosfato de potássio

Et₃N: trietilamina

DMF: dimetilformamida

OMs: orbitais moleculares

Abs: absorbância

TCML: transferência de carga do metal para o ligante

TCLM: transferência de carga do ligante para o metal

E_{ox}: potencial de oxidação

E_{red}: potencial de redução

RESUMO

A química de coordenação no qual estão inseridos os metais de transição tem sido foco de investigação por apresentarem propriedades biológicas, fotoquímica e fotofísica dependendo dos tipos de ligantes coordenados. O cobre é conhecido pelo seu comportamento bioquímico que despertou interesse nas últimas décadas quando foram estabelecidas e esclarecidas funções de alguns compostos de coordenação contendo cobre. Os ligantes do tipo tiopirimidinas e seus complexos estão sendo investigados como antiviral, antimetabólito e antitumoral, bem como para suas interessantes propriedades fotoquímicas. Estes ligantes contêm S, N doadores de elétrons que formam complexos com diferentes modos de coordenação com os metais. Os complexos de N, N-ligantes quelantes de cobre (II) são de interesse em atividade biológica com importância por terem propriedades espectroscópicas e eletroquímicas. Os complexos de cobre com esse tipo de ligantes podem apresentar transições eletrônicas do tipo transferência de carga do metal para o ligante (TCML) ou transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) que apresentam alta energia na região do visível, além das transições do tipo d-d. Os espectros de UV-vis na região do visível confirmam a formação dos complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}] \text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}] \text{PF}_6$ no qual observa-se absorções típicas características de complexos de Cu(I) em $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 442 e 521 respectivamente que são atribuídas as transições de alta energia denominadas pela transferência de carga do metal para o ligante (TCML). Os espectros de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}] \text{PF}_6$ apresentam bandas características de $\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{anel})$ em 1099 cm^{-1} e bandas de Cu-S em 475 e 435 e no complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ observa-se bandas características de $\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{anel})$ em 1120 cm^{-1} e Cu-S em 472 e 442 cm^{-1} , que confirmam a formação do complexo. Os complexos de cobre podem apresentar potenciais de oxidação de Cu(I)/Cu(II) ou de redução Cu(II)/Cu(I) envolvendo um elétron. O complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}] \text{PF}_6$ foi investigado pela técnica de fluorescência apresentando propriedades luminescentes com bandas bem definidas nos comprimentos de onda máximo de emissão em 493 nm e outras duas em 362 e 374 nm. Os resultados dos ensaios biológicos mostraram que o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})] \text{PF}_6$, apresentou frente às bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomona*, *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis* uma atividade antibacteriana no qual houve inibição do crescimento de todas as bactérias sendo a concentração mínima de $710 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Palavras-chaves: complexos de cobre, tiopirimidinas, espectroscopia e eletroquímica.

ABSTRACT

The coordination chemistry in which are embedded the transition metals have been the focus of research by presenting biological properties, photochemistry and photophysics depending on the types of ligands coordinated. Copper is known for its biochemical behavior that aroused interest in recent decades when they were established and clarified some functions of coordination compounds containing copper. The ligands of type tiopirimidinas and their complexes are being investigated as antiviral and antitumor antimetabolite as well as their interesting photochemical properties. These binders contain S, N electron donors that form complexes with different coordination modes to metals. Complexes of N, N-chelating ligands of copper (II) are of interest in biological activity of importance for having electrochemical and spectroscopic properties. The copper complexes with such ligands may exhibit electronic transitions type charge transfer from the metal to ligand (MLCT) or load transfer from ligand to metal (TCLM) having high energy in the visible region, and the transitions dd type. The UV-vis spectra in the visible region confirms the formation of the complex [Cu(phen)₂DMPYS] PF₆ and [Cu(bpy)₂DMPYS] PF₆ in which it is observed absorptions characteristics typical of Cu (I) λ_{max} / (nm) 442 and 521 respectively which are assigned high energy transitions called the load transfer from the metal to ligand (MLCT). The infrared spectra of the complex [Cu(phen)₂DMPYS] PF₆ exhibit characteristic bands of ν (C = S) + δ (ring) at 1099 cm⁻¹ and Cu-S bands at 475 and 435 and the complex [Cu(bpy)₂DMPYS] PF₆ was observed with characteristic bands ν (C = S) + δ (ring) in 1120 cm⁻¹ and Cu-S 472 and 442 cm⁻¹, confirming the complex formation. The copper complexes may have oxidation potentials of Cu (I) / Cu (II) or reduction of Cu (II) / Cu (I) involving an electron. The complex [Cu (phen)₂DMPYS] PF₆ was investigated by the technique of fluorescence bands having luminescent properties in well-defined wavelength emission maximum at 493 nm and two others at 362 and 374 nm. The results of biological testing showed that the complex [Cu(phen)₂(DMPYS)] PF₆, presented on the bacteria *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus aureu* and *Enterococcus faecalis* an antibacterial activity where there was inhibition of growth of all bacteria being the minimum concentration of 710 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Key-words: copper complexes, tiopirimidinas, spectroscopy and electrochemistry.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Desenvolvimento do uso dos metais como fármacos

A química de coordenação no qual estão inseridos os metais de transição tem sido foco de investigação por apresentarem propriedades biológicas, fotoquímica e fotofísica dependendo dos tipos de ligantes coordenados [1].

Os elementos inorgânicos em particular os metais, apesar de constituírem menos de 1% dos átomos dos organismos vivos, são essenciais à vida pela sua participação em numerosos processos bioquímicos vitais [2]. No entanto, muitos metais são essenciais, mas em excesso tornam-se tóxicos [2]. Esses elementos quando estão na forma de íons são conhecidos por desempenhar papéis importantes em processos biológicos no ser humano [3].

O íon cobre (II) é o terceiro mais abundante em seres humanos, são encontrados em locais ativos ou como componentes estruturais em um bom número de enzimas e formam complexos que aparecem envolvidos em muitos processos biológicos, conseguindo isso por ativação de cobre-enzimas dependentes das suas propriedades físico-químicas [3,4]. Ele é necessário para a sobrevivência do homem e serve como um catalisador importante na química redox para proteínas que desempenham funções biológicas fundamentais que são necessários para o crescimento e desenvolvimento do corpo humano [5]. O cobre está presente no cérebro humano, além disso, a principal função de biomoléculas contendo cobre é o transporte de elétrons e de oxigênio [6].

Consta na história que a utilização dos metais na medicina vem sendo praticado há quase 5000 anos [7]. Os Egípcios utilizavam o cobre em 3000 a.C para esterilizar água, embora nenhuma eficácia terapêutica tenha sido determinada para este uso [7, 8]. Durante o Império Romano, o cobre era extraído principalmente na ilha de Chipre, daí a origem do nome do metal como Cyprium, "metal de Chipre", mais tarde encurtado para Cuprum, do qual o símbolo químico Cu [9]. O cobre é conhecido pelo seu comportamento bioquímico que despertou interesse nas últimas décadas quando foram estabelecidas e esclarecidas funções de alguns compostos de coordenação contendo cobre [6].

O uso do ferro e cobre era utilizado nesta época por Gregos e Hebreus para fazer manuscritos destas civilizações, relatando sua utilização nas construções de templos e fortalezas [5,6]. Medicamentos contendo ferro eram usados no Egito em 1500 a.C quando ao mesmo tempo foi descoberto que o zinco promovia a cura de feridas e no século XVI o

médico suíço Theophrastus Paracelsus (1493-1541) desenvolvia e usava medicamentos à base de mercúrio [7, 8].

A Química Inorgânica Medicinal originou-se com os trabalhos de Paul Ehrlich, que ganhou o prêmio Nobel em Medicina e Fisiologia em 1908 e Alfred Werner que ganhou o prêmio Nobel de Química em 1913, sendo considerado o primeiro químico inorgânico [10]. A quimioterapia teve início com o Ehrlich que introduziu as primeiras ideias sobre relações estrutura-atividade e o conceito de índice terapêutico que é uma medida utilizada em Farmacologia, que compara a quantidade de um agente terapêutico necessária para causar um efeito terapêutico e a quantidade que causa efeitos tóxicos, além disso utilizou complexos metálicos, em especial os de arsênio, na preparação de drogas para o tratamento da sífilis [10]. Werner é considerado o pai da Química de Coordenação pelo desenvolvimento de sua teoria para explicar a estrutura e a ligação química nos complexos metálicos [10].

Contudo durante muito tempo os cientistas mostraram pouco interesse no desenvolvimento de aplicações terapêuticas de complexos metálicos, devido em parte ao conhecimento da sua toxicidade, agravada pela existência de numerosos casos de envenenamentos, especialmente com metais pesados [2]. Assim, apenas recentemente à aplicação medicinal dos complexos metálicos tem sido um assunto de grande interesse [11].

Apesar da Química Medicinal ser quase exclusivamente com base em compostos orgânicos e produtos naturais, durante as últimas três décadas complexos metálicos ganharam destaque como fármacos na sua utilização como agentes de diagnóstico ou como drogas quimioterapêuticas [9]. Os complexos metálicos como produtos farmacêuticos passaram a ficar mais acessíveis como os tradicionais fármacos orgânicos, devido ao sucesso do seu uso como ferramentas da biologia molecular [12].

A investigação a respeito do uso de complexos metálicos como fármacos teve início, de modo sistemático, apenas após a descoberta feita pelo físico Barnett Rosenberg, da atividade antitumoral do cis(diaminodicloro)platina(II) como mostra a **Figura 1**, o “cisplatina” ou cis-ddp, em 1965 [9, 10].

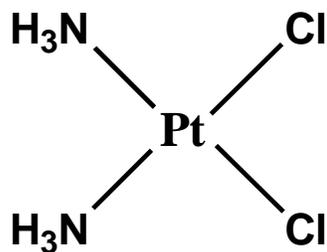


Figura 1: Estrutura do complexo cis(diaminodichloro)platina(II).

A introdução da cisplatina nas práticas médicas em 1978 provocou uma corrida científica no sentido de obter novos compostos com melhor atividade antitumoral, menor toxicidade e maior espectro de ação, sobretudo no que diz respeito às células resistentes à cisplatina [13].

Desde então, uma imensa variedade de complexos metálicos foi e tem sido investigada quanto às suas propriedades terapêuticas [10]. É interessante observar que o primeiro número da revista *Metal-Based Drugs* apareceu em 1994 [10].

Além disso a toxicidade de fármacos metálicos é problemático, portanto propõe-se que as drogas com base nos metais essenciais podem ser menos tóxicos, o que conduz-se à investigação de drogas a base de cobre [11].

Outros compostos metálicos como o titânio e complexos de rutênio mostraram também algum potencial para a quimioterapia [11]. A procura de fármacos produzidos à partir de complexos metálicos que possuem atividades anti-tumorais é clinicamente uma área de constante pesquisa para melhorar o potencial de atividades desses complexos e reduzir os efeitos colaterais [14]. Apesar dos complexos de platina serem uns dos mais bem sucedidos, outros complexos com outros metais estão sendo avaliados clinicamente [14].

Algumas investigações que envolvem complexos de paládio com ligantes mistos sendo um o ligante tiopirimidina mostram que esses complexos possuem atividade antimicrobiana, outro que pode ser citado são os complexos de platina (II) com ligantes mistos como fármaco de cura para plasmídeos de *Escherichia coli* [15, 16].

1.2. Resistências de bactérias e microorganismos

Como as bactérias patogênicas continuamente desenvolvem resistências contra os agentes antibacterianos, a descoberta de novos e potentes agentes antibacterianos é a melhor maneira de ultrapassar a resistência bacteriana e desenvolver terapias eficazes [17].

Esta resistência está relacionada à utilização indiscriminada e incorreta de antibióticos, o que favorece o surgimento de microorganismos resistentes [18]. Dentro desta visão a descoberta de novos fármacos com atividade antimicrobiana é relevante [18]. A condição de “antimicrobiano” é a habilidade de uma substância para matar ou deixar inativos micróbios tais como as bactérias, fungos (incluindo os mofo) e vírus [19]. Em contato com o cobre algumas das espécies mais tóxicas de bactérias, fungos e vírus não podem sobreviver [19].

Atualmente, algumas classes de microorganismos representam extrema preocupação para a saúde pública [18]. Dentre os que mais provocam mortes no mundo estão o *Staphylococcus aureus* meticilina-resistente, *Staphylococcus aureus* vancomicina-resistente, *Escherichia coli*, e *Pseudomonas aeruginosa*, que são bactérias resistentes a múltiplas drogas [18]. Os processos infecciosos causados por estas classes de microorganismos geralmente estão associados com alta letalidade e altos custos de tratamento [18].

A coordenação de metais a fármacos representa um meio considerável para aumentar o arsenal de drogas disponíveis para tratamento de uma série de enfermidades [18]. Em drogas à base de íons metálicos, os ligantes podem se coordenar ao metal com uma configuração tridimensional precisa, permitindo assim a adaptação da molécula de reconhecer e interagir com um alvo molecular específico [9]. Esta é reforçada por diferentes modificações químicas dos ligantes. Além disso, os complexos metálicos facilmente sofrem reações redox e de substituição do ligante que permitem a sua participação na química redox nos sistemas biológicos [9].

É notável que as investigações nesta área estejam focadas no uso de complexos biologicamente ativos formados por íons essenciais, tais como o cobre [9]. A capacidade dos microorganismos para se tornar resistentes às principais terapias usadas contra eles tem sido reconhecido, assim a eficácia dos tratamentos antimicrobianos levando o aumento da morbidade, mortalidade [20,21].

1.3. Complexos de cobre como potenciais metalofármacos

As propriedades biológicas do cobre, conhecidas há muito tempo, estimularam o desenvolvimento de numerosos complexos de Cu (II) contendo ligantes biologicamente ativos, uma vez que esses compostos exibem diferentes propriedades químicas e espectroscópicas, presumivelmente devido aos diferentes ambientes de ligação e números de coordenação [22].

As propriedades dos complexos de cobre são largamente determinados pela natureza dos ligantes e os átomos doadores ligado ao íon metálico, três estados de oxidação do metal pode ser estabilizada: Cu (III), Cu (II) e Cu (I), entretanto complexos de cobre (III) são muito raros. A ênfase da química de coordenação do cobre é portanto, dominado por Cu (II) e com pouco compostos de Cu (I), mas com importantes exemplos [9].

Devido ao estado de configuração eletrônica d^{10} de Cu (I), estes complexos são geralmente sólidos incolores e preferem ligantes tendo átomos doadores moles [9]. Considerando as propriedades do Cu (I), com configuração eletrônica d^{10} a geometria adotada preferencialmente é de coordenação tetraédrica [1]. Devido o seu estado de oxidação, complexos de Cu (I) são capazes de transferir um elétron para um ligante receptor de elétrons sob excitação de luz dando origem a transferência de carga do metal para o ligante (TCML) [1].

A configuração eletrônica d^9 de Cu (II) dá origem a compostos de transições coloridos resultado das intensas transições d-d [1,9]. Nestes complexos o número de coordenação varia de quatro a seis, inclusive planar quadrada de número de coordenação quatro, trigonal bipiramidal com número de coordenação cinco e octaédrico com número de coordenação seis [1,9]. E o estado de oxidação do Cu(II) é uma espécie capaz de aceitar elétrons do ligante originando a transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) [1, 9].

Estas configurações eletrônicas do Cu (I) e Cu (II) proporcionam várias aplicações fotoquímicas e fotofísicas como à conversão de energia solar e dispositivos eletroluminescentes [1]. Ainda os íons de cobre permitem variados modos de coordenação de ligantes como monodentados e quelantes bidentados à hexadentado com os átomos doadores (N, O, S e halogenetos) [9]. O potencial redox do fisiologicamente acessível Cu (I) / Cu (II) varia dramaticamente dependendo do ambiente ligante devido ao conjunto de ligantes doadores, geometria, efeito eletrônico do substituinte, efeito estérico do substituinte e quelação [9].

Os complexos de N, N-ligantes quelantes de cobre (II) apresentam atividade biológica, no qual o cobre desempenha um papel importante em muitos processos biológicos. Tais complexos possuem importância estrutural, propriedades espectroscópicas e eletroquímica [23]. Sua atividade biológica tem sido objeto de um grande número estudos de pesquisa, o cobre (II) pode ser mais ativo na presença de ligantes doadores heterocíclicos que contém nitrogênio [23]. Os compostos heterocíclicos contendo a estrutura N-N-diamina ($-N=C-C=N-$), formam quelatos estáveis e intensamente coloridos, os mais conhecidos desta classe são a 1,10-fenantrolina e a 2,2'-bipiridina [24].

