

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
MESTRADO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAS HÍBRIDOS**

KEILA BATISTA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE
COBALTO (II), NÍQUEL (II) E COBRE (II)
DERIVADOS DOS LIGANTES
2-FURANOCARBOXALDEÍDO OXIMA E
2-TIOFENOCARBOXALDEÍDO OXIMA.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

DOURADOS/MS

JUNHO/2013

KEILA BATISTA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
DE COBALTO (II), NÍQUEL (II) E COBRE (II)
DERIVADOS DOS LIGANTES
2-FURANOCARBOXALDEÍDO OXIMA E
2-TIOFENOCARBOXALDEÍDO OXIMA.**

ORIENTADOR: PROF. Dr. ANDRELSON WELLINGTON RINALDI

**Dissertação de mestrado submetida ao programa
de pós-graduação em Química, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre em
Química.**

DOURADOS/MS

JUNHO/2013



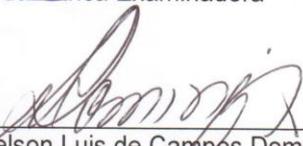
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Síntese e Caracterização de Complexos de Cobalto(II), Níquel(II) e Cobre (II) Derivados dos Ligantes 2-Furanocarboxaldeído Oxima e 2-Tiofenocarboxaldeído oxima”, de autoria de Keila Batista Dias, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Nelson Luis de Campos Domingues
Membro Examinador (UFGD)



Drª. Jaqueline de Carvalho Rinaldi
Membro Examinador (UNESP)

Dourados/MS, 20 de junho de 2013

*Dedico a Deus, o Todo Poderoso, autor e consumidor
da minha fé, pelo dom da vida!*

*Aos meus pais Fidélis e Rosely, os quais amo muito, por
me ensinarem o caminho da retidão.*

Ao meu querido e amado irmão Wellington, por seu amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a *DEUS*, o Grande Arquiteto do Universo, por ter me dado VIDA e SAÚDE. Por sempre estar ao meu lado, guiando todos os meus passos e guardando todos os meus caminhos. Por não ter me abandonado no período mais difícil da minha vida. Pela oportunidade e privilégio concedidos em compartilhar tamanha experiência ao cursar o mestrado.

Aos meus pais, Fidélis e Rosely, pelo lindo exemplo de vida e família. Por me proporcionarem uma vida digna e me amarem de forma incondicional. Por me ensinarem dentro das leis de Deus a sempre buscar a verdade, a fé inabalável e a justiça. Por sempre acreditarem em minha capacidade e me acharem a melhor de todas mesmo eu não sendo. Isso me fortaleceu e me fez tentar, não ser a melhor, mas sim fazer o melhor de mim. Por não medirem esforços para que eu pudesse realizar os meus sonhos. O último ano foi difícil, mas com a graça de Deus nós conseguimos vencer, pois essa vitória não é somente minha, é nossa! A vocês meu eterno agradecimento.

Ao meu irmão Wellington, pelo amor, compreensão e paciência. Sempre me apoiando e ajudando de diversas maneiras. Por sempre acreditar em mim, mesmo quando nem eu mesma acreditava. Minha vida não teria graça sem você meu irmão amado.

Aos meus familiares que contribuíram direta e indiretamente, torcendo e acreditando nos meus esforços, compreendendo minhas ausências. Em especial a minha amada avó, dona Inês, por ter cuidado de mim, me ajudado no momento que mais precisei, por sempre estar orando e intercedendo a Deus pela minha vida. Vovó eu te amo muito!

Ao meu orientador professor Dr. Andrelson pela oportunidade concedida, por acreditar no meu potencial, pela atenção e paciência dispensada ao desenvolvimento do meu trabalho, e à sua esposa Jaqueline pelo exemplo de dedicação.

Ao professor Dr. Nelson pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho; pelas inúmeras conversas e discussões que muito contribuíram para meu

crescimento científico e pessoal, e à sua esposa Daniele pela ajuda com as traduções para o inglês.

Aos “irmãos científicos” Mirian (Oriental), Persiely (Persy), Larisse (Botinho Dourada), Silvia (Maria), Rafael, Elias e a Cinthia; aos primos científicos: Ana, Cris, Érica, Paulinha, Elvis, Lígia, Neimar, Tabata, Simony, Aline, Mariana, Ândrea, Felipe (Pinduca) e a Bianca, pelo companheirismo e amizade vivenciado nesses dois anos, pelas contribuições na concretização desse trabalho, pelos almoços, pelas caronas, pelas risadas, brincadeiras, conversas, idas ao cinema, ao shopping, à Dog King, à Doce e Pastel e ao Chiquinho, muito obrigada!

Aos colegas Vicente, Rodrigo Garcia, Genilson (Geniboy), Bruna Aranha, Manoel Domingues e Danilo, que foram do Laboratório de Materiais Híbridos, pela ajuda e paciência no início do mestrado, me ensinando como funcionava a rotina do laboratório.

Aos amigos e colegas da primeira turma de Mestrado em Química da UFGD 2011-2013, pelos momentos vividos juntos, pelo apoio e companheirismo nesta etapa de nossas vidas.

Aos amigos Adalberto Mezacasa (tudo junto), Dayana Trombini, Dione Faria e Tatiane Zaratini pela amizade e incentivo demonstrado.

A meus amigos e colegas que me ajudaram com artigos que eu não conseguia acessar pela universidade: Aline Deboleto (USP), Ana Lima (UNESP), Rodrigo Cavalcante (UFMS), Vicente Kupfer (UFPR) e Sean M. Cristea (UMSL).