Os complexos metálicos de ligantes mistos com diiminas são de interesse corrente para uma grande variedade de produtos químicos e de potencial de aplicações em materiais [25]. Entre esses complexos, os que contêm o íon metálico cobre chama a atenção devido à vantagem de baixo custo [25].

Os complexos de cobre (II) como medicamentos têm sido o objeto de um grande número de estudos de pesquisa, presumivelmente devido ao papel biológico de cobre (II) e da sua atividade como droga [21, 26]. As propriedades antifúngicas e antibacterianas de uma gama de complexos de cobre (II) têm sido avaliados contra vários fungos patogênicos e bactérias [21, 26]. Na literatura, também tem sido relatado que complexos de cobre com drogas são muito mais ativos na presença de um ligante heterocíclico doador de elétrons como os átomos de nitrogênio, tal como os ligantes 2,2-bipiridina (bpy) e 1,10-fenantrolina (phen) [21, 26].

Complexos metálicos que possuem ligantes quelantes exercem importantes funções na química de organismos vivos e de grande parte de proteínas metálicas com relevância biológica e farmacológica [21,26]. A quelação provoca mudanças drásticas nas propriedades biológicas dos ligantes como a 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina e também no metal [21, 26]. Tem sido relatado que a quelação é a causa de cura de muitas doenças, incluindo câncer [21, 26]. As atividades farmacológicas dos complexos metálicos dependem do íon metálico, do seu ligante e da estrutura desses compostos [21, 26].

Complexos metálicos que contenham um ligante que pode atuar como fármacos são muitos importantes devido a vários fatores [27]. Um deles é que a complexação com o metal protege o ligante fármaco contra as degradações enzimáticas devido à inércia de certas ligações metal-ligante [27]. O complexo metálico pode ter propriedades de hidrofobicidade/hidrofilicidade melhores do que com o ligante livre e por isso pode melhorar o processo de transporte nos tecidos [27]. Em alguns casos, fármacos administrados na forma de compostos de coordenação apresentam uma maior atividade em relação aos derivados orgânicos livres [28]. Além disso, o complexo pode liberar o fármaco ativo em um órgão específico e a sua atividade pode ser reforçada pela combinação dos efeitos do ligante e do resíduo do metal [9]. Os complexos de cobre, de fato tem demonstrado atividade farmacológica, tais como antibacteriana, antifúngica, antiviral, anticancerígeno e atividade anti-inflamatória [11].

1.4. Ligantes auxiliares 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2'-bipiridina

1,10-fenantrolina (phen) é um ligante quelante bidentado clássico dos metais de transição que tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação e continua a ser de grande interesse como material de partida versátil de química orgânica, inorgânica e supramolecular no qual exibe uma capacidade notável para a coordenação de metais de transição [29].

A 1,10-fenantrolina tem uma estrutura rígida como mostra a **Figura 2** e possui uma capacidade de coordenar-se com o íon metálico na forma de um quelato através de dois nitrogênio doadores de elétrons, que apresentam potencialidade para aplicações tecnológicas, devido à sua alta mobilidade de transferência de carga e emissão de luz [30]. Os complexos metálicos contendo como ligante a fenantrolina, exibem propriedades promissoras, tais como fotoquímica e processos de transferência de elétrons em sistemas biológicos [31]. E em particular, complexos de cobre contendo o ligante fenantrolina são de grande interesse devido ao seu comportamento fotoluminescente apresentando propriedades como a fotoquímica [31].

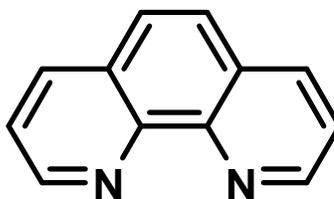


Figura 2: Estrutura do ligante 1,10-fenantrolina.

O complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(5\text{-ClSal})(5\text{-ClSalH}_2)]_2$ **Figura 3** mostra a inibição do crescimento de *S. cerevisiae* em meio suplementado indicando uma atividade anti-fúngica [32].

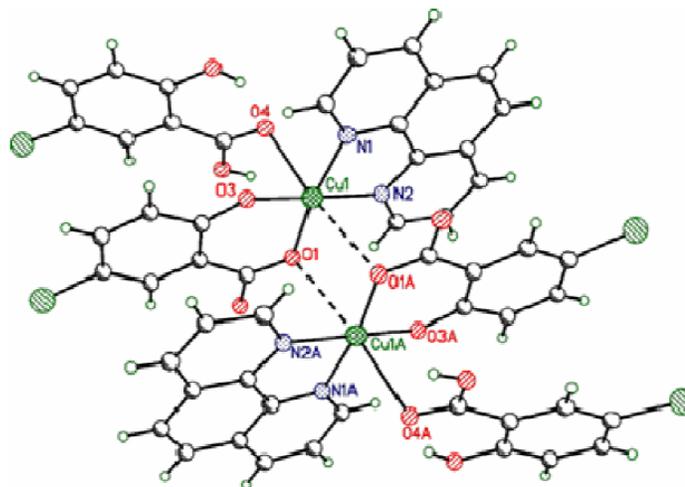


Figure 3: Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(5\text{-ClSal})(5\text{-ClSalH}_2)_2]$ [32].

A **Figura 4 e 5** mostra os complexos $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com ligantes mistos que apresenta atividade antimicrobiana para os microorganismos *Enterobacter cloacae*, *Morganella morganii*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhi*, *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* [4].

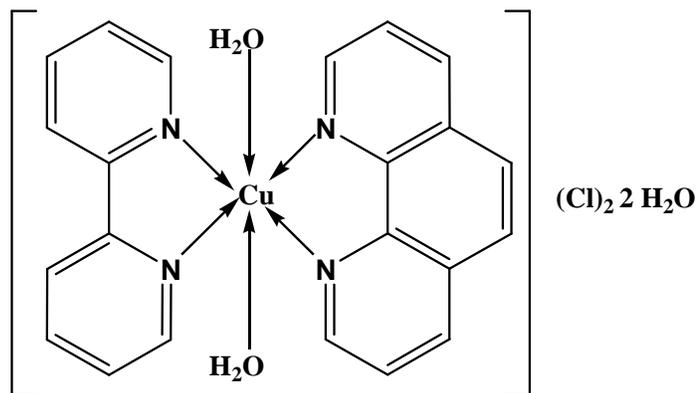


Figura 4: Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ antimicrobiana [4].

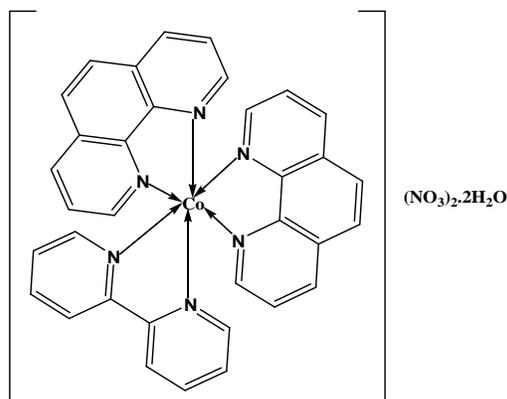


Figura 5: Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antimicrobiana [4].

O complexo de cobre com ligante polipiridínico 2,2':6,2''-terpiridina (tpy) e a 1,10-fenantrolina mostrado na **Figura 6** apresenta atividade antimicrobiana contra a bactéria e a espécie de fungos, respectivamente *Pseudomonas sp.* e *Aspergillus Nigar* [12].

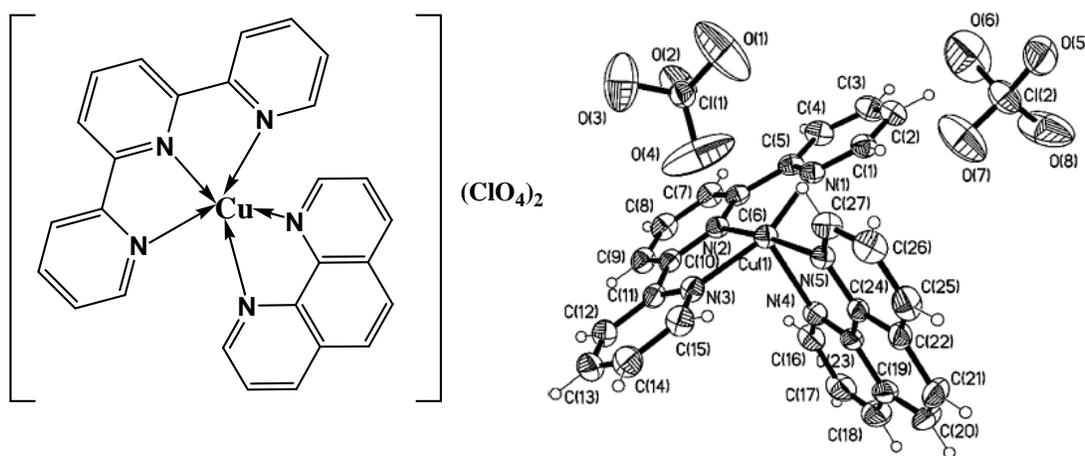


Figura 6: Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{tpy})(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ apresenta atividade antimicrobiana contra bactérias e espécies de fungos [12].

A 1,10-fenantrolina e derivados substituídos, tanto como ligante livre como coordenado aos metais de transição, é capaz de perturbar o funcionamento de uma grande variedade de sistemas biológicos [29]. Além disso, quando este ligante está livre é considerado um bioativo que é geralmente responsável pelo seqüestro de metais que estão em excesso nos sistemas biológicos resultando em complexos metálicos [29]. Um exemplo do uso deste ligante em sistema biológico é quando existe um metal em excesso no caso o metal cobre formando o complexo de $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ [33].

Uma das consequências do elevados níveis de cobre no corpo é um aumento na taxa

de formação de radicais que conduz a danos oxidativos [33]. Este leva a uma ruptura de bicamadas lipídicas, devido à oxidação e clivagem vulneráveis resíduos de ácidos graxos insaturados de fosfolipídios [33].

Outro ligante quelante muito estudado é a bipyridina, é pouco polar e é insolúvel em água e devido aos pares de elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio nos anéis heteroaromáticos, têm sido muito usadas como ligantes para formação de complexos com as mais variadas aplicações [34]. A 2,2'-bipyridina, mostrada na **Figura 7**, é certamente um dos ligantes conhecidos mais investigados e utilizados [34].

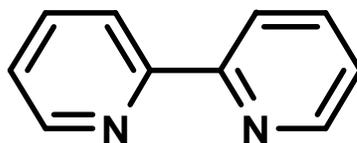


Figura 7: Estrutura do ligante 2,2'-bipyridina.

1.5. Ligante tiopirimidina (DMPYSH)

Ligantes do tipo tiopirimidinas são conhecidos por formar complexos com metais apresentando assim propriedades como antiviral, drogas antimetabólito e antitumor, bem como interessantes propriedades fotoquímicas [14]. Estes ligantes contém S, N doadores que formam uma grande variedade de complexos com diferentes tipos de metais [35].

A química de coordenação do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYSH) tem sido objeto de estudo de muitos cientistas [36]. Esse ligante tiopirimidina e seus derivados são também investigados pelo seu potencial na utilização como fármaco, pelo seu poder antiviral, bem como para suas interessantes propriedades fotoquímicas que podem ser úteis no desenvolvimento de compostos usados em terapia fotodinâmica [36]. Além disso, esse ligante tem demonstrado muito interesse por apresentar grande variedade de modos de coordenação e em diferentes metais [35, 37, 38, 39].

Os complexos relatados na literatura contendo anel piridina apresentam atividade anticancerígena significativa como o complexo [Ag (bpy) (Hdahmp)] NO₃ como mostra a **Figura 8**, o complexo apresentou notável eficácia contra as células tumorais experimentais de Ehrlich ascites carcinoma (CAEs), bem como a redução do tamanho do tumor [40, 41].

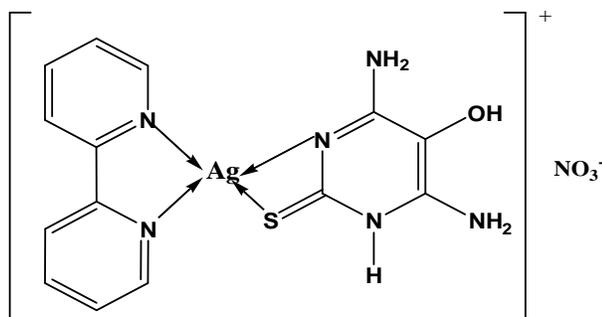


Figura 8: Estrutura do complexo [Ag (bipy) (Hdahmp)] NO₃ [40, 41].

O composto heterocíclico 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYSH) como mostra a **Figura 9** é geralmente envolvido em equilíbrio tautomérico do tipo tiol / tiona (>C-SH / >C-NH), pirimidina / pirimidona tal consequência deve-se a um próton livre em sua estrutura, possuindo a capacidade de coordenar-se ao centro metálico de várias formas como monodentado e mais frequentemente de forma quelante e ligante ponte [43, 44].

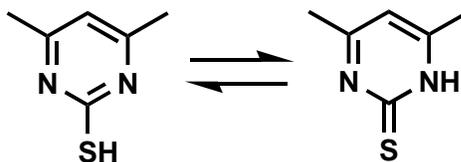


Figura 9: Estrutura do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato.

Além disso, esse ligante heterocíclico desprotonado faz com que os átomos de nitrogênio possam competir para coordenar ao metal e dois modos de coordenação são possíveis [16]. Neste tipo de ligante, há dois átomos doadores o átomo de enxofre que é um centro mole e o átomo de nitrogênio que é um centro duro, conferindo a estes ligantes a capacidade de se ligar a metais moles e duros [45].

O mecanismo de ressonância do próton H⁺ do átomo de enxofre para o átomo de nitrogênio é dependente do solvente, geralmente a forma tiona é predominante em solvente polar, enquanto o tiol é favorável em solventes não polares ou na fase gasosa [44].