Agradeço ao corpo Docente do Mestrado em Química da UFGD que foram de uma integridade e profissionalismo, os quais contribuíram para a minha formação acadêmica durante todo esse tempo de convivência.

Aos funcionários da UFGD, especialmente à Cláudia, secretária do mestrado em Química, sempre atenciosa e com um sorriso no rosto, procurando resolver às questões burocráticas; aos técnicos dos laboratórios de Química: Marcão, Wesley e Joelson, obrigada por todas as vidrarias e reagentes emprestados; à Erondina, da biblioteca pela ajuda com o COMUT.

A Igreja Evangélica Assembléia de Deus- MS ao qual faço parte, pelas orações.

A Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD e a Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET, pelo ensino gratuito e de qualidade, pela oportunidade oferecida, o espaço e equipamentos cedidos; à CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que me ajudaram direto e indiretamente para o desenvolvimento desse projeto. Muito obrigada nunca será suficiente para demonstrar a grandeza do que recebi de vocês. Peço a Deus que os recompense à altura.

*“[...] talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
Mas lutei para que o melhor fosse feito [...]
Não sou o que deveria ser,
Mas graças a Deus, não sou o que era antes.”
Marthin Luther King*

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------------|--|
| m/z..... | Razão massa/carga |
| ca..... | Cerca de |
| nm..... | Nanômetro |
| π | Orbital molecular pi |
| π^* | Orbital molecular pi antiligante |
| n..... | Orbital molecular não ligante |
| v..... | Vibração de deformação axial |
| δ | Vibração de deformação angular |
| LUMO..... | Orbital desocupado de menor energia |
| FDH..... | 2-furanocarboxaldeído oxima |
| FD..... | 2-furanocarboxaldeído oximato |
| TDH..... | 2-tiofenocarboxaldeído oxima |
| TD..... | 2-tiofenocarboxaldeído oximato |
| [Co(FD) ₂]..... | Complexo do 2-furanocarboxaldeído oximato com cobalto(II) |
| [Ni(FD) ₂]..... | Complexo do 2-furanocarboxaldeído oximato com níquel(II) |
| [Cu(FD) ₂]..... | Complexo do 2-furanocarboxaldeído oximato com cobre(II) |
| [Co(TD) ₂]..... | Complexo do 2-tiofenocarboxaldeído oximato com cobalto(II) |
| [Ni(TD) ₂]..... | Complexo do 2-tiofenocarboxaldeído oximato com níquel(II) |
| [Cu(TD) ₂]..... | Complexo do 2-tiofenocarboxaldeído oximato com cobre(II) |
| 2 θ | Ângulo nas medidas de difração de raio-X, 2- <i>theta</i> |

DMSO.....Dimetilsulfóxido

DMF.....N,N-Dimetilformamida

UV-Vis.....Ultravioleta Visível

FTIR.....Infravermelho por Transformada de Fourier

CG/MS.....Cromatógrafo Gasoso Acoplado ao Espectrômetro de Massas

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação das principais bandas de FTIR teórico e experimentais do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima..... | 38 |
| Tabela 2: Comparação das principais bandas de FTIR teórico e experimentais do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima..... | 44 |
| Tabela 3: Características de cor, rendimentos e ponto de fusão obtido nos complexos sintetizados. | 46 |
| Tabela 4: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo [Co(FD) ₂]..... | 49 |
| Tabela 5: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo [Ni(FD) ₂]..... | 52 |
| Tabela 6: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo [Cu(FD) ₂]..... | 54 |
| Tabela 7: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo [Co(TD) ₂]. | 64 |
| Tabela 8: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo [Ni(TD) ₂]..... | 67 |
| Tabela 9: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo [Cu(TD) ₂]. | 69 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|--|----|
| Esquema 1: Síntese de oximas por meio da nitração de compostos com grupo Z. | 20 |
| Esquema 2: Síntese de oximas por meio da adição de cloreto de nitrosila à olefinas.... | 21 |
| Esquema 3: Esquema geral da síntese de uma oxima. | 21 |
| Esquema 4: Esquema da síntese dos ligantes. | 31 |
| Esquema 5: Esquema da síntese dos complexos metálicos propostos. | 32 |
| Esquema 6: Proposta mecanística para formação da oxima..... | 33 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura geral das oximas. | 18 |
| Figura 2: Ligações na oxima. | 19 |
| Figura 3: Representação do isomerismo <i>Z-E</i> do grupo oxima assumindo que R' tem maior prioridade sobre R, seguindo as regras de Cahn–Ingold–Prelog. ^[11] | 19 |
| Figura 4: Representação da participação do oxigênio na deslocalização da ligação C=N ^[7] | 20 |
| Figura 5: Estrutura química da oxima utilizada no tratamento de envenenamento por compostos organofosforados. | 23 |
| Figura 6: Modos de coordenação do grupo oxima/oximato. | 24 |
| Figura 7: Isômeros obtidos na síntese das oximas. | 34 |
| Figura 8: Cromatograma do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima. | 35 |
| Figura 9: Espectro de Massas do (<i>Z</i>)-2-furanocarboxaldeído oxima. | 36 |
| Figura 10: Proposta de fragmentação para o espectro de massas do 2-furanocarboxaldeído oxima. | 36 |
| Figura 11: Espectro de FTIR do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima em pastilhas de KBr. | 37 |
| Figura 12: Espectro de UV-Vis do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 39 |
| Figura 13: Cromatograma do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima. | 40 |
| Figura 14: Espectros de Massas dos (<i>E</i>) e (<i>Z</i>) -2-tiofenocarboxaldeído oxima. | 41 |
| Figura 15: Proposta de fragmentação para o espectro de massas do 2-tiofenocarboxaldeído oxima. | 42 |
| Figura 16: Espectro de FTIR do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima em pastilha de KBr. | 43 |
| Figura 17: Espectro de UV-Vis do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 45 |
| Figura 18: Espectro de FTIR do complexo [Co(FD) ₂] em pastilha de KBr. | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 19: Espectro de FTIR do complexo [Ni(FD) ₂] em pastilha de KBr..... | 51 |
| Figura 20: Espectro de FTIR do complexo [Cu(FD) ₂] em pastilha de KBr..... | 53 |
| Figura 21: Espectro de UV-Vis do complexo [Co(FD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 55 |
| Figura 22: Espectro de UV-Vis do complexo [Ni(FD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 56 |
| Figura 23: Espectro de UV-Vis do complexo [Cu(FD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 57 |
| Figura 24: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobalto (II) e do complexo [Co(FD) ₂]. | 58 |
| Figura 25: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de níquel (II) e do complexo [Ni(FD) ₂]. | 59 |
| Figura 26: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre (II) e do complexo [Cu(FD) ₂]. | 60 |
| Figura 27: Espectro de FTIR do complexo [Co(TD) ₂] em pastilha de KBr..... | 62 |
| Figura 28: Espectro de FTIR do complexo [Ni(TD) ₂] em pastilha de KBr. | 65 |
| Figura 29: Espectro de FTIR do complexo [Cu(TD) ₂] em pastilha de KBr..... | 68 |
| Figura 30: Espectro de UV-Vis do complexo [Co(TD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 70 |
| Figura 31: Espectro de UV-Vis do complexo [Ni(TD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 71 |
| Figura 32: Espectro de UV-Vis do complexo [Cu(TD) ₂] monitorado de 200 a 800 nm em etanol. | 72 |
| Figura 33: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobalto (II) e do complexo [Co(TD) ₂]. | 73 |
| Figura 34: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de níquel (II) e do complexo [Ni(TD) ₂]. | 74 |
| Figura 35: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre (II) e do complexo [Cu(TD) ₂]. | 75 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1.INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 – OXIMAS | 18 |
| 1.1.1 Definições | 18 |
| 1.1.2 Obtenção | 20 |
| 1.1.3 Aplicação das oximas e seus complexos metálicos..... | 22 |
| 1.2 - METAIS DE TRANSIÇÃO | 24 |
| 1.2.1 Cobalto | 25 |
| 1.2.2 Níquel | 26 |
| 1.2.3 Cobre | 27 |
| 2. OBJETIVOS | 28 |
| 2.1- OBJETIVO GERAL..... | 28 |
| 2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 28 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 3.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS | 29 |
| 3.2 - EQUIPAMENTOS..... | 29 |
| 3.2.1 Cromatógrafo a Gás/Espectrômetro de Massas – CG/MS | 29 |
| 3.2.2 Espectrômetro de Infravermelho - FTIR | 29 |
| 3.2.3 Espectrofotômetro de absorção na região do Ultravioleta Visível - UV-Vis. | 30 |
| 3.2.4 Ponto de Fusão | 30 |
| 3.2.5 Difractometria de Raio-X..... | 30 |
| 3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 31 |
| 3.3.1 Síntese dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima | 31 |
| 3.3.2 Síntese dos Complexos..... | 32 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE 2-FURANOCARBOXALDEÍDO OXIMA | 34 |
| 4.1.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Massas – CG/MS..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.2 Caracterização na região do Infravermelho – FTIR | 36 |
| 4.1.3 Caracterização na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis | 39 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE 2-TIOFENOCARBOXALDEÍDO OXIMA | 40 |
| 4.2.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Massas – CG/MS..... | 40 |
| 4.2.2 Caracterização na região do Infravermelho – FTIR | 42 |
| 4.2.3 Caracterização na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis | 44 |
| 4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS | 45 |
| 4.3.1 Caracterização dos complexos do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima | 47 |
| 4.3.1.1 Caracterização dos complexos na região do Infravermelho - FTIR | 47 |
| 4.3.1.2 Caracterização dos complexos na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis..... | 55 |
| 4.3.1.3 Caracterização dos complexos por difratometria de raio-X..... | 58 |
| 4.3.2 Caracterização dos complexos do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima | 61 |
| 4.3.2.1 Caracterização dos complexos na região do Infravermelho- FTIR | 61 |
| 4.3.2.2 Caracterização dos complexos na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis..... | 70 |
| 4.3.2.3 Caracterização dos complexos por difratometria de raio-X.... | 73 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 76 |
| 6. REFERENCIAS | 78 |