Neste contexto, a mistura de ligantes quelatos complexos de Cu (II) representados por ligantes bidentados, tais como 2,2'-bipiridina; 1,10-fenantrolina e ligantes do tipo tiopirimidinas são potencialmente importantes devido às suas propriedades farmacológicas úteis [46].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver a síntese de novos complexos de Cu com o ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYSH) utilizando como ligantes auxiliares diiminas (phen ou bpy). E assim as caracterizações foram feitas pelas técnicas espectroscópicas e eletroquímica dos complexos obtidos visando avaliar suas propriedades fotofísicas e biológicas para que possam ser aplicadas posteriormente.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Síntese do complexo de cobre com os ligantes 1,10-fenantrolina e DMPYSH.
- ✓ Síntese do complexo de cobre com os ligantes 2,2'-bipiridina e DMPYSH.
- ✓ Caracterização Espectroscópica Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV) dos complexos sintetizados.
- ✓ Caracterização Espectroscópica de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível (UV/Vis) dos complexos sintetizados.
- ✓ Caracterização Eletroquímica utilizando a técnica de Voltametria Cíclica dos complexos sintetizados.
- ✓ Investigação fotofísica dos complexos sintetizados utilizando um Espectrofluorímetro.
- ✓ Estudo da atividade biológica dos complexos sintetizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

- ✓ Agitador magnético com aquecimento
- ✓ Balança analítica
- ✓ Balão de fundo redondo (50 mL)
- ✓ Béquer (50 mL)
- ✓ Condensador
- ✓ Cubeta de quartzo (10 mm)
- ✓ Espátulas
- ✓ Funil de vidro
- ✓ Papel de filtro
- ✓ Micropipetas
- ✓ Termômetro
- ✓ Placas de elisa estéreis
- ✓ Alça de Platina
- ✓ Vidrarias em geral para o preparo inicial dos meios de cultura

3.1.1. Materiais que foram autoclavados

- ✓ Filtro
- ✓ Ponteiras Amarelas
- ✓ Ponteiras azuis
- ✓ Tubos grandes para diluir os antibióticos (11 por antibiótico)
- ✓ Canaletas (11 por antibiótico e 1 por inóculo)
- ✓ Placas de Petri (1 por amostra)
- ✓ Frascos para armazenamento de antibiótico
- ✓ Pipetas
- ✓ Tubos Falcon (11 por amostra)
- ✓ Pipetas de 10ml ou 20ml

3.2. Reagentes

3.2.1 Reagentes para os meios de cultura e soluções utilizados

- ✓ Caldo Muller-Hunton ajustado com cátion (CAMHB)
- ✓ Ágar Nutriente
- ✓ Sangue de Carneiro desfibrilado
- ✓ Cloreto de Magnésio
- ✓ Cloreto de Calcio
- ✓ Solução salina (0,85%)

3.2.2. Reagentes para sínteses e caracterizações

- ✓ 1,10 - fenantrolina
- ✓ 2,2'-bipiridina
- ✓ 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato
- ✓ Acetona
- ✓ Acetonitrila
- ✓ Cloreto de cobre dihidratado
- ✓ Diclorometano
- ✓ Dimetilformamida
- ✓ Hexafluorofosfato de potássio
- ✓ Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
- ✓ Hidróxido de potássio
- ✓ Trietilamina

3.3. Sínteses

3.3.1. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$

O complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ foi preparado de acordo com a literatura [47] como ilustra o **Esquema 1** adicionando-se em um balão 1,17 mmol (0,200 g) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 7 mL de água destilada em aquecimento. Em um béquer adicionou-se 2,34 mmol (0,400 g) de 1,10-fenantrolina em 7 mL de etanol mediante a refluxo. Em seguida misturou-se as duas soluções e adicionou-se 1,17 mmol (0,212g) de KPF_6 para precipitar o complexo **1** de cor

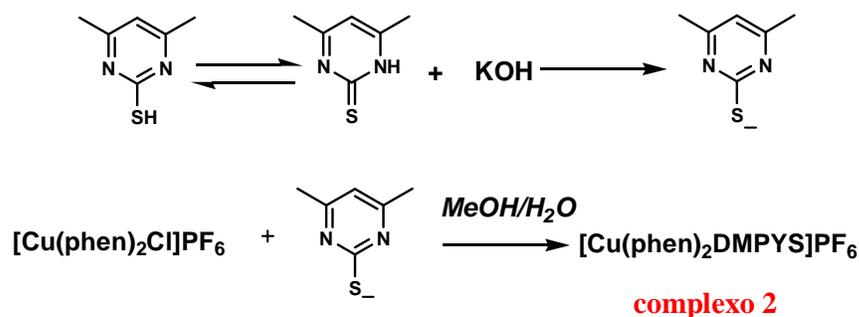
azul.



Esquema 1: Esquema da preparação do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

3.3.2. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$

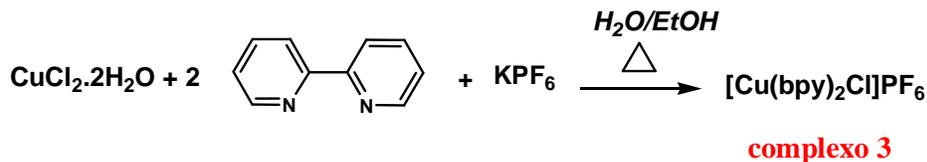
Para o preparo do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ adicionou-se 0,17 mmol (0,100 g) do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ em 10 mL de metanol e 5 mL de água destilada e deixou-se por 3 horas em agitação. Em seguida adicionou-se a uma solução contendo 0,17 mmol (0,024 g) do ligante DMPYSH com 0,17 mmol (0,010 g) de KOH em refluxo por 3 horas como ilustrado no **Esquema 2**. O precipitado característico marrom em seguida foi filtrado e lavado com metanol.



Esquema 2: Esquema da preparação do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$.

3.3.3. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$

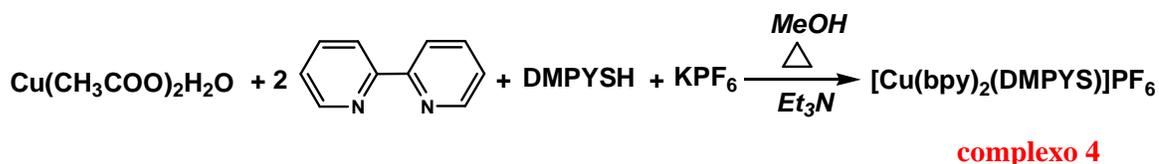
A síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ foi realizado similar a literatura [47] adicionando-se 1,27 mmol (0,216 g) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 2,50 mmol (0,390 g) de 2,2'-bipiridina em 10 mL de EtOH/ H_2O na proporção de 1:1. A solução foi mantida em refluxo por 30 minutos e em seguida adicionou-se 1,22 mmol (0,220 g) de KPF_6 como ilustrado o **Esquema 3**. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente. O precipitado azul foi filtrado e lavado com etanol.



Esquema 3: Esquema da síntese para obtenção do complexo $\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

3.3.4. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$

Dissolveu-se 0,2 mmol (0,040 g) de acetato de cobre em 5 mL de MeOH. Adicionou-se 0,2 mmol (0,031 g) do ligante 2,2'-bipiridina solubilizado em 3 mL de MeOH e 0,2 mmol (0,028 g) do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYSH) em 3 mL de MeOH. Adicionou-se 6 gotas de trietilamina para desprotonar o (DMPYSH), em seguida o KPF_6 como ilustra o **Esquema 4**. Deixou-se sob agitação por 20 minutos, e logo após colocou-se para aquecer por 2 horas e filtrou-se o precipitado de cor marrom.



Esquema 4: Esquema da síntese para obtenção do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$.

3.4. Ensaios Biológicos

Foram realizados alguns ensaios biológicos para testar a atividade antimicrobiana do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$, em parceria com o Grupo de Microbiologia da Faculdade de Ciências Biológicas e Ambientais/UFGD.

3.4.1. Concentração inibitória mínima

Os testes da atividade antimicrobiana foram feitos pelo método de microdiluição para a detecção da menor concentração do complexo **2** capaz de inibir o crescimento do microorganismo. Assim, foram feitas 10 soluções com diferentes concentrações do complexo

2 em acetonitrila e passados para os poços da placa de elisa. As colunas da placa, continham a mesma concentração das soluções do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$.

3.4.2. Caldo Muller-Hunton ajustado com cátion

O caldo foi ser preparado como manda o fabricante, autoclavado e resfriado *overnight* a 4 °C antes de adicionar o cátion e usado no mesmo dia.

- Preparo das Soluções de Cátions:

Preparou-se uma solução estoque de **Cloreto de Magnésio** pesando 8,36 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dissolveu-se em 100 ml de água deionizada. Esta solução contém 10 mg de Mg^{++}/mL .

Preparou uma solução estoque de cloreto de cálcio pesando 3,68 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dissolveu-se em 100 mL de água deionizada. Esta solução contém 10 mg de Ca^{++}/mL .

Estas soluções foram ser esterilizadas por filtração e estocadas a 4°C.

Sob agitação, adicionou-se 0,1 mL da solução estoque de Ca^{++} e Mg^{++} por litro de caldo. Isto aumentou-se 1 mg/L da concentração do cátion no caldo. Este ajuste de cátions é necessário quando o meio desidratado não contém a concentração correta de cátions divalentes, ou seja, 20 a 25 mg de Ca^{++}/L e 10 a 12,5 mg de Mg^{++}/L .

3.4.3. Solução Salina

Adicionou-se 0,85 g de Cloreto de Sódio em 100 mL de água destilada, distribuiu-se 3 mL da solução em tubos com rosca e autoclavar por 20min a 121°C.

3.4.4. Ágar Sangue

Preparou-se conforme as orientações do fabricante, 15 mL de Ágar Nutriente por amostra utilizada e autoclavar por 20min a 121°C.

Após retirar da autoclave, esperou-se a temperatura do ágar diminuir para cerca de 40°C, acrescentar 5% do volume total de sangue de carneiro desfibrinado, e verter o ágar + sangue em placas de petri pequenas.

3.4.5. Padronização do inóculo

- ✓ Estriou-se a amostra em placas de petri contendo ágar sangue devidamente identificadas. Armazenar em estufa por 24h a 37°C.
- ✓ Pescou-se de 3 a 5 colônias desse cultivo recente, e colocar em tubos contendo 3 mL de salina, sob agitação, até atingir a turvação de 0,5 na escala de McFarland.
- ✓ Após atingir a turvação de 0,5 na escala de McFarland, o inóculo foi diluído na proporção 1:100 em solução salina 0,85%.
- ✓ Adicionou-se 20 µL de inóculo por poço.

3.4.6. Grupo Controle

- ✓ Controle Positivo – Adicionar 200 µL CAMHB + 20µL de inoculo no poço.
- ✓ Controle Negativo – Adicionar 200µL do antibiótico diluído em CAMHB no poço.

3.4.7. MIC

O MIC é a menor concentração de antibiótico capaz de inibir o crescimento do microorganismo.

Para isso utilizou-se uma placa de elisa ATTP contendo 96 poços.

3.4.8. Leitura

A leitura pode ser feita de duas formas:

- ✓ Visual – Onde verificamos a turvação dos poços a olho nu, e onde não ocorrer turvação, interpretamos que houve inibição do crescimento do antimicrobiano.
- ✓ Leitor de Elisa – Colocar a placa em um leitor de Elisa, escolher o comprimento de onda de 425 nm, onde a densidade óptica for cerca de duas vezes ou mais, maior que a do controle negativo (Poço no qual há apenas CAMHB e antibiótico, sem o inóculo)

4. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr utilizando-se um espectrofotômetro FTIR 41000 – Jasco. As medidas dos complexos foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2. Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta – Visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro de absorção UV-Vis Cary 50 (Varian). Os solventes utilizados para as medidas de absorção molecular dos complexos foram em acetonitrila, acetona, diclorometano e dimetilformamida, na faixa de varredura entre 200 e 1000 nm.

4.3. Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos usando um potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador, por meio de uma interface de MQI12/8PCC. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em acetonitrila destilada e dimetilformamida, utilizando como eletrólito de suporte o hexafluorofosfato tetrabutilamônio (TBAPF_6) sob atmosfera de nitrogênio. Sendo utilizado como eletrodo de trabalho: disco de platina, eletrodo de referência: Ag/AgCl e contra eletrodo: fio de platina. As velocidades de varredura foram registradas entre 20 e 250 mV/s.

4.4. Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos a temperatura ambiente através do Espectrofluorímetro Cary Eclipse - Varian, que possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2 ms e potência de pico equivalente a 75 KW. Este espectrofluorímetro contém dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. As medidas dos complexos foram realizadas na varredura entre 200 e 1000 nm em acetonitrila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos de cobre (II) apresentam-se com distintas geometrias ao redor do centro metálico [48]. Os números de coordenação variam de quatro a seis e, com isso, as geometrias resultantes podem ser quadrado-planar, tetraédrica, pirâmide de base quadrada, bipirâmide trigonal ou octaédrica [48].

Assim possivelmente o complexo **1** deve-se apresentar uma estrutura pirâmide de base quadrada com número de coordenação igual a 5 como ilustra a **Figura 10**. A reação do sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o ligante quelante bidentado (phen) que possui uma estrutura com dois nitrogênios doadores de elétrons por onde os dois ligantes phen se coordenam ao íon de cobre que é receptor de elétrons [47, 49].

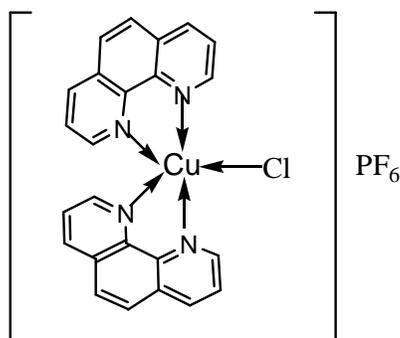


Figura 10: Ilustração da possível estrutura do complexo **1**.

O ligante DMPYSH possui dois nitrogênios e um enxofre que são átomos doadores de elétrons [49,50]. Assim a saída de um cloro do complexo **1** deve-se a série espectroquímica sendo a phen um ligante de campo forte e o cloro um ligante de campo fraco existindo algumas possibilidades para que o ligante DMPYSH se coordene ao metal, o mesmo pode ligar-se ao metal como um ligante neutro através do átomo de enxofre (A), ou de forma bidentada, através do nitrogênio e o átomo de enxofre (B), ou de forma de um ânion (C) monodentado e bidentado (D) como mostra a **Figura 11** [49, 50].

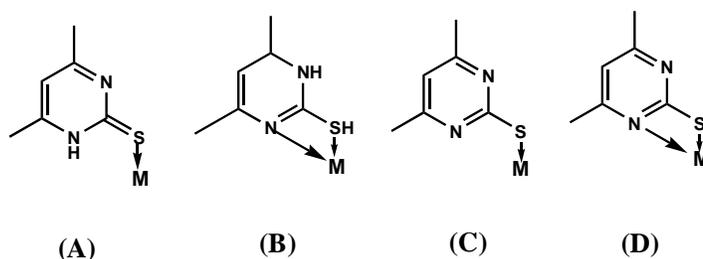


Figura 11: Possíveis modos de coordenação do ligante DMPYSH.

Com a reação do complexo **1** com o ligante DMPYSH espera-se a formação do complexo **2** com um número de coordenação igual a 5 ou 6 constituindo uma estrutura pirâmide de base quadrada ou octaédrico distorcido devido a configuração eletrônica do Cu^{2+} d^9 , que em geral possuem duas ligações trans mais longas do que as outras quatro, isso acontece devido ao efeito de Jahn-Teller formando o complexo **2** ilustrado na **Figura 12** [49, 50].

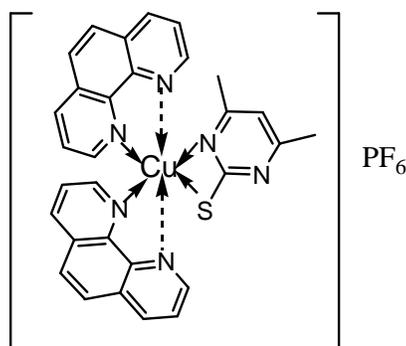


Figura 12: Ilustração da possível estrutura do complexo **2**.

Para o complexo **3** como ilustra a **Figura 13** que é semelhante ao complexo **1** constitui-se possivelmente uma estrutura pirâmide de base quadrada, com um número de coordenação igual a 5 com a reação entre o sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o ligante quelante bidentado (bpy) que possui dois átomos de nitrogênio rico em elétrons, dando-lhe a capacidade do ligante de coordenar-se ao íon de cobre pelos átomos de nitrogênio, no qual um átomo de cloro sai para um nitrogênio da bpy coordenar-se sendo explicado pela série espectroquímica [49, 50].

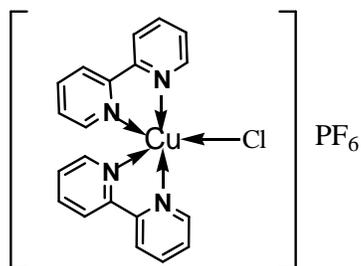


Figura 13: Ilustração da possível estrutura do complexo 3.

Assim, com a reação do $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$ com os ligantes bpy e DMPYS é sintetizado o complexo **4** ilustrado na **Figura 14**, que possui o número de coordenação igual a 5 ou 6, possibilitando a estrutura como pirâmide de base quadrada ou octaédrico distorcido devido ao efeito de Jahn-Teller [49] que pelas técnicas utilizadas comprovou-se essa estrutura.

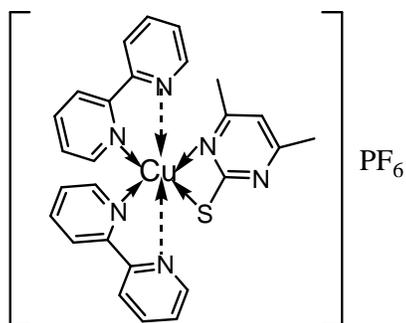


Figura 14: Ilustração da possível estrutura do complexo 4.

5.1. Caracterização por espectroscopia vibracional de infravermelho (FTIR)

Foram feitos estudos de caracterização espectroscópica vibracional de absorção na Região do Infravermelho (IV) em pastilhas de KBr dos complexos formados e as principais bandas foram atribuídas [18, 50, 51, 52] com base em semelhança, de modo a serem utilizadas para acompanhar a formação dos compostos em cada etapa da reação. A **Tabela 1** apresenta as principais bandas e atribuições para os complexos.