Resumo

A química de coordenação das oximas constitui uma área de pesquisa ativa, com os esforços, em particular a serem direcionadas a reatividade incomum das oximas e seus complexos. O interesse em complexos contendo oximas aumentou consideravelmente no decorrer dos anos devido à ampla aplicação que vai desde propriedades anti-inflamatória, inseticida, herbicida até como reagentes analíticos para determinação de metais de transição. Oximas são compostos orgânicos com a fórmula geral $RR'C=NOH$, no qual o grupamento R é um substituinte orgânico e R' pode ser um hidrogênio ou outro grupo orgânico qualquer. São compostos orgânicos formados por meio da reação de condensação de um aldeído ou uma cetona a uma amina primária. Oximas e o grupo oximato contém dois átomos de coordenação: o átomo de nitrogênio da oxima e o átomo de oxigênio da hidroxila, desprotonada ou não, podendo assim se ligar a um metal em diferentes modos de coordenação, podendo ainda formar ligações de hidrogênio intra ou intermolecular. Essa capacidade incrível do grupo oximato em formar pontes entre íons metálicos que dão origem a complexos polinucleares com diferentes tipos de ligação tem sido usado como estratégia para síntese de novos hetero e homo complexos metálicos. Dando continuidade aos trabalhos que já vinham sendo desenvolvidos no grupo de pesquisa na área de síntese de complexos derivados de Bases de Schiff, o presente estudo reporta os resultados obtidos na síntese e caracterização de complexos derivados dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima, sendo que os metais escolhidos para a síntese dos complexos foram: cobalto (II), níquel (II) e o cobre (II). O ligante e os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e difração de raios-X de pó (DRX), sendo também o ligante caracterizado por cromatografia gasosa acoplada com o detector de massas CG/MS.

Palavras chaves: Oximato, furfural, cloridrato de hidroxilamina, DRX.

Abstract

The coordination chemistry of oximes is an increasing area of research, whose efforts are directed especially to their unusual reactivity and complexes. The interest in complexes containing oximes has seized considerably the researchers' attention throughout the years due to their wide application for example as anti-inflammatory properties, herbicide, insecticide, or as analytical reagents which can determine the transition metals. Oximes are organic compounds whose general formula is $RR'C = NOH$, in which R grouping is an organic substituent and R' may be a hydrogen or any other organic group. They may also be organic compounds formed by the condensation reaction of a primary amine to an aldehyde or a ketone. Oximes and oximate group contain two atoms of coordination: the nitrogen atom of the oxime and the oxygen atom of the hydroxyl, deprotonated or not. Thus they can bind to a metal in several coordination modes and can also form bonds of either intra or intermolecular hydrogen. This remarkable ability of oximate group to form bonds between the metallic ions resulting polynuclear complexes with different types of binding has been used as a new strategy for the synthesis of homo and hetero metallic complexes. Proceeding the works that had already been developed by this research group in the field of synthesis of complexes derived from Schiff Bases, the present study reports the results obtained in the synthesis and characterization of complexes derived from the ligands 2-furanocarboxaldehyde and 2-thiophenecarboxaldehyde oximes. The metals chosen for the synthesis of the complexes were: cobalt (II), nickel (II) and copper (II). The ligand and obtained complexes were characterized by infrared (FTIR) and ultraviolet-visible (UV- VIS) spectroscopies and X-ray diffraction powder analysis (XRD). The ligand was characterized via gas chromatography coupled with mass detector GC / MS.

Keywords: oximate, furfural, hydroxylamine hydrochloride, XRD.

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Oximas

1.1.1 Definições

Oximas são compostos orgânicos cuja estrutura possui a fórmula geral $RR'C=NOH$, onde o R é um substituinte orgânico e R' pode ser um hidrogênio ou um grupo orgânico qualquer. ^[1,2] Um exemplo geral de oxima pode ser observado na Figura 1.

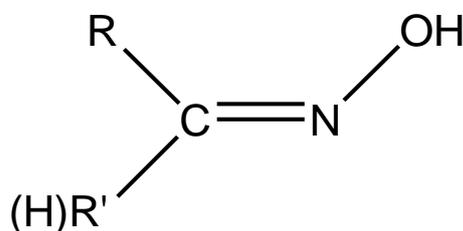


Figura 1: Estrutura geral das oximas.

A literatura relata que a primeira série de oximas foi sintetizada por Victor Meyer e Alois Janny^[3] em 1882, ao tratar hidroxilamina com dicloroacetona assimétrica. O nome oxima foi proposto por Meyer^[4,5] e é uma contração de oximina.^[6] Oximas podem ser consideradas como uma classe de iminas.^[7] Iminas são compostos orgânicos formados por meio da reação de condensação de um aldeído ou uma cetona a uma amina primária sendo caracterizado pela formação de uma ligação dupla carbono-nitrogênio, sendo também chamada de base de Schiff. ^[8]

Essa classe de compostos são análogos nitrogenados de aldeídos e cetonas, onde a ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N) ocupa o lugar da ligação dupla carbono-oxigênio (C=O) dos compostos carbonílicos. O modelo orbitalar de um grupo C=N apresentado na Figura 2 é semelhante ao modelo orbitalar de um grupo C=O. O nitrogênio da imina tem hibridização sp^2 . Um de seus orbitais sp^2 forma uma ligação σ com o carbono da imina, o outro orbital forma uma ligação σ com um substituinte, no

caso o grupo OH, e o terceiro contém um par de elétrons não compartilhado. O orbital p do carbono se sobrepõe para formar uma ligação π .^[8]

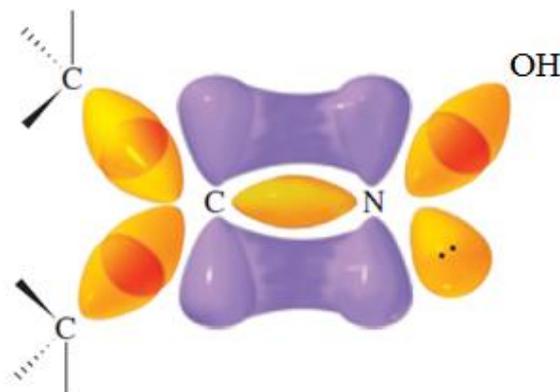


Figura 2: Ligações na oxima.

Fonte: BRUICE, 2006.

O isomerismo observado em oximas foi descrito primeiramente por Alfred Werner.^[9] Devido à rotação restrita em torno da dupla ligação, as oximas exibem isomerismo geométrico, podendo as oximas, existir como dois estereoisômeros, um isômero *Z* e um isômero *E*.^[10] O isomerismo do grupo oxima pode ser observado na Figura 3 para o caso em que o grupo R' tem maior prioridade em relação a R.^[11]

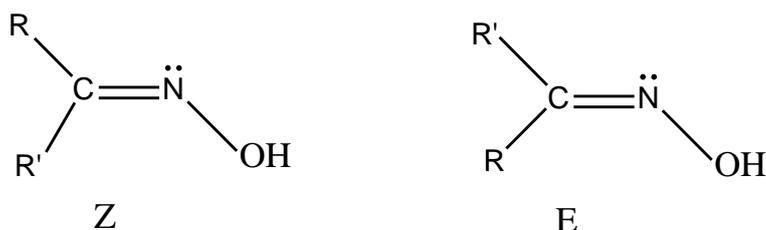


Figura 3: Representação do isomerismo *Z-E* do grupo oxima assumindo que R' tem maior prioridade sobre R, seguindo as regras de Cahn–Ingold–Prelog.^[11]

Iminas em que o átomo de nitrogênio carrega um grupo eletronegativo (oximas, hidrazonas e semicarbazonas) são geralmente estáveis, porque o substituinte

eletronegativo pode participar da deslocalização da ligação dupla C=N, ^[7] como representado na Figura 4.

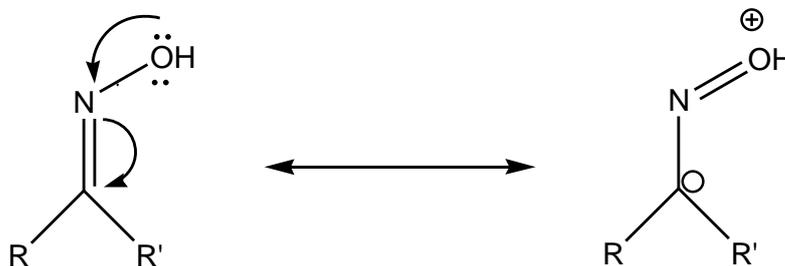


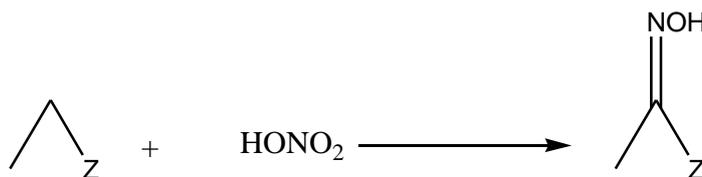
Figura 4: Representação da participação do oxigênio na deslocalização da ligação C=N^[7].

A deslocalização diminui a densidade de carga no átomo de carbono da ligação dupla da imina (C=N) e eleva a energia do LUMO, tornando-o menos susceptível a ataque nucleofílico.^[7]

O grupo oxima é considerado anfótero, com um átomo de nitrogênio levemente básico e o grupo hidroxila (OH) levemente ácido.^[6,12-13] Por meio de tratamento com bases, as oximas sofrem desprotonação do grupo hidroxila formando o ânion oximato.^[14-16]

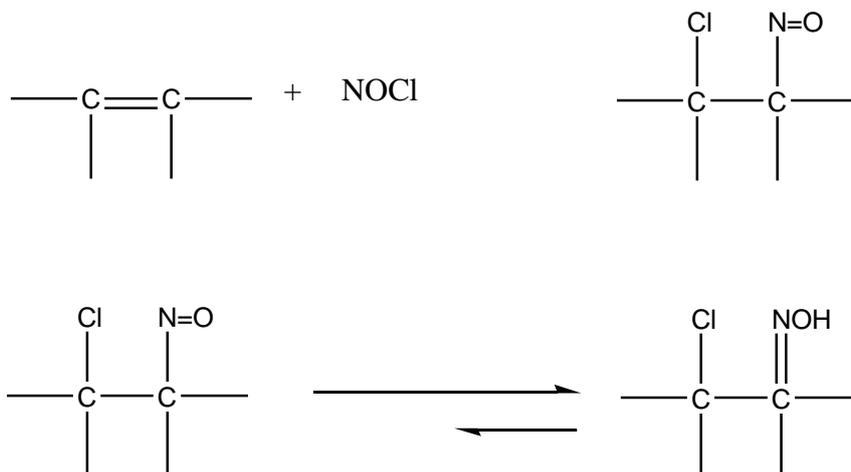
1.1.2 Obtenção

Existam métodos alternativos de reação de compostos carbonilados para formação de oximas ^[11,17,18], dentre deles podemos citar a nitração de compostos que tenham um grupo Z, como está representado no Esquema 1, no qual o grupo Z pode ser COOR', CHO, COR', CONR₂, COO', CN, NO₂, SOR', SO₂R', SO₂OR', SO₂NR₂ ou grupos similares.