Tabela 1 - Principais bandas e atribuições [51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

Atribuições	1	2	3	4
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3436	3420	3455	3436
C-H (aromático)	3051; 3018	3052; 3018	3058; 3036	3054; 3035
$\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$	1607	1608	1601	1607
$\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$	1588	1588	1576	1567
$\nu(\text{C}=\text{N} + \delta\text{C}-\text{H})$	1431	1424	1446	1447
C=S	-	1099	-	1120
$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}=\text{S})$	-	1049	-	1026
$\nu(\text{P}-\text{F})$	837	841	842	846
Cu-N	557	556	557	559
Cu-S	-	475; 435	-	472; 442

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ apresenta bandas características, tais como 776 e 724 cm^{-1} , que são típicas do 1,10-fenantrolina coordenada [53]. Sendo as bandas em 1300 e 1346 cm^{-1} atribuídas as vibrações $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ do anel aromático [44]. O aparecimento da banda em 837 cm^{-1} no complexo **1** indica a presença do contra íon PF_6^- $\nu(\text{P}-\text{F})$ [18] conforme mostra a **Figura 15**.

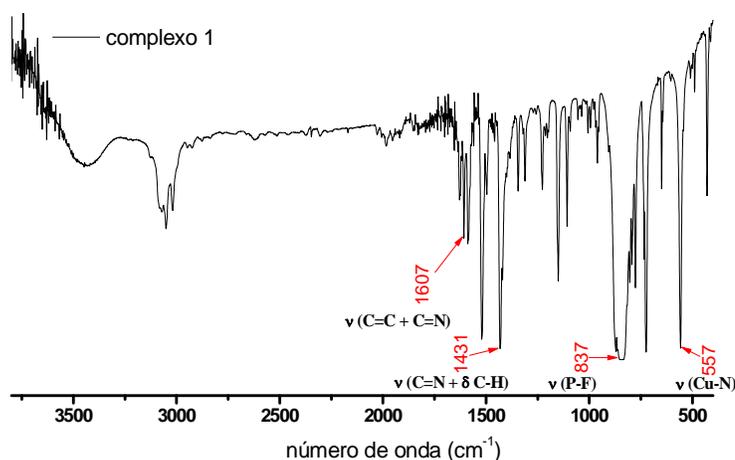


Figura 15: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ em pastilhas de KBr.

O espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ conforme mostra a **Figura 16** apresenta as bandas 767 e 723 cm^{-1} que são típicas da 1,10-fenantrolina coordenada [30]. Sendo as bandas em 1300 e 1346 cm^{-1} atribuídas as vibrações ν ($\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$) do anel aromático [21] e a presença da banda 841 cm^{-1} no complexos **2** indica a presença do contra íon PF_6^- ν ($\text{P}-\text{F}$) [24]. Observa-se no espectro que a banda de (SH) em 2723 e 2550 cm^{-1} desaparece indicando que a forma tiol não está presente quando o íon metálico é coordenado pelo enxofre [50].

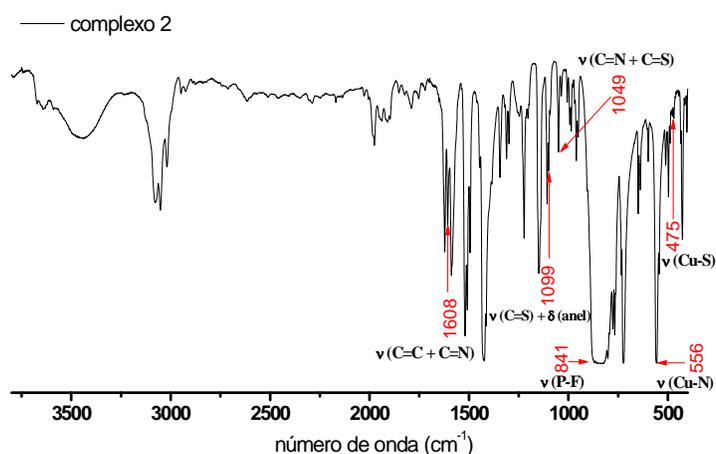


Figura 16: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em pastilhas de KBr.

A intensidade dos sinais relativos ao estiramento em 1099 cm^{-1} ν ($\text{C}=\text{S}$) é menor no complexo **2** comparando ao mesmo estiramento no ligante livre em 1182 cm^{-1} , como consequência do caráter de dupla ligação devido à coordenação deste ligante ao centro metálico, percebe-se que esta banda está ausente no complexo **1** como mostra a **Figura 17**. As bandas com intensidades fortes em 1614 e 1570 cm^{-1} de ν ($\text{C}=\text{C}$) + ν ($\text{C}=\text{N}$) no ligante DMPYS livre aparece no complexo **2** em 1608 e 1588 cm^{-1} , porém no complexo **1** as bandas de ν ($\text{C}=\text{C}$) + ν ($\text{C}=\text{N}$) aparecem no complexo **1** em 1607 e 1588 cm^{-1} pois o ligante phen possui o mesmo grupo funcional [50].

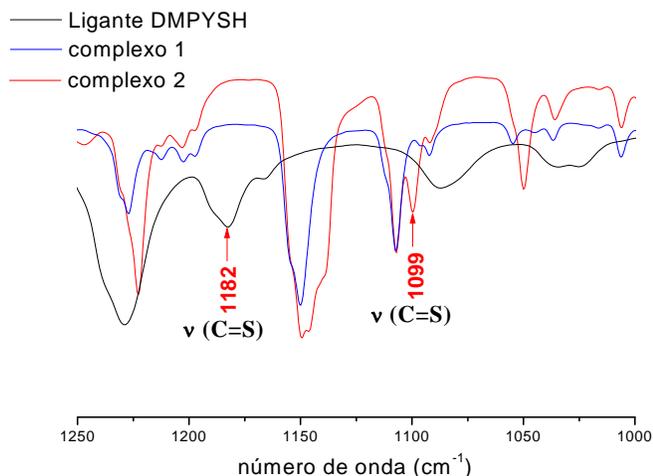


Figura 17: Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre DMPYSH, complexo **1** e do complexo **2** em pastilhas de KBr.

Comparando-se os espectros dos complexos **1** e **2**, observa-se duas bandas Cu-S em 475 e 435 cm^{-1} no complexo **2** que não são observadas no complexo **1** indicando que o átomo de enxofre está coordenado ao metal, observa-se ainda a contribuição das bandas ν (C=N) + ν (C=S) em 1049 cm^{-1} que não aparece no complexo **1**, essas bandas evidenciais do ligante que aparecem no complexo **2** [50, 54] caracteriza a formação do complexo **2** como mostra as bandas características na **Tabela 2**. Nota-se a presença de três bandas em 1975, 1944 e 1910 cm^{-1} que são atribuídas as bandas de combinação do anel aromático [50].

Tabela 2 - Principais bandas e atribuições [18, 50, 51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para o ligante livre **DMPYSH** e do complexo **2**.

Atribuições	Ligante DMPYSH	2
C-H (aromático)	3034	3052; 3018
ν (NH)	2840; 2781	-
ν (SH)	2727; 2544	-
ν (C=C + C=N)	1614; 1570	1608; 1588
ν (C=S) + δ (anel)	1182	1099
ν (C=N + C=S)	984	1049
Cu-S	-	475; 435

O espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ conforme mostra a **Figura 18** apresenta bandas semelhantes ao do complexo **1**, como 767 e 723 cm^{-1} que são típicas da 2,2'-bipiridina coordenada e com bandas características de $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ do anel aromático em 1318 e 1384 cm^{-1} [44], além das bandas do contra íon PF_6^- $\nu(\text{P}-\text{F})$ em 845 cm^{-1} [24, 53].

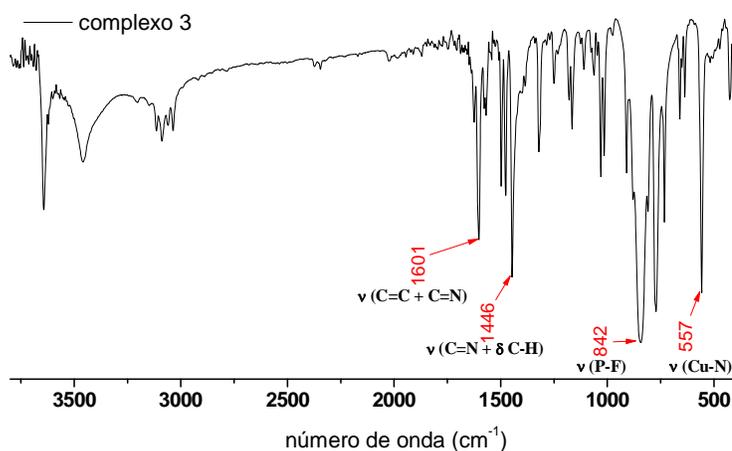


Figura 18: Espectro de infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em pastilhas de KBr.

O espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]$ como mostra a **Figura 19**, as bandas em 767 e 730 cm^{-1} que são típicas da 2,2'-bipiridina coordenada [53] e bandas características de $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ do anel aromático em 1318 e 1383 cm^{-1} [44] além das bandas do contra íon PF_6^- $\nu(\text{P}-\text{F})$ em 846 cm^{-1} [24]. Apesar do complexo **3** não ter sido usado como material de partida para a formação do complexo **4**, algumas comparações podem ser feitas para a comprovação do aparecimento de algumas bandas no complexo **4**.

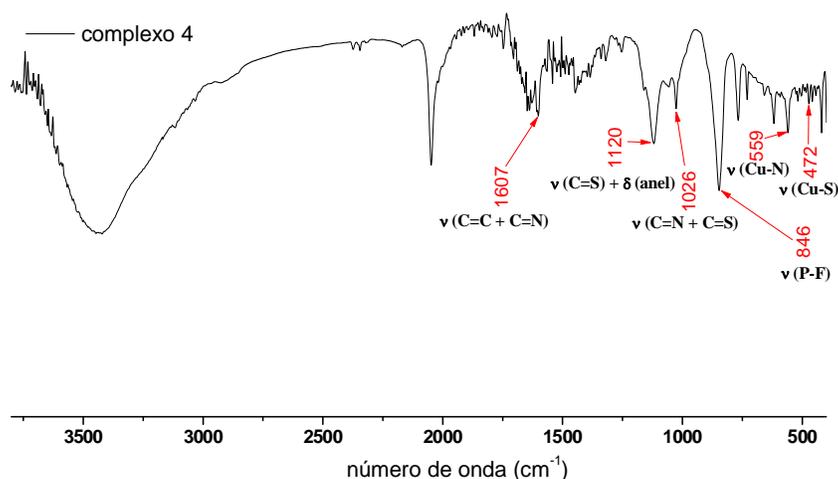


Figura 19: Espectro de infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em pastilhas de KBr.

A intensidade dos sinais relativos ao estiramento em 1120 cm^{-1} atribuído a banda de $\nu(\text{C=S})$ é menor no complexo **4** comparando ao mesmo estiramento no ligante livre em 1182 cm^{-1} , como consequência do caráter de dupla ligação devido à coordenação deste ligante ao centro metálico com o deslocamento desta banda no complexo **4** para 1120 cm^{-1} [33] como mostra a **Figura 20**. E as bandas em 1614 e 1570 cm^{-1} de $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ no ligante livre DMPYSH pode ser observada no complexo **4** deslocada para 1607 e 1567 cm^{-1} , porém essas bandas de $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ em 1601 e 1576 cm^{-1} aparecem no complexo **3** [33].

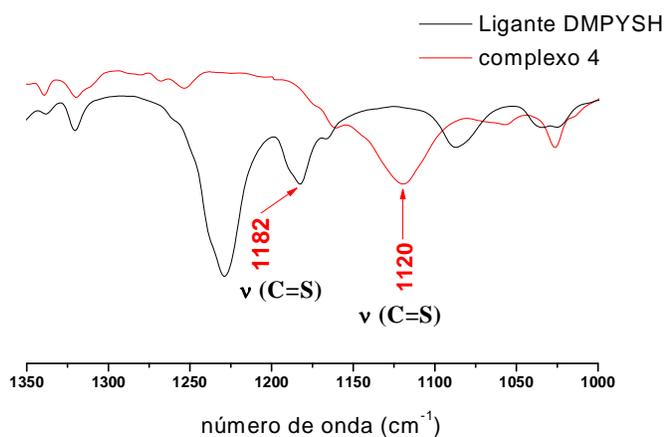


Figura 20: Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre DMPYSH e complexo **4** em pastilhas de KBr.

O espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ apresenta outras bandas características, como $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}=\text{S})$ que aparecem em 1065 cm^{-1} e observa-se duas bandas em 472 e 442 cm^{-1} que pode ser atribuída ao Cu-S [50], indicando a formação do complexo **4** como mostra as atribuições das bandas características na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Principais bandas e atribuições [18, 50, 51, 52] em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para o ligante livre DMPYSH complexo **4**.

Atribuições	Ligante DMPYS	4
C-H (aromático)	3034	3054; 3035
$\nu(\text{NH})$	2840; 2781	-
$\nu(\text{SH})$	2727; 2544	-
$\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$	1614; 1570	1607; 1567
$\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{anel})$	1182	1120
$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}=\text{S})$	984	1026
Cu-S	-	472; 442

5.2. Caracterização espectroscópica (UV/Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-Visível fornecem informações importantes no qual o espectro eletrônico de um complexo metálico fornece uma medida das diferenças de energia entre os orbitais moleculares (OMs) onde se originam e para onde se destinam os elétrons excitados associados a cada transição eletrônica [55]. Assim algumas transições eletrônicas podem corresponder à redistribuição de carga entre o metal e os ligantes, enquanto outras transições podem estar confinadas essencialmente aos OMs localizados sobre os ligantes ou sobre o metal [55].

Um dos aspectos característicos dos complexos de cobre é a sua variedade de cores, isso se deve aos tipos de transições possíveis na formação desses complexos que são as transições eletrônicas localizadas no metal que são as bandas d-d que se originam das transições eletrônicas localizadas essencialmente no íon metálico, transferência de carga metal para o ligante (TCML), transferência de carga ligante para o metal (TCLM) ambos na região do visível [36]. As transições intraligantes que exibe uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do ultravioleta, porém não contribui para explicar as variedades de cores dos complexos de cobre

por não absorver luz na região do visível, normalmente essas absorções revelam pouco sobre o centro metálico e são atribuídas aos ligantes [55].

Portanto, as bandas de absorção na região do ultravioleta com o comprimento de onda (λ_{max}) em 271 nm e 228 nm pode estar relacionada com as transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ dos ligantes dos complexos **1** e **2** [31, 56], pois não há deslocamentos dessas bandas conforme mostra a **Figura 21**.

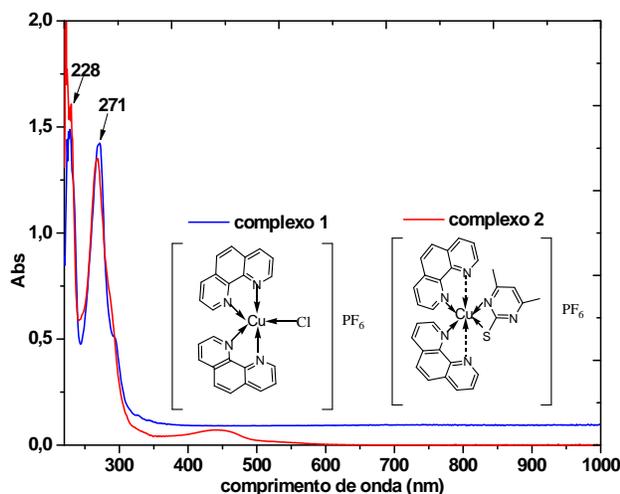


Figura 21: Espectros na região do ultravioleta indica as transições intraligantes $\pi\rightarrow\pi^*$ dos complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentração $1,3 \times 10^{-3}$ e $1,4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em acetonitrila.

O efeito da substituição do íon cloreto no complexo **1** pelo ligante DMPYS no complexo **2** observa-se um deslocamento da absorção no comprimento de onda em 734 nm de menor energia para um comprimento de onda de 442 nm de maior energia [56], como mostra **Figura 22**.