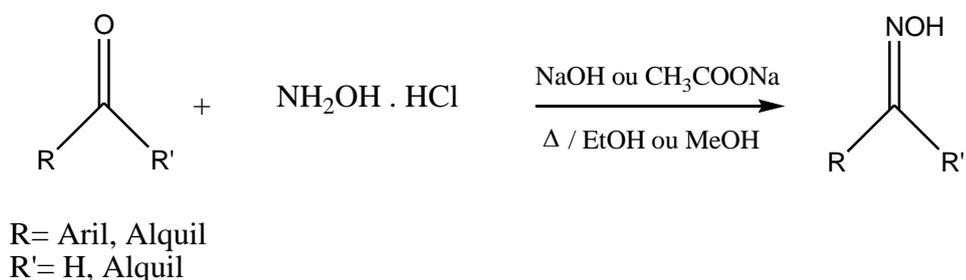
Esquema 1: Síntese de oximas por meio da nitração de compostos com grupo Z.

Outra forma de sintetizar oximas seria por meio da adição de cloreto de nitrosila (NOCl) à olefinas, que pode ser observado no Esquema 2, no qual o composto inicial é sempre um composto β -halo-nitroso, porém ele só é estável se o carbono adjacente ao nitrogênio não conter hidrogênio. Caso ele contenha um hidrogênio, o composto nitroso é tautomerizado, formando a oxima.



Esquema 2: Síntese de oximas por meio da adição de cloreto de nitrosila à olefinas.

A rota sintética clássica, que pode ser observada no Esquema 3 é a mais utilizada devido à facilidade de execução. O método clássico envolve refluxo de uma solução alcoólica do aldeído ou cetona, utilizando como amina primária, o cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) na presença de acetato ou hidróxido de sódio.^[19-21]



Esquema 3: Esquema geral da síntese de uma oxima.

O método geralmente utilizado para a síntese de oximas tem demonstrado que a taxa de formação de oximas é máxima a um valor de pH que depende do substrato mas é geralmente igual a pH 4 e ocorre um decréscimo da formação do produto à medida que o pH é elevado ou diminuído.^[22]

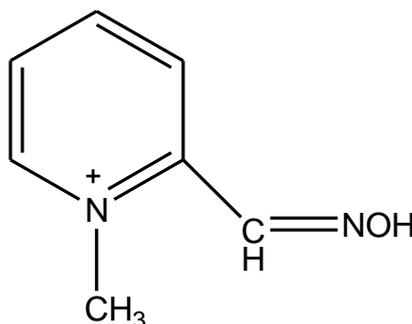
Levando em consideração os princípios da Química Verde outras rotas sintéticas para obtenção de oximas estão sendo desenvolvidas.^[19,23] Encontra-se na literatura o uso de catalisadores como sílica gel,^[24] alumina básica,^[25] pirofosfato dissódico e cálcio nanoestruturado ($\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$)^[26] em meio anidro associado à irradiação de microondas para a preparação de oximas com bons rendimentos. O uso de irradiação por ultrassom^[27] também tem sido citado como uma rota alternativa. Oximas também podem ser sintetizadas por tratamento das cetonas ou aldeídos com hidroxilamina ou os seus sais em líquidos iônicos^[28] e na presença de aditivos, tais como o acetato de sódio.^[29]

1.1.3 Aplicação das oximas e seus complexos metálicos

Desde o trabalho pioneiro de Hantzsch e Werner em 1890^[9] e de Tschugaeff em 1905^[30] a respeito de oximas e complexos de metais de transição, a química de coordenação das oximas constitui uma área de pesquisa ativa, com os esforços em particular, sendo direcionados a reatividade incomum das oximas e seus complexos.^[18,31-35]

O interesse nesta classe de compostos continua a aumentar, devido à sua ampla aplicação tais como: antibacteriana,^[36-39] anti-inflamatória,^[40,41] atividade imunossupressora,^[42,43] inseticida, herbicida e fungicida.^[21,44-46]

A literatura reporta que oximas possuem potencial para atuarem como antídotos contra intoxicação por praguicidas organofosforados pois, possuem a capacidade de reativar a enzima acetilcolinesterase (AChE) humana.^[47-51] Como exemplo pode-se citar a pralidoxima^[52] cuja estrutura está representada na Figura 5. Também há relatos^[53-58] de oximas e seus complexos apresentarem atividade citotóxica em linhagens celulares humanas de Leucemia Linfóide – L 1210 e em tumores sólidos.



Pralidoxima (PAM-2)

Figura 5: Estrutura química da oxima utilizada no tratamento de envenenamento por compostos organofosforados.

Há relatos de oximas apresentarem atividade antiparasitária e como exemplo podemos citar o composto chamado Milbemycin oxima o qual apresentou atividade contra infecções de *Ancylostoma braziliense*^[59] e *Ancylostoma caninum*^[60-61] em cães.

Oximas e seus complexos podem atuar como agente antioxidante e captador de radicais, que encontra aplicação em indústrias têxteis, de plásticos, de tintas, de detergente,^[62,63] e de borracha.^[64] Um exemplo é a oxima derivada da ciclohexanona que é um intermediário na produção industrial de caprolactama, precursor de Nylon 6.^[65,66] Oximas também podem ser usadas como reagentes analíticos para determinação de metais de transição empregando-se os métodos de gravimetria e colorimetria.^[6,30,67-74]

Oximas são amplamente utilizados na síntese orgânica^[75] como intermediários sintéticos na preparação de amidas por rearranjo de Beckmann,^[76,77] de nitrilas,^[78,79] nitro compostos,^[80] nitronas,^[81-83] aminas^[84], síntese de aza-heterocíclicos^[85,86], na proteção, caracterização e purificação de compostos carbonílicos.^[87,88]