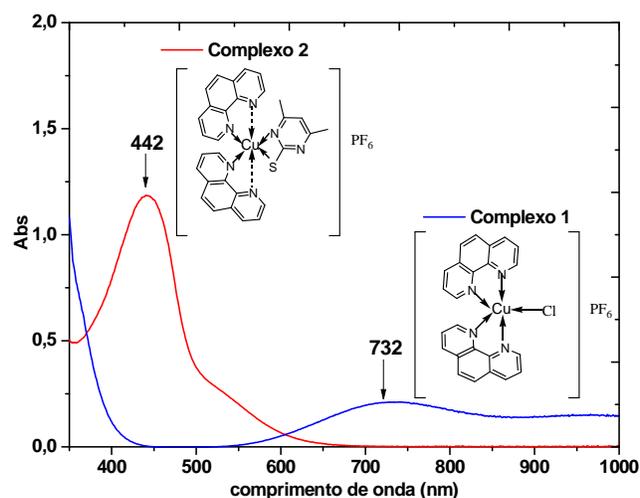


Figura 22: Espectros na região do visível indicam deslocamento do comprimento de onda do complexo $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ de $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 732 para um comprimento de onda menor em $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 442 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentrações $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Normalmente, o espectro de absorção pode apresentar transições d-d proibidas por Laporte com coeficientes de extinção molar (ϵ) menores do que $\epsilon = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e transições por transferência de carga que possuem coeficientes de extinção molar (ϵ) maiores que $\epsilon = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [31, 47, 56], como mostra a **Tabela 4**.

Tabela 4 - Valores dos comprimentos de onda e dos coeficientes de extinção molar dos complexos **1, 2, 3 e 4**.

Complexos	$\lambda_{\text{máx}} (\text{nm})$	$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
1	732	170
2	442	9127
3	732	200
4	521	1405

Assim o complexo **1** mostrado na **Figura 23** possui um coeficiente de extinção molar de $\epsilon = 170 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ com absorção no comprimento de onda em λ_{max} 732 nm atribuindo-se as transições d-d [31, 47, 56].

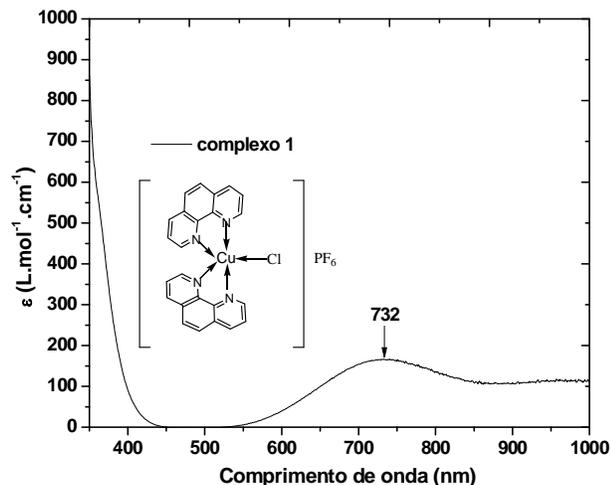


Figura 23: Espectros eletrônicos de UV-Vísivel com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitria.

O espectro do complexo **2** como ilustrado na **Figura 24** pode apresentar transições de alta energia que são denominadas transferência de carga do tipo (TCML) metal-ligante que são absorção típicas com comprimento de onda (λ_{max}) em 442 nm que são permitidas por Laporte e características de Cu (I) [57], com um elevado coeficiente de molar encontradas na região do UV e na região do azul do espectro visível e apresentam $\epsilon > 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, como observa-se no complexo **2** com $\epsilon = 9127 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que indica transferência de carga [50, 56].

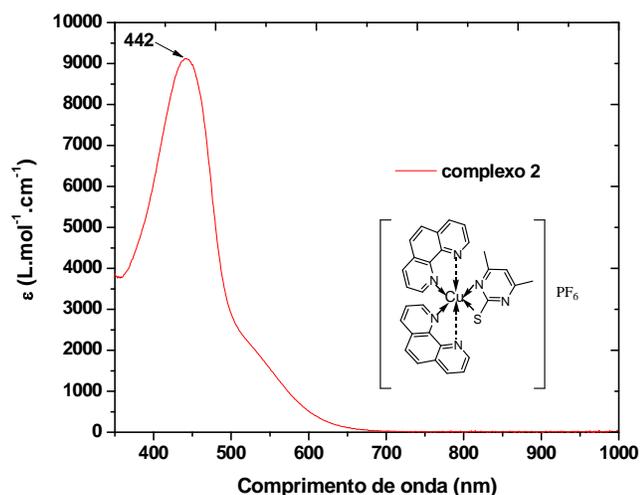


Figura 24: Espectros eletrônicos de UV-Vísivel com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitria.

Os experimentos de UV-Visível foram realizados utilizando diferentes solventes. Obteve-se os espectros de UV-Visível do complexo **1** em dimetilformamida e acetonitrila como ilustra a **Figura 25**.

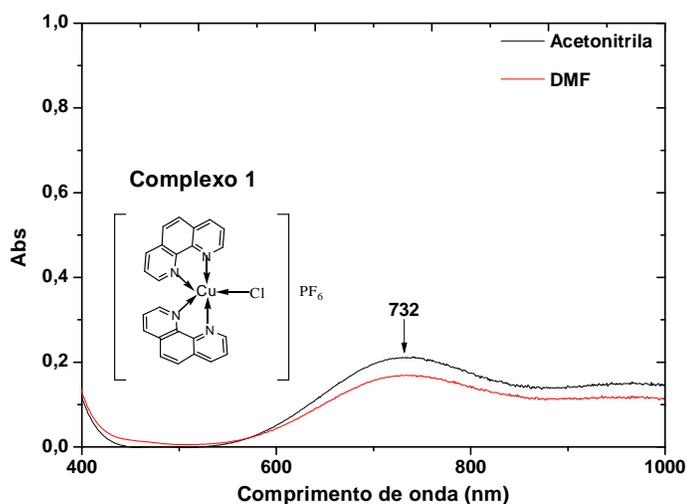


Figura 25: Espectros de UV-Visível do complexo **1** analisado em diferentes solventes com concentração na faixa de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

E os espectros de UV-Visível do complexo **2** foram obtidos em acetonitrila, acetona e diclorometano e dimetilformamida como ilustra a **Figura 26**. E comparando os espectros de UV-Visível pode-se concluir que não houve a coordenação do solvente dimetilformamida usado no experimento do complexo **2**. O complexo **2** não apresenta solvatocromismo, pois não houve deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção [58].

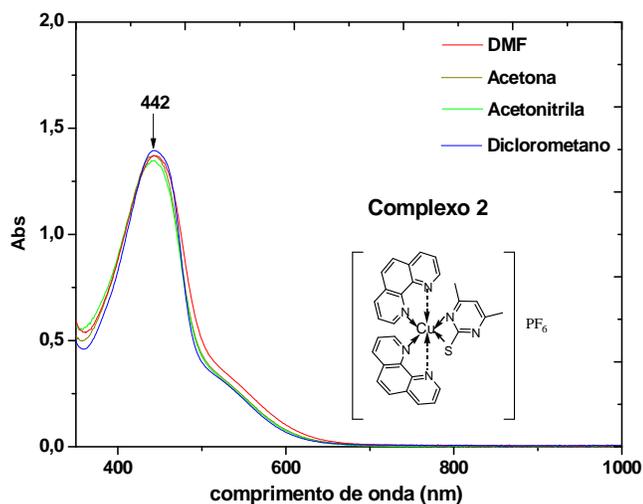


Figura 26: Espectros de UV-Visível do complexo **2** analisado em diferentes solventes com concentração na faixa entre $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ apresenta duas bandas na região do ultravioleta no comprimento de onda 241 nm e 297 nm que são denominadas bandas de transições internas do ligante (IL), com valores altos de ϵ e essas transições são atribuídas como uma transição $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante bipyridina como ilustra a **Figura 27** [56, 58].

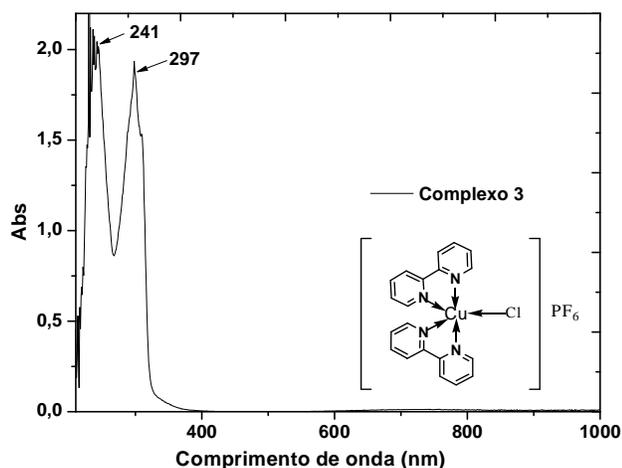


Figura 27: Espectro na região do ultravioleta indica as transições $\pi\text{-}\pi^*$ e as transições eletrônicas localizadas no ligante do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Na região do visível o espectro de absorção do complexo é dominado por uma banda na região do visível com o comprimento de onda em λ_{max} 732 nm como ilustra a **Figura 28** [56].

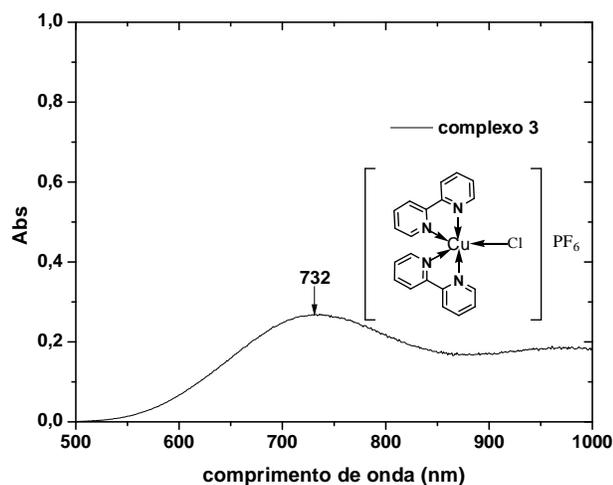


Figura 28: Espectro na região do visível indica as transições eletrônicas que possivelmente são as bandas do tipo d-d proibidas pela regra de Laporte do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ com concentração de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

O espectro de UV-Visível do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ apresenta uma absorção no comprimento de onda λ_{max} em 521 nm, no qual houve um deslocamento da absorção em comparação com o complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ que tem o comprimento de onda λ_{max} em 732 nm mostrado na **Figura 29**. Comparando os dois complexos pode-se afirmar a formação do complexo **4**, pois quando o átomo de cloro está coordenado ao metal a banda tem um comprimento de onda de maior energia e quando o ligante DMPYS é deslocado a banda aparece em um comprimento de onda de menor energia [31, 56].

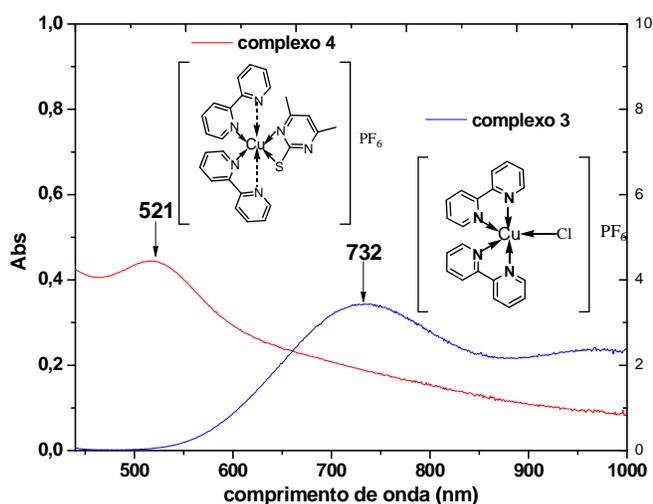


Figura 29: Espectros de UV-Visível indica deslocamento do comprimento de onda do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ de $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 732 para um comprimento de onda menor em $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ 521 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ com as respectivas concentrações $1,7 \times 10^{-3}$ e $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e em acetonitrila.

O espectro de absorção para o complexo **3** pode apresentar transições d-d proibidas por Laporte pois possui o coeficiente de extinção molar (ϵ) baixo de $\epsilon = 200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que indica a transição d-d como mostra a **Figura 30** [31, 56].

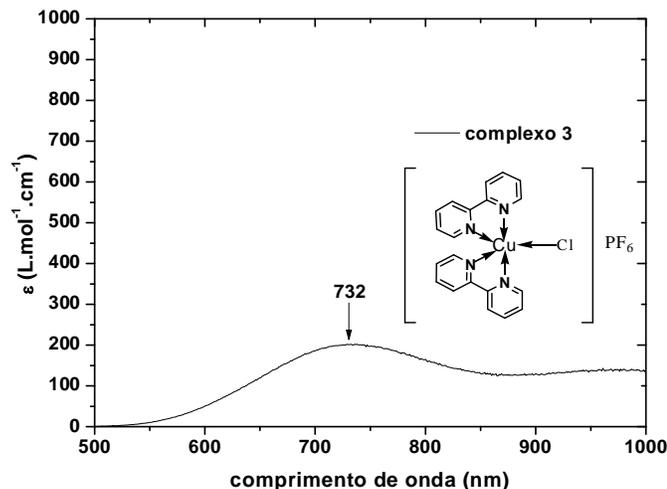


Figura 30: Espectros eletrônicos de UV-Vísivel com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$ com concentração de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-3}$ em acetonitria.

Pode-se comparar também os coeficientes de extinção molar (ϵ) dos complexos **3** e complexo **4**, pois o complexo **3** apresenta uma transição do tipo d-d por possuir um ϵ baixo $\epsilon < 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o complexo **4** que apresenta $\epsilon = 1405 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ uma transição de transferência de carga do tipo TCLM de alta energia ligante-metal que é permitida por Laporte, com um elevado coeficiente de molar encontrado na região do azul do espectro visível como ilustrado na **Figura 31** [31, 56].

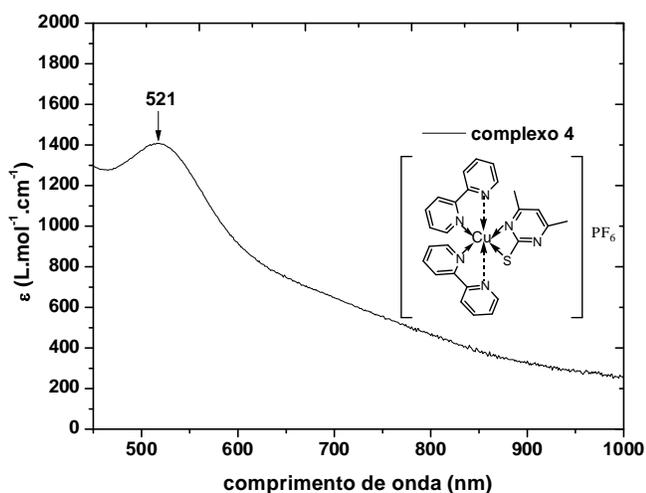


Figura 31: Espectros eletrônicos de UV-Vísivel com o coeficiente molar do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ na concentração de $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitria.

Obteve-se os espectros de absorção de UV-Vis do complexo **3** em acetona, acetonitrila e dimetilformamida, o complexo **3** não apresentou o efeito do solvatocromismo [59] **Figura 32**.

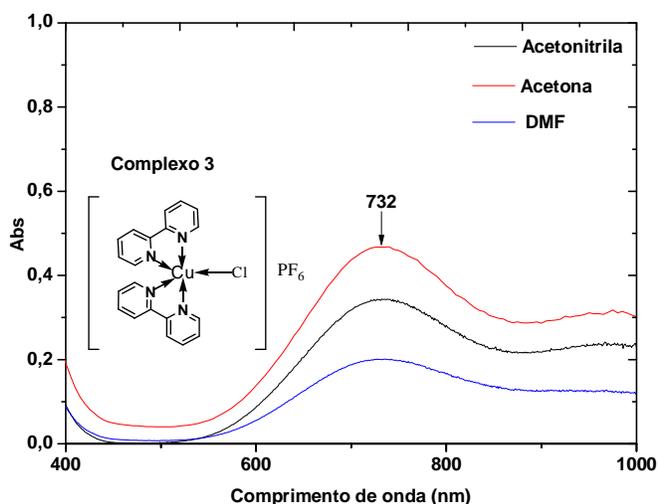


Figura 32: Espectros de UV-Visível do complexo **3** analisado em diferentes solventes na faixa de concentração de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Foram também feitos espectros de absorção nos solventes dimetilformamida e acetona para o complexo **4** e mesmo com a diferença de polaridade dos solventes a banda de absorção de baixa energia de 732 nm se manteve praticamente constante como mostra os espectros do complexo **[Cu(bpy)2DMPYS] 4** na **Figura 33** [59].