Durante as duas últimas décadas a química de coordenação de oximas/oximatos vem passando por um renascimento, com aplicações em áreas como bioinorgânica e a magneto-química. A vantagem indiscutível dessa classe de ligantes orgânicos é a sua capacidade para coordenar ao centro metálico,^[13,89] ou seja, oximas e o grupo oximato contém dois possíveis átomos de coordenação: o átomo de nitrogênio da imina e o átomo de oxigênio da hidroxila, desprotonada ou não^[12,14,16] tendo a possibilidade de ocorrer a ligação ao metal em diferentes modos de coordenação, podendo ainda formar

ligações de hidrogênio intra ou intermolecular, como esta exemplificado na Figura 6.^[11,12,31,90] Essa capacidade incrível do grupo oximato em formar pontes entre íons metálicos que dão origem a complexos polinucleares com diferentes tipos de ligação tem sido usado como estratégia para síntese de novos hetero e homo complexos metálicos.^[35, 91-99]

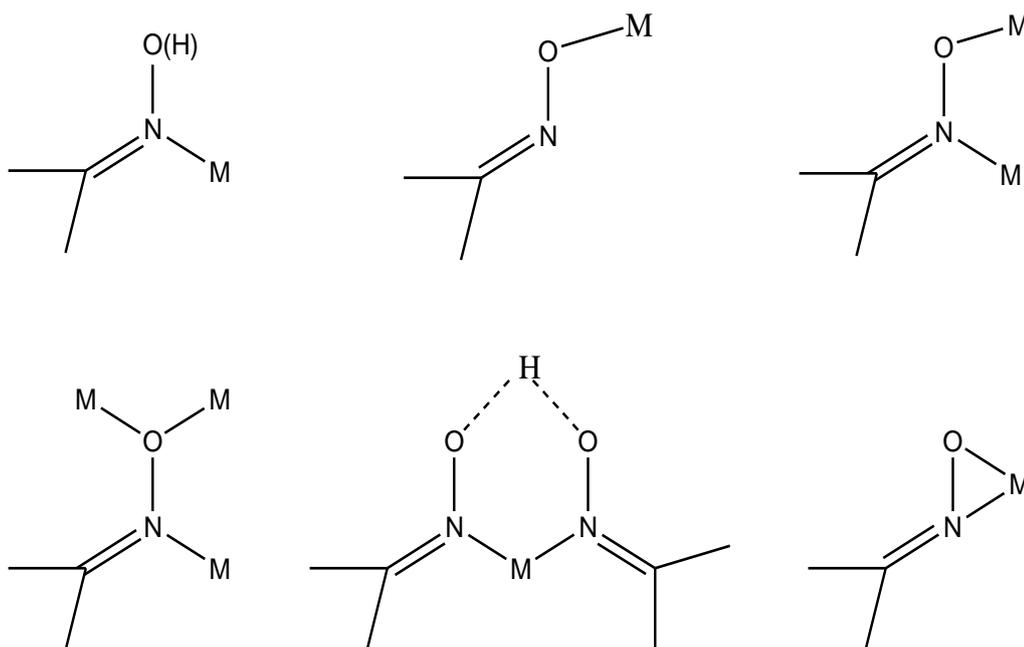


Figura 6: Modos de coordenação do grupo oxima/oximato.

Fonte: MILIOS et al, 2005

1.2 - Metais de Transição

Três séries de elementos são formados pelo preenchimento dos níveis eletrônicos 3d, 4d e 5d. Em conjunto eles constituem os elementos do bloco d e são comumente chamados de “elementos de transição” ou “metais de transição”, pois estão entre os elementos do bloco s e do bloco p na tabela periódica. Suas propriedades são intermediárias, constituindo uma transição entre os elementos metálicos altamente reativos do bloco s, que geralmente formam compostos iônicos, e os elementos do bloco p, que geralmente formam compostos covalentes. Todos os elementos de transição são

metais, bons condutores de calor e eletricidade. Com exceção do mercúrio que é líquido a temperatura ambiente, todos são sólidos lustrosos e possuem elevados pontos de fusão e ebulição. Constituem três séries completas de dez elementos e uma quarta série incompleta (Actinídeos).^[100,101]

Os elementos de transição exibem uma tendência inigualada de formar compostos de coordenação com bases de Lewis, isto é, com grupos capazes de doar um par de elétrons, que são denominados de ligantes.^[100]

Muitos pesquisadores têm focado seus interesses em complexos de metais de transição devido às inúmeras aplicações em grandes áreas. É bem conhecido que os íons metálicos presentes em complexos podem acelerar a ação de fármacos e a eficácia dos agentes orgânicos terapêuticos. A eficiência farmacológica de complexos metálicos e o metabolismo em sistemas vivos estão relacionados à natureza dos íons metálicos e os ligantes.^[102,103]

Os metais de transição estão relacionados com biomoléculas, por exemplo, aminoácidos, peptídeos e ácidos nucleicos, que são essenciais a vida. A maioria dos metais que estão presentes em funções biológicas envolvem complexos, como por exemplo, hemoglobina, vitamina B₁₂ entre outros.^[104,105]

Dando continuidade às pesquisas que foram desenvolvidos no grupo de pesquisa na área de síntese de complexos derivados de Bases de Schiff, os metais escolhidos para serem empregados na síntese com os ligantes oximas foram: Cobalto, Níquel e o Cobre.