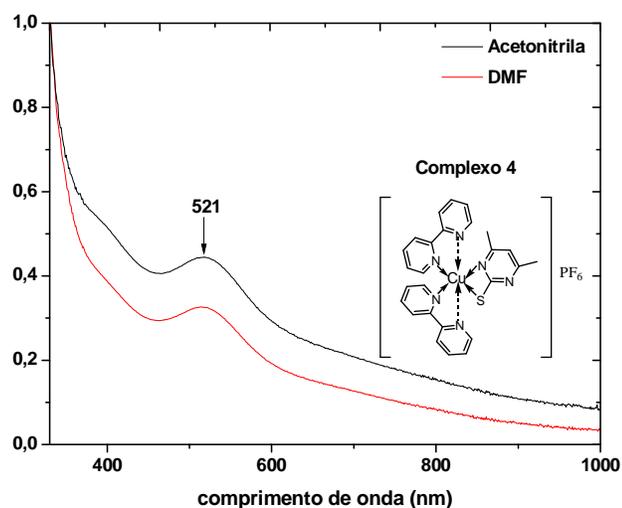


Figura 33: Espectros de UV-Visível do complexo **4** analisado em diferentes solventes na faixa de concentração de $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

5.3. Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas do ligante DMPYSH e dos complexos foram investigados por meio de voltametria cíclica. Para a caracterização dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** utilizou-se como eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [TBA][PF₆] (tetrabutilamônio hexafluorofosfato) e como eletrodo de trabalho (platina), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contra eletrodo (fio de platina). As concentrações das soluções dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** foram respectivamente de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila e $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em dimetilformamida.

Na sobreposição dos voltamogramas cíclicos com varredura dos picos catódicos do ligante observa-se, que com o aumento da velocidade de varredura os picos catódicos deslocam-se para potenciais mais negativos, assim o potencial de pico é dependente da velocidade de varredura. A partir de 50 mV s^{-1} verifica-se também a presença de um pico na varredura catódica $-0,67 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ que chega em 150 mV s^{-1} com um pico catódico de $-0,70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ como ilustra a **Figura 34**.

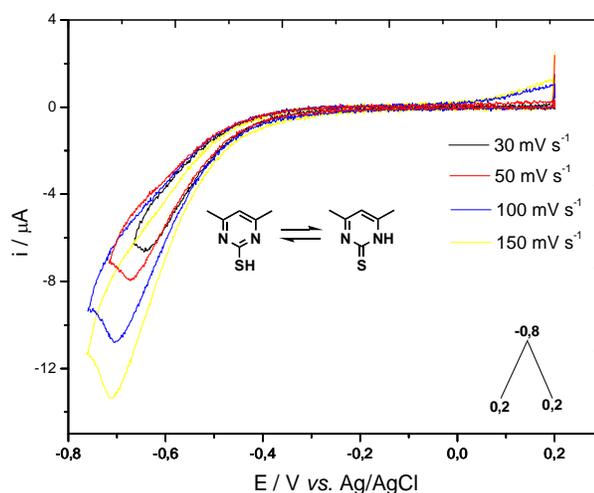


Figura 34: Voltamogramas cíclicos com picos catódicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante DMPYSH em CH₃CN com a variação da velocidade de varredura.

Para os voltamogramas cíclicos do ligante, com varredura dos picos anódicos, observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos, no qual o aumento da velocidade de varredura ocasiona esse deslocamento. A partir de 50 mV s^{-1} verifica-se a presença de um pico na varredura anódica $0,92 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ que chega em 150 mV s^{-1} com um pico anódico de $0,94 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ como ilustra a **Figura 35**.

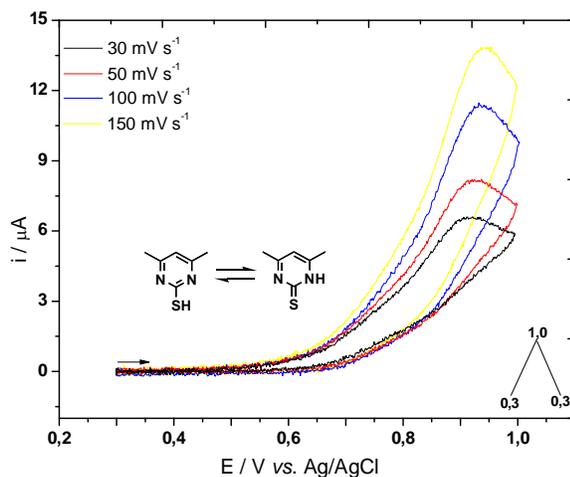


Figura 35: Voltamogramas cíclicos com picos anódicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante DMPYSH em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

Na sobreposição dos voltamogramas do ligante em diferentes velocidades de varredura, de 20 mV s^{-1} até 150 mV s^{-1} pode-se verificar a presença de um pico anódico $1,06 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ no começo da varredura e aumentando a velocidade pode observar que o pico anódico foi mudando de potencial até na velocidade de 150 mV s^{-1} no qual apresentou um pico em $1,13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, conforme ilustra a **Figura 36** abaixo.

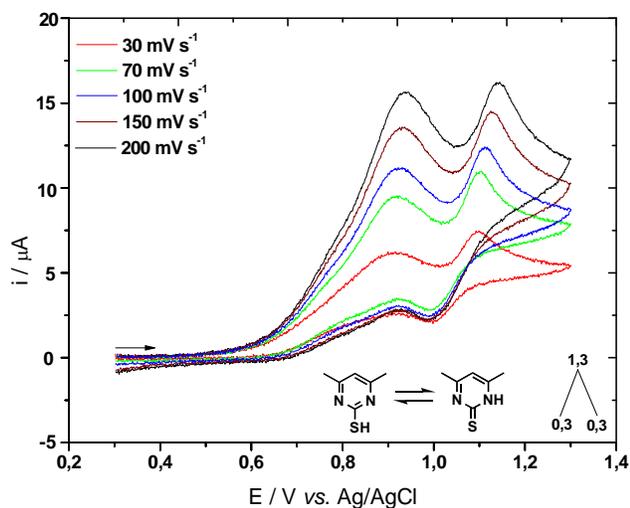


Figura 36: Voltamogramas cíclicos para uma solução de $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ do ligante DMPYSH em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

Como se pode ver na **Figura 37**, no intervalo de potencial estudado o voltamograma obtido apresentam os picos anódicos que são referentes a processos de oxidação e catódicos que são referentes a processos de redução. A fim de se conhecer a dependência e verificar se os picos correspondem a pares redox, os voltamograma cíclicos do complexo **1** foi varrido em diferentes velocidades.

Assim nota-se que com o aumento da velocidade de varredura houve o deslocamento dos picos anódicos e catódicos. E pode-se atentar que com aumento da velocidade houve o deslocamento dos potenciais de oxidação do complexo **1** de $E_{ox} = -0,014 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{ox} = 0,04 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, e nos potenciais de redução o deslocamento foi de $E_{red} = -0,13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{red} = -0,18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ o processo redox do complexo **1** envolve um elétron ocorrendo assim a redução do Cu^{II} para Cu^{I} .

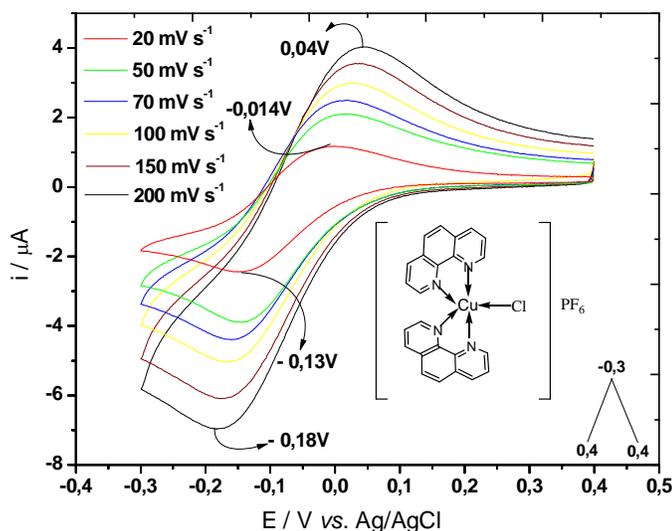


Figura 37: Voltamogramas cíclicos do complexo **1** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

No complexo **2** observou-se que com o aumento da velocidade de varredura também houve o deslocamento dos picos anódicos e catódicos. Assim com o aumento da velocidade de varredura o complexo **2** apresenta um deslocamento no potencial de oxidação $E_{ox} = 0,28 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{ox} = 0,31 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, e no potencial de redução de $E_{red} = -0,18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{red} = -0,26 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ocorrendo assim a redução do Cu^{II} para Cu^{I} e são apresentado na **Figura 38**.

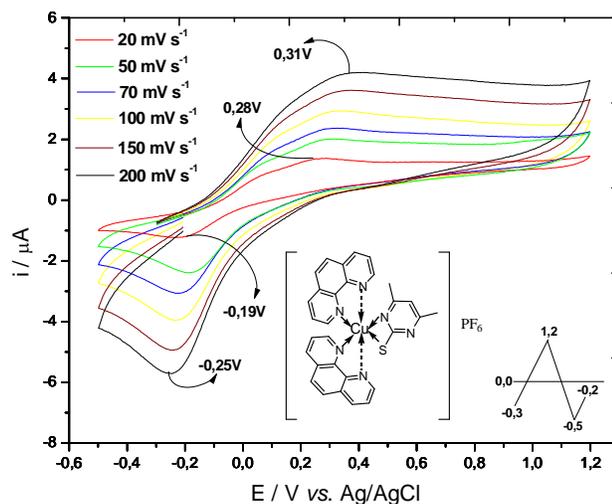


Figura 38: Voltamogramas cíclicos do complexo **2** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

Nos picos dos voltamogramas do complexo **3** observa que não houve deslocamento dos picos anódicos e catódicos com a variação da velocidade de varredura, porém há um aumento na intensidades dos picos anódicos e catódicos de acordo com os voltamogramas da **Figura 39**, que apresenta um potencial de oxidação de $E_{\text{ox}} = 0,03 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e no potencial de redução em $E_{\text{red}} = -0,07 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, ocorrendo assim um processo de redução do Cu^{II} para Cu^{I} .

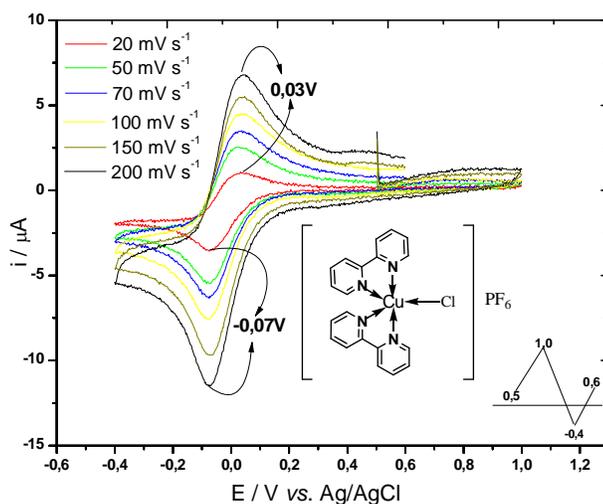


Figura 39: Voltamogramas cíclicos do complexo **3** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

Os voltamogramas cíclicos mostrado na **Figura 40** observa-se que houve deslocamento dos picos anódicos e catódicos com a variação das velocidades de varreduras indicando que os picos são dependentes das velocidades de varredura. Assim, com o aumento da velocidade de varredura os potenciais de oxidação do complexo **4** é deslocado de $E_{ox}= 0,062\text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{ox}= 0,129\text{ V vs. Ag/AgCl}$, e nos potenciais de redução de $E_{red}= -0,084\text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $E_{red}= -0,127\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ocorrendo assim a redução do Cu^{II} para Cu^{I} .

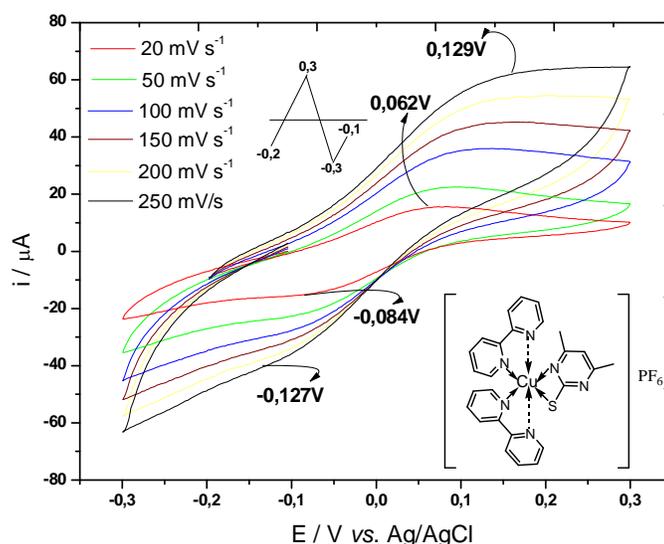


Figura 40: Voltamogramas cíclicos do complexo **4** em CH_3CN com a variação da velocidade de varredura.

5.4. Espectroscopia de Fluorescência

A investigação fotofísica através da espectroscopia de fluorescência foi realizada para o complexo **1**, **2** e **3** e como o complexo **1** e **3** contém íon Cl na esfera de coordenação, e sendo o cloro um átomo pesado, facilita o decaimento não radiativo através de um caminho de vibração de energia mais baixa, por isso esses complexos não apresentam luminescência.

O complexo **2** apresenta luminescência que foi investigada na faixa de $3,4 \times 10^{-6}$ a $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com o objetivo de observar a melhor intensidade de emissão e a excitação foi realizada no comprimento de onda de 430 nm, em acetonitrila. Determinou-se, assim, a concentração de $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila para a continuidade dos estudos.

O espectro de emissão do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ mostra uma banda bem definida com comprimento máximo de emissão em 493 nm, quando foi excitado no comprimento de onda de 430 nm mostrado na **Figura 41**. Esta emissão pode ser atribuída às transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) ou transferência de carga do metal para o ligante (TCML) [43, 47].

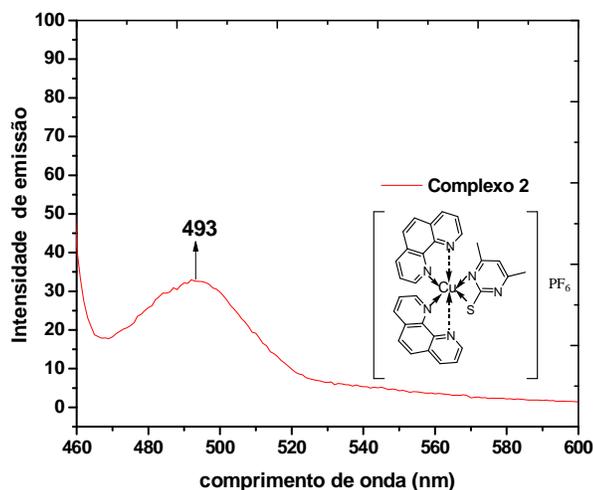


Figura 41: Espectro de emissão do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em acetonitrila à temperatura ambiente quando o complexo é excitado em $\lambda=430$ nm.

O espectro do complexo **2** mostra também uma emissão em 362 nm e 374 nm quando excitado em 250 nm, isso deve-se as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligantes na região do ultravioleta como ilustra a **Figura 42** [43, 47].

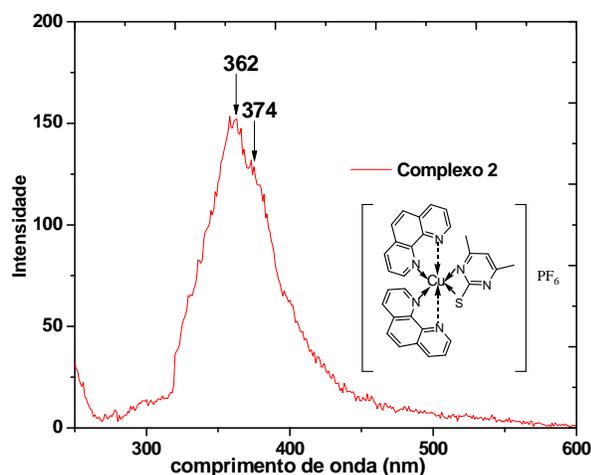


Figura 42: Espectro de emissão do íon complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{DMPYS}]\text{PF}_6$ em acetonitrila à temperatura ambiente quando o complexo é excitado em $\lambda=250$ nm.

5.5. Ensaios biológicos

As diluições foram feitas com Caldo Muller-Hunton (CAMHB) ajustado com cátion conforme a **Tabela 4** de diluição abaixo:

Tabela 5 - Concentrações do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ **2** utilizado como agente anti-Microbiano.

Passo	Solução do Agente Anti-Microbiano complexo 2 (concentração em $\mu\text{g/ml}$)	Fonte	Volume (mL)	Volume CAMHB (mL)	Concentração Final ($\mu\text{g/ml}$)
1	7100	Estoque	1	9	710
2	710	Passo 1	1	1	355
3	710	Passo 1	1	3	177,5
4	710	Passo 1	1	7	88,75
5	88,75	Passo 4	1	1	44,375
6	88,75	Passo 4	1	3	22,1875
7	88,75	Passo 4	1	7	11,09375
8	11,09375	Passo 7	1	1	5,546875
9	11,09375	Passo 7	1	3	2,7734375
10	11,09375	Passo 7	1	7	1,38671875

Os testes foram realizados através de 10 diluições para verificar qual concentração mínima seria a ideal para a inibição do crescimento das bactérias. Assim os resultados mostraram que o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ apresentou frente às bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomona*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, uma atividade antibacteriana no qual houve inibição do crescimento de todas as bactérias sendo a concentração mínima de $710 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

Pode-se dizer que o valor da concentração mínima inibitória (MIC) de $710 \mu\text{g.mL}^{-1}$ é um valor satisfatório apresentado pelo complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$, pois comparado

este valor com os da literatura que relata que os complexos de cobre que contém ligantes mistos como um dos seus ligantes a 1,10-fenantrolina ou 2,2' bipyridina apresenta atividade antimicrobiana para as bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas* e *Staphylococcus aureus* entre uma faixa de 400 à 1000 µg/ml [60].

Um fator que pode ser citado como responsável pelas propriedades antimicrobianas do cobre é a habilidade deste metal de aceitar ou doar facilmente seus elétrons, assim pode-se dizer que o cobre tem uma alta oxidação catalítica e alto potencial de redução [19]. Esta propriedade química permite que os íons de cobre alterem as proteínas dentro das células dos micróbios para que as proteínas já não possam realizar suas funções normais [19]. Através destes mecanismos o cobre deixa inativos muitos tipos de bactérias, fungos e vírus [19].

Assim pode-se observar que o potencial antifúngico e antibacteriano do cobre têm sido avaliados contra vários fungos patogênicos e bactérias [61]. O cobre é muito mais ativo na presença de um heterocíclico ligante que contém um átomo doador de elétron como o nitrogênio, tal como 1,10-fenantrolina (phen) [61].

Os compostos antimicrobianos são geralmente biodegradáveis, dependendo da concentração [19]. Para que isto seja possível, é necessário que o biocida esteja numa dosagem inferior ao MIC, ou seja, de sua Concentração Inibitória Mínima [19].

Portanto, qualquer que seja a molécula utilizada, os valores de seu MIC devem ser conhecidos para permitir que a dosagem correta seja inferida para as necessidades de seu uso, e para que seja diluída ou inativada adequadamente antes de seu descarte [19, 62]. Pelo mesmo motivo, não é interessante que excesso de biocida seja utilizado, porém a dosagem não deve estar abaixo do MIC [62].

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram desenvolvidos através de sínteses, novos complexos de cobre caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível (UV/Vis), Voltametria Cíclica. Os complexos sintetizados foram $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$.

O complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{DMPYS})]\text{PF}_6$ **2** apresentou atividade biológica de inibição frente a algumas bactérias tais como *Escherichia coli*, *Pseudomona*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, pode-se concluir que o valor de concentração do complexo **2** utilizado foi satisfatório.

O estudo de caracterização terá continuidade, pois não foi possível fazer as caracterizações pelas técnicas de análise elementar C, H, N, caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no caso de complexos Cu (I) H^1 e Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Essas técnicas de caracterização serão fundamentais para uma melhor descrição das estruturas dos complexos sintetizados, pois não se obteve cristais dos complexos dificultando a elucidação de suas estruturas.

Dentro das perspectivas futuras pretende-se com os dados obtidos neste trabalho e as outras caracterizações futuras submeter um artigo, assim como alguns dados foram utilizados para submeter dois resumos para dois congressos que segue em anexo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WILLIMS, R. M.; COLA, L.; HARTL, F.; LAGREF, J. J.; PLANEIX, J. M.; CIAN, A.; HOSSEINI, M. W. Photophysical, electrochemical and electrochromic properties of copper-bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 230, **2002**, 253- 261.
- [2] MARTA, R. P.; NORTON, M. Complexos Metálicos na terapêutica do Cancro. http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_085_061_09.pdf. Disponível em 23/12/2012.
- [3] PIVETTA, T.; CANNAS, M. D.; DEMARTIN, F.; CASTELLANO, C.; VASCELLARI, S.; VERANI G.; ISAIA, F. Synthesis, structural characterization, formation constants and in vitro cytotoxicity of phenanthroline and imidazolidine-2-thione copper(II) complexes. *J. of Inorg. Bio.* 105, **2011**, 329-338.
- [4] AGWARA, M. O.; NDIFON, P. T.; NDOIRI, N. B.; PABOUDAM, A. G.; YUFANYI, D. M.; MOHAMADOU, A. Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of cobalt (II) and zinc (II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2'- bipyridine. *Bull. Chem. Soc. 24, Ethiop.* **2010** 383-389.
- [5] TAPIERO, H.; TOWNSEND, D. M.; TEW, K. D; Trace elements in human physiology and pathology. *Copper Biom. & Pharm.* 57, **2003**, 386-398.
- [6] SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C.; Aspectos do metabolismo do cobre no homem. *Quím. Nov.* 19, **1996**, 290-293.
- [7] BERALDO, H. Contribuições da química inorgânica para a química medicinal. *Quím Nov. Esc.* **2005**, 4-6. <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/06/a03.pdf>. Disponível em 24/12/2012
- [8] BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. P.; BARREIRO, E. J. Considerações sobre a bioinorgânica medicinal. *Rev. Ele. de Farm.* 9, **2007**, 131-142.
- [9] MARZANO, C.; PELLEI, M.; TISATO, F.; SANTINI, C. Copper Complexes as Anticancer Agents. *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* 9, **2009**, 185-211.
- [10] BERALDO, H. Semicarbazonas e tiossemicarbazonas: O amplo perfil farmacológico e seus usos clínicos. *Quím. Nov.* 27, **2004**, 461-471.

[11] CHANDRALEKA, S.; RAMYA, K.; CHANDRAMOHAN, G.; DHANASEKARAN, D.; PRIYADHARSHINI, A. PANNEERSELVAM, A. Antimicrobial mechanism of copper (II) 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridyl complex on bacterial and fungal pathogens. *J. of Sau. Chem. Soc.* **2011**, 1-10.

[12] PATEL, M. N.; PATEL, S. H.; CHHASATIA, M. R.; PARMAR, P. A. Five-coordinated oxovanadium(IV) complexes derived from amino acids and ciprofloxacin: Synthesis, spectral, antimicrobial, and DNA interaction approach. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **18**, **2008**, 6494–6500.

[13] RODRIGUES, M. A.; RUGGIERO, R.; GERRA, W. Compostos inorgânicos com fármacos. <http://www.quimica.ufpr.br/nunesgg/Quimica%20Medicinal/Aulas/compostos%20inorg%E2%80%90nicos%20como%20f%E1rmacos.pdf>. Disponível em 11/01/2013.

[14] JOLLEY, J.; CROSS, W. I.; PRITCHARD, R. G.; MCAULIFFE, C. A.; NOLAN, K. B. Synthesis and characterisation of mercaptoimidazole, mercaptopyrimidine and mercaptopyridine complexes of platinum(II) and platinum(III). The crystal and molecular structures of tetra(2-mercaptobenzimidazole)- and tetra(2-mercaptoimidazole)platinum(II) chloride. *Inorg. Chim. Acta.* **315**, **2001**, 36-43.

[15] KHAN, B. T.; BHATT, J.; NAJMUDDIN, K.; SHAMSUDDIN, S.; ANNAPOORNA, K. Synthesis, antimicrobial, and antitumor activity of a series of palladium(II) mixed ligand complexes. *J. of Inorg. Biochem.* **44**, **1991**, 55-63.

[16] ELSAYED, S. A.; BERTRAND, J.; CLAUDE, J.; BUTLER, I. S.; MOSTAFA S. I. Synthesis, structural characterization and anticancer activity of some new complexes of 6-amino-4-hydroxy-2-thiopyrimidine. *J. of Molec. Struc.* **1028**, **2012**, 208-214.

[17] SELVAGANAPATHY, M.; RAMAM, N. Chelating behavior and biocidal efficiency of tryptophan based mixed-ligand complexes. *Inorg. Chem. Comm.* **20**, **2012**, 238–242.

[18] ROCHA, D. P.; PINTO, G. F.; RUGIERO, R.; OLIVEIRA, C. A.; GUERRA, W.; FONTES, A. P. S.; TAVARES, T. T.; MARZANO, I. M.; MAIA, C.P. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate a resistência bacteriana. *Rev. Quim. Nov.* **2011**, 111-118.

[19] Cobrebactericida. <http://www.philomenojr.com.br/downloads/Informacoes/Eluma%20Conexoes/Cobre%20antimicrobiano.pdf>. Disponível em 11/01/2013

- [20] SINGH, B. K.; RAJOUR, H. K.; PRAKASH, A. Synthesis, characterization and biological activity of transition metal complexes with Schiff bases derived from 2-nitrobenzaldehyde with glycine and methionine. *Spectr. Acta Part A: Molec. and Biomol. Spect.* 94, **2012**, 143–151.
- [21] SINGH, K.; BARWA, M. S.; TYAGI, P. Synthesis, characterization and biological studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with bidentate Schiff bases derived by heterocyclic ketone. *J. of Med. Chem.* 41, **2006**, 147–153.
- [22] SCALTRITO, D.V.; THOMPSON, D.W.; O'CALLAGHAN, J.A.; MEYER, G.J.; MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 208, **2000**, 243-266.
- [23] DEY, S.; MUKHERJEE, T.; SARKAR, S.; EVANS, H.S. CHATTOPADDHYAY, P. 5-Nitro-1,10-phenanthroline bis(N,N-dimethylformamide-K'O)-bis(perchlorato) copper(II): synthesis, structural characterization, and DNA-binding study. *Trans. Met Chem.* 36, **2011**, 631.
- [24] ROCHA, F. R. P.; TEXEIRA, L. S. G. Estratégias para Aumento de Sensibilidade em Espectrofotometria. *Rev. Quim. Nov.* **2004**, 807-812.
- [25] SUH, H.; CASADONE, D. J.; HOPE-WEEKS, L.; KIM, H.; KIM, B.; CHANG, T. Synthesis, crystal structure, and conjugation properties of phenanthroline copper phosphine complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 394, **2013**, 710–714.
- [26] EFTHIMIADOU, E. K.; SANAKIS, Y.; KATSAROU, M.; RAPTOPOULOU, C. P.; KARALIOTA, A.; KATSAROS, N.; PSOMAS, G. Neutral and cationic mononuclear copper(II) complexes with enrofloxacin: Structure and biological activity. *J. of Inorg. Biochem.* 100, **2006**, 1378–1388.
- [27] WEST, D. X.; PADHYE, S. B.; SONAWANE, P. B. Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and S-alkyldithiocarbazate complexes. *Struc. & Bond.* 76, **1991**, 1-50.
- [28] WILLIAM, D. R. Metals, ligands, and cancer. *Chem. Rev.* 72, **1972**, 203-213.
- [29] BENCINI, A. LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. *Coord. Chem. Rev.* 254, **2010**, 2096–2180.

- [30] HE, Y.; ZHONG, C.; ZHOU, Y.; ZHANG, H. Synthesis and luminescent properties of novel Cu (II), Zn (II) polymeric complexes based on 1,10-phenanthroline and biphenyl groups. *J. Chem. Sci.* **2009**, 407.
- [31] YANG, P.; YANG, X. J.; WU, B. Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Copper(II/I) Complexes with Symmetrical and Unsymmetrical 2,9-Diaryl-1,10-phenanthroline Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2951–2958.
- [32] ČONGRÁDYOVÁ, A.; JOMOVÁ, K. Antifungal effect of Copper(II)-phenanthroline complexes with derivatives of salicylic acid. *J. of Microbio. Biotech. Food Sci.* **2013**, 2180–2186.
- [33] DEEGAN, C.; COYLE, B.; MCCANN, M.; DEVEREUX, M. EGAN, D. A. *In vitro* anti-tumour effect of 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phendione), [Cu(phendione)₃](ClO₄)₂·4H₂O and [Ag(phendione)₂]ClO₄ using human epithelial cell lines. *Chemico-Biological Interactions* **2006**, 115–125.
- [34] DONNICI, C. L.; OLIVEIRA, I. M. F.; TEMBA, E. S. C.; CASTRO, M. C. R. Métodos sintéticos para preparação de 2,2'-bipiridinas substituídas. *Quim. Nov.* **2002**, 668–675.
- [35] POELHSITZ, G. V.; BATISTA, A. A.; ELLENA, J.; CASTLLANO, E. E.; LANG, E.S. Synthesis and characterization of nitrosyl complexes containing 4,6-dimethyl-pyrimidine-2-thiolato ('SpymMe₂') as ligand: [Ru('SpymMe₂',-N,-S) ('SpymMe₂',-S)(NO)(P-P)](PF₆) (P-P = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene X-ray structure of [Ru('SpymMe₂',-N,-S) ('SpymMe₂',-S)(NO)(dppe)](PF₆). *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 805, 806.
- [36] HOLLA, B. S.; MAHALINGA, M.; KARTHIKEYAN, M. S.; AKBERALI, P. M.; SHETTY, N. S. PATEL, M. G.; DESAI, S. B.; DESAI, K. R. Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as potential antimicrobial agents. *Bioorg. & Med. Chem.* **2005**, 2040–2047.
- [37] CINI, R.; TOMASI, G.; DEFAZIO, S.; CORSINI, M.; ZANELLO, P.; MESSORI, L.; MARCON, G.; PICCIOLI, F.; ORIOLI, P.; Study of Ruthenium(II) Complexes with Anticancer Drugs as Ligands. Design of Metal-Based Phototherapeutic Agents. *Inorg. Chem.* **2003**, 8038–8052.
- [38] LANG, E.S.; OLIVEIRA, G.M.; CASAGRANDE, A.; LOPEZ, E.M.V.; Induced crystallization of polymeric Cd(II)-DMPYS assemblies (DMPYS^{1/4}4,6-dimethyl-pyrimidine-2-thiolato): synthesis and chaining structures of a- and b-[Cd(DMPYS)₂]_n. *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 1297–1301.

- [39] AKRIVOS, P.D.; Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates. *Coord. Chem. Rev.* 213, **2001**, 181–210.
- [40] MOSTAFA, S. I.; BADRIA, F. A.; Synthesis, Spectroscopic, and Anticancerous Properties of Mixed Ligand Palladium(II) and Silver(I) Complexes with 4,6-Diamino-5-hydroxy-2-mercaptopyrimidine and 2,2'-Bipyridyl. 2008, *Metal-Based Drugs* **2008**, 1-7.
- [41] OZASLAN, M.; KARAGOZ, I. D.; KILIC, I. H.; GULDUR, M. E.; Ehrlich ascites carcinoma. *Afr. J. of Biotec.* 10, **2011**, 2375-2378.
- [42] LEMOS, S.S.; CAMARGO, M.A.; CARDOSO, Z.Z.; DEFLON, V.M.; FÖRSTERLING, F.H.; HAGENBACH, A.; Copper(I) pseudohalide complexes with 4,6-dimethylpyrimidine-2(1H)-thione and triphenylphosphane as ligands. The X-ray crystal structures of [Cu(N₃)(dmpymtH)(PPh₃)₂] and [Cu(NCS)(dmpymtH)(PPh₃)₂]. *Polyhedron*. 20, **2001**, 849-854.
- [43] LIMA, M. C. P.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. ROCHA, W. R. Reaction Mechanism and Tautomeric Equilibrium of 2-Mercaptopyrimidine in the Gas Phase and in Aqueous Solution: A Combined Monte Carlo and Quantum Mechanics Study. *J. Phys. Chem.* 110, **2006**, 7253-7261.
- [44] TIMM, R. A.; BONACIN, J. A.; FORMIGA, A. L. B.; TOMA, H. E. A Theoretical Study of the Tautomerism and Vibrational Spectra of 4,5-Diamine-2,6-dimercaptopyrimidine. *J. Braz. Chem. Soc.* 19, **2008**, 287-292.
- [45] SAGHATFOROUSH, L.A.; MEHDIZADEH, R.; CHALABIAN, F. Hydrothermal and sonochemical synthesis of a nano-sized nickel(II) Schiff base complex as a precursor for nano-sized nickel(II) oxide; spectroscopic, catalytic and antibacterial Properties. *Transition Met. Chem.* 35, **2010**, 903–910.
- [46] ONAWUMI, O.O.E; ODUNOLA, O.A; SURESH, E. PAUL, P. Synthesis, structural characterization and microbial activities of mixed ligand copper(II) complexes of 2,2'-bipyridine and acetylacetonate. *Inorg. Chem. Comm.* 14, **2011**, 1626–1631.
- [47] MURPHY, G.; NAGLE, P.; MURPHY, B.; HATHAWAY, B. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of four [Cu(phen)₂Cl][Y] complexes(phen = 1,10-phenanthroline; Y = BF₄⁻·0.5H₂O, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻·H₂O or BPh₄⁻) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 15, **1997**, 2645-2652.

[48] CUNHA, G. A.; MAURO, A. E.; CASTELLANO, E. E. Síntese e estrutura cristalina de coordenação de cobre (II) com os ligantes azida e isonicotinamida. http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_35138892835.pdf. Disponível em 26/12/2012

[49] LEE, J.D. Química Inorgânica não tão Concisa, 3ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, **1999**, p. 99-120; 421.

[50] CERVANTES, A.; PRIETO, M. J.; MORETO, V. Antitumor Activity of a Pt(III) Derivative of 2-Mercaptopyrimidine. *Metal-Based Drug*. 4., **1997**, 9-18.

[51] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5ª Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991, p. 85-125

[52] Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 5ª edição, Editora wiley interscience, 1997, p. 45, 57, 64, 65, 66, 67, 68, 69,73, 184, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210.

[53] PEDRARES, A. S.; VIQUEIRA, J. A.; ANTELO, J.; LABISBAL, E.; ROMERO, J.; SOUSA, A.; NASCIMENTO, O. R.; VÁZQUEZ, J. A. G. Synthesis and Characterization of Homoleptic and Heteroleptic Cobalt, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium Compounds with the 2-(Tosylamino)-N-[2-(tosylamino)benzylidene]aniline Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 14, **2011**, 2273–2287.

[54] REZVANI, A. R.; ESFANDIARI, H. Synthesis, structure and spectroscopic study of Cu(II) polypyridine complexes with phenylcyanamide derivative ligands. *J. of Coord. Chem.* 62, **2009**, 767–777.

[55] CHRIS, J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. 1ª edição, Editora Bookman, 2002, p. 114, 138, 139, 140, 141, 148

[56] ROMANOWSKI, S. M. M.; MANGRICH, A. S. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (II) com ligantes não-simétricos N,O-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. *Rev. Quim. Nov.* 24, **2001**, 592-598.

[57] WILLIAMS, R. M.; COLA, L.; FRANTISEK, H.; LAGREF, J. J.; PLANEIX, J. M.; CIAN, A.; HOSSENI, M. W. Photophysical, electrochemical and electrochromic properties of copper-bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 230, **2002**, 253-261.

[58] LEE, W.S.; YEUNG, C.T.; SHAM, K.C.; WONG, W.T.; KWONG, H.L.; Chiral copper–bipyridine complexes: Synthesis, characterization and mechanistic studies on asymmetric cyclopropanation. *Polyhedron*. 30, **2011**, 178–186.

[59] HOMOCIANU, M.; AIRINEI, A.; DORHOI, D. O. Solvent Effects on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra. *J. of Adv. Res. in Phys.* 2, **2011**, 1-9.

[60] CHANDRALEKA, S.; RAMYA, K.; CHANDRAMOHAN, G. DHANASEKARAN, D.; PRIYADHARSHINI, A.; PANNEERSELVAM, A. Antimicrobial mechanism of copper (II) 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridyl complex on bacterial and fungal pathogens. *J. of Saudi Chem. Soc.* **2011**, 1-10.

[61] EFTHIMIADOU, E. K.; KATSAROU, M.; KARALIOTA, A.; PSOMAS, G. Copper(II) complexes with sparfloxacin and nitrogen-donor heterocyclic ligands: Structure–activity relationship. *J. of Inorg. Biochem.* 102, **2008**, 910–920.

[62] EGUCHI, S. Y. Ativos antimicrobianos utilizados na indústria http://www.sbcc.com.br/revistas_pdfs/ed%2022/22Antimicrobianos.pdf. Disponível em 11/01/2013.

8. ANEXOS

Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre (II) com o ligante DMPYS

Jader Barbosa da Silva Flor (PG)^{1*}, Guilherme Brum Laranjeira (IC)¹, Gleison Antonio Casagrande (PQ)¹, Simone Delezuk Inglez (PQ)¹

¹Universidade Federal da Grande Dourados. Rodovia km 12 79804-970 - Dourados, MS
jaderuems@hotmail.com

Palavras Chave: complexo de cobre, tiopirimidinas, espectroscopia.

Introdução

Os complexos de cobre (II) com ligantes N, N-quelantes são de interesse em atividades biológicas, e também de importância estrutural, com interessantes propriedades espectroscópicas e eletroquímicas¹. Ligantes do tipo tiopirimidinas e seus complexos estão sendo investigados por terem propriedades como antiviral, antitumoral e fotoquímicas², além disso a escolha do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYS) mostrado na **Figura 1** também é importante na química de coordenação, o ligante DMPYS apresenta sítios ligantes de átomos N-piridínicos e S, podendo se ligar mono ou bidentado, conferindo assim diferentes propriedades aos complexos diiminas de Cu(II)^{2,3}. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo complexo de Cu(II) coordenado com o ligante diimina fenantrolina (phen) e com o ligante DMPYS e assim obter um complexo com tais propriedades que possam ser testadas e posteriormente aplicadas.

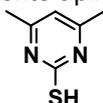


Figura 1: Estrutura do DMPYS

Resultados e Discussão

Foi realizada primeiramente a síntese do complexo precursor [Cu(phen)₂Cl]PF₆ (**1**) de acordo com o método descrito na literatura⁴. A síntese do complexo [Cu(phen)₂(DMPYS)]PF₆ (**2**) foi realizada em meio etanol/água (1:1), o complexo precursor **1** e o ligante DMPYS foram deixados sob refluxo por 2 horas. O precipitado de cor roxa foi filtrado e recristalizado com acetonitrila e éter dimetílico. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, FTIR e voltametria cíclica. O espectro de infravermelho (FTIR) do complexo **1** apresentou bandas características do anel aromático do ligante fenantrolina, tais como $\nu[\text{C}=\text{C}-\text{H}]$ 3447, 840, 724, 648(cm^{-1}); $\nu[\text{N}=\text{C}-\text{H}]$ 3050(cm^{-1}); $\nu[\text{C}=\text{C}]$ 1585, 1518 e 1430(cm^{-1}). O complexo **2** apresentou além das bandas do anel aromático do ligante fenantrolina, as bandas do ligante DMPYS, nas regiões de $\nu[\text{C}=\text{C}-\text{H}]$ 3432, 840 e 724(cm^{-1}); $\nu[\text{N}=\text{C}-\text{H}]$ 3079(cm^{-1}); $\nu[\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}]$ 1623(cm^{-1}); $\nu[(\text{C}-\text{S}) + \nu(\text{C}-\text{N})]$ 1223(cm^{-1}). Uma grande evidência que comprova a obtenção do composto **2** é o aparecimento da banda $\nu[\text{C}=\text{S}]$ 1560(cm^{-1}). A presença da banda 869(cm^{-1}) em ambos complexos indicam a presença do contra íon PF₆. Os espectros de UV-Visível foram obtidos no solvente acetonitrila

e são mostrados na **Figura 2**. A região de UV no espectro é dominada por transições centradas no ligante (LC) na região de maior energia (inserido). À medida que o íon cloreto do complexo **1** é substituído pelo ligante DMPYS, a absorção desloca para um comprimento de onda de maior energia no complexo **2**. Essas bandas são observadas em 734 nm ($\epsilon=164 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 442 nm ($\epsilon = 9551 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para os complexos **1** e **2**, respectivamente. O pequeno valor do coeficiente de extinção molar para o complexo **1** pode ser devido à transições d-d enquanto o valor mais alto para o complexo **2** pode referir-se às transições de transferência de carga.

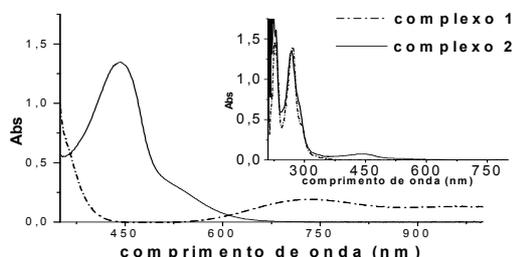


Figura 2. Espectros UV-Vis dos complexos **1** e **2**.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em acetonitrila usando-se Ag/AgCl, fio de platina e disco de platina como eletrodos de referência, auxiliar e trabalho, respectivamente. Como eletrólito de suporte, utilizaram-se 0,10 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutiamônio (TBAPF₆). No complexo **1** observou-se um pico em $E_{\text{red}} = -0,100\text{V}$, ocorrendo assim a redução do Cu²⁺ para Cu⁺. Para o complexo **2** obteve-se os picos nos potenciais: $E_{\text{ox}} = 0,340\text{V}$ e $E_{\text{red}} = -0,050\text{V}$, observou-se que com o aumento da velocidade de varredura houve o deslocamento dos picos anódicos e catódicos.

Conclusões

Observa-se por meio da caracterização espectroscópica e eletroquímica a obtenção de um novo complexo de cobre com o ligante DMPYS (complexo **2**) esse complexo será investigado fotoquímica e fotofisicamente para possíveis aplicações.

Agradecimentos

À CAPES.

¹Dey, S.; Mukherjee, T.; Sarkar, S.; Evans, H. S.; Chattopadhyay, P. *Trans. Met. Chem.* **2011**, *36*, 631.

²Poelhsitz, G. V.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Lang, E. S. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 806.

³Pivetta, T.; Cannas, M. D.; Demartin, F.; Castellano, C.; Vascellari, S.; Verani, G.; Isaia, F. *J. Inorg. Bio.* **2011**, *105*, 330.

⁴Murphy, G.; Nagle, P.; Brian Murphy, B.; Hathaway, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2645.

Síntese e caracterização espectroscópica de complexos mononucleares de Cu(II) com ligante diimina e tiopirimidina

Guilherme Brum Laranjeira*(IC)¹; Jader Barbosa da Silva Flor (PG)¹; Geziel Rodrigues de Andrade (PG)¹; Gleison Antônio Casagrande (PQ)¹; Simone Delezu Inglez (PQ)¹

guilherme_b.l@hotmail.com

¹UFGD-FACET, C. Postal 533, 79804-970 Dourados-MS.

Palavras Chave: Complexos de cobre, espectroscopia.

Introdução

Complexos de Cu (II) tem apresentado uma grande importância quando coordenados com ligantes diiminas e tiopirimidinas pois podem apresentar propriedades espectroscópicas, fotoquímicas¹ e importantes atividades biológicas². O ligante tiopirimidina 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYS) mostrado na **Figura 1**, é muito interessante na química de coordenação pois apresenta sítios ligantes de átomos N-piridínicos e S, podendo se ligar mono e bidentado ao metal. O objetivo do trabalho é a síntese de um novo complexo de Cu(II) coordenado com o ligante diimina 2,2'-bipiridina (bpy) e com o ligante DMPYS, obtendo assim novos complexos, que apresente propriedades interessantes que possam ser testadas e assim aplicadas.

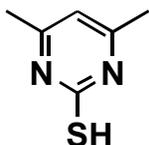


Figura 1: estrutura do DMPYS

Resultados e Discussão

Foi realizada a síntese de dois complexos, o complexo **1** [Cu(bpy)₂Cl].PF₆ foi sintetizado conforme o método descrito na literatura³. O complexo **2** [Cu(bpy)₂DMPYS].PF₆ foi sintetizado solubilizando-se acetato de cobre, o ligante DMPYS e o ligante (bpy) em metanol, deixando sob refluxo por 2 horas, em seguida adicionou-se KPF₆ formando um precipitado de cor marrom. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia UV-Visível e FTIR. Os espectros de UV-Visível mostrado na **Figura 2** foram obtidos em acetonitrila. O complexo **1** e **2** apresentaram bandas na região do UV que são denominadas bandas de transições internas do ligante (IL), de maior energia. Na região do visível o espectro de absorção do complexo **1** é denominado por uma banda de (735 nm) com um valor de ϵ baixo (165 L.mol⁻¹.cm⁻¹) que é atribuído como uma transição d-d⁴. O complexo **2** apresentou na região do visível uma banda de (518 nm) com ϵ alto (1309 L mol⁻¹ cm⁻¹) atribuído a uma transição de transferência de carga do metal para o ligante (TCML)⁵.

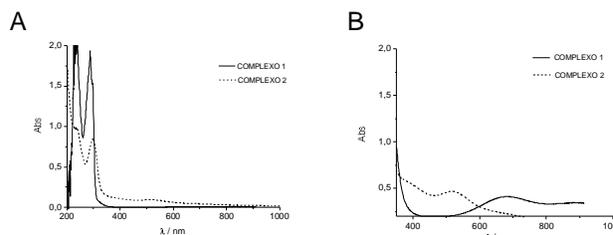


Figura 2: Espectro de absorção dos complexos **1** e **2** em acetonitrila (A) região do UV e (B) região do visível.

Os espectros de infravermelho para o complexo **1** e **2** foram feitos em pastilhas de KBr. O complexo **1** apresentou bandas características do anel aromático do ligante (bpy) ν (C=C-H) 3422, 842, 771, 660 cm⁻¹; ν (N=C-H) 3089 cm⁻¹; ν (C=C) 1600, 1493, 1446 cm⁻¹; ν (PF₆) 848 cm⁻¹. O complexo **2** apresentou bandas características do anel aromático do ligante (bpy) e também do ligante DMPYS ν (C=S) 1118 cm⁻¹; ν (C=N) + ν (C=S) 1026 cm⁻¹; ν (PF₆) 846 cm⁻¹; ν (C=N) + ν (C=C) 1603 cm⁻¹. A banda que indica a ligação SH do DMPYSH tem um comprimento de onda de 2548 cm⁻¹ que evidencia a ligação SH, no infravermelho realizado no complexo **2** observamos o desaparecimento desta banda, evidenciando que a ligação SH do DMPYSH foi rompida podendo assim o átomo de enxofre se coordenar ao metal.

Conclusões

Por meio da caracterização espectroscópica observou-se o deslocamento na espectroscopia de UV-Vis quando o ligante Cl do complexo **1** é trocado pelo ligante tiopirimidina no complexo **2**, comprovando a obtenção complexo **2** que será investigado fotofísica e fotoquimicamente.

Agradecimentos

À CAPES.

¹ Shukla D.; Gupta L. K.; Chandra S. Spectrochimica. Acta Part. **2008**, 71, 746.

² Pivetta T.; Cannas M. D.; Demartin F.; Castellano C.; Vascellari S.; Verani G.; Isaia F. J. Inorg. Bio. **2011**, 105, 329.

³ Murphy G.; Nagle P.; Brian M. B.; Hathaway, B. J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1997**, 2645.

⁴ Rezvani A. R.; Esfandiari H. Coord. Chemistry, **2009**, 62, 767.

⁵ Yang P.; YANG X. J.; Wu B. Eur. J. Inorg. Chem. **2009**, 20, 2951.