1.2.1 Cobalto

Historicamente, compostos de cobalto foram usados como pigmentos de vidros e cerâmicas desde a antiguidade. Existem registros de cerâmicas egípcias datadas em torno de 2600 a.C. e vidros iranianos em torno de 2200 a.C. que continham pigmentos à base de cobalto. O elemento cobalto é um constituinte do solo fértil e está presente na Vitamina B₁₂ que é uma coenzima necessária para a produção de células vermelhas do sangue. Alfred Werner desenvolveu parte da química de coordenação por meio de complexos de cobalto.^[100,106-109]

O elemento cobalto pertence ao grupo 9 da Tabela periódica, e apresenta configuração eletrônica $3d^7 4s^2$. Possui diversos estados de oxidação, sendo eles: I, II, III, IV, V e VI.^[110] Os estados de oxidação (II) e (III) são de longe os mais importantes para o cobalto.^[100]

O íon cobalto Co^{2+} e o íon hidratado $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ podem ser encontrados em muitos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. Em contraste, os compostos mais simples contendo Co (III) são oxidantes e relativamente instáveis. Contudo, os complexos de Co (III) são estáveis e muito numerosos.^[100]

O íon Co (II) tem configuração d^7 e os complexos podem apresentar geometrias tetraédricas ou octaédricas.^[100]

1.2.2 Níquel

O níquel é um elemento metálico que está naturalmente presente na crosta da Terra. Devido às propriedades físicas e químicas únicas, o níquel metálico e seus compostos são amplamente utilizados na indústria moderna.^[111] É utilizado na preparação de várias ligas, tanto ferrosas como não-ferrosas. O níquel melhora a resistência mecânica e química do aço.^[100]

O elemento níquel pertence ao grupo 10, da Tabela periódica, sendo que sua configuração eletrônica é $3d^8 4s^2$. Pode ser encontrado nos estados de oxidação que vão de (-I) a (+IV), mas sua química é denominada pelo Ni (+II).^[100]

O Ni (II) forma muitos complexos que geralmente são quadrados-planares ou octaédricos, também são conhecidos alguns complexos com estruturas tetraédricas, bipirâmides trigonais e pirâmides de base quadrada.^[100]

A ocorrência de níquel em moléculas biológicas e sua participação em diferentes processos biológicos é pouco descrita na literatura quando comparado a outros metais, tais como ferro, cobre e zinco. No entanto, o pequeno número de biomoléculas contendo níquel encontrado nos sistemas vivos é compensado pela variedade de funções que estas moléculas desempenham, tornando o estudo bioquímico e bioinorgânico do níquel relevante e interessante.^[112-113]

1.2.3 Cobre

O metal cobre é moderadamente abundante, sendo o vigésimo-quinto elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre. Pertence ao grupo 11 da Tabela periódica, sendo que sua configuração eletrônica é $3d^{10} 4s^1$. Pode ser encontrado nos estados de oxidação (I), (II) e (III), sendo que o (II) é o mais estável e importante,^[100] além disso, o cobre por sua vez apresenta diversos estados intermediários de oxidação.^[101]

A maioria dos complexos e compostos de Cu (II) apresentam uma estrutura octaédrica distorcida: duas ligações em *trans* são mais longas e quatro ligações são mais curtas. Essa distorção tetragonal é uma consequência da configuração d^9 . Outras geometrias encontradas em complexos de cobre são: quadrado planar, tetraédrico distorcido, bipirâmide trigonal.^[100,114]

O íon Cu (II) forma uma série de compostos de coordenação com estruturas bem definidas. Ele desempenha um papel importante em numerosos processos biológicos que envolvem reações de transferência de elétrons (proteínas azuis, como a plastocianina e azurina) ou a ativação de algumas substâncias antitumorais.^[115] O cobre é biologicamente importante sendo encontrado em diversas enzimas do grupo das oxidases, nos transportadores de oxigênio em diversos invertebrados e no sistema fotossintético.^[100]

2. OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar os complexos de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) derivados da 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima.

2.2 - Objetivos Específicos

Tem-se por objetivos específicos:

- Sintetizar os ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima derivados respectivamente do 2-furanocarboxaldeído e 2-tiofenocarboxaldeído;
- Utilizar os ânions 2-furanocarboxaldeído oximato e 2-tiofenocarboxaldeído oximato como o compostos de partida para as sínteses dos complexos de Co (II), Ni (II) e Cu (II);
- Caracterizar os compostos utilizando métodos cromatográfico, espectroscópicos e difratométrico;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes empregados nas sínteses foram: 2-furanocarboxaldeído (Sigma-Aldrich), 2-tiofenocarboxaldeído (Sigma-Aldrich), cloridrato de hidroxilamina (Dinâmica), cloreto de cobalto (II) (Dinâmica), cloreto de níquel (II) (Impex), cloreto de cobre (II) (Dinâmica), carbonato de sódio (Impex), álcool etílico absoluto (Dinâmica), hexano (Dinâmica) e acetato de etila (Vetec). Para separação em coluna cromatográfica foi utilizada a sílica gel PA 70-230 Mesh.

Os reagentes e solventes foram purificados quando necessário de acordo com a literatura.^[116]

3.2 - Equipamentos

3.2.1 Cromatógrafo a Gás/Espectrômetro de Massas – CG/MS

O espectro de massas dos ligantes foi obtido por injeção em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/MS), marca Varian, modelo GC-431/MS-210. Para a fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas, os mesmos foram bombardeados com feixe de elétrons de 70 eV.

3.2.2 Espectrômetro de Infravermelho - FTIR

Os ligantes e os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e para tal foi utilizado um equipamento JASCO modelo 4000. Os espectros foram obtidos na região de 4.000 a 400 cm^{-1} usando pastilhas de KBr com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3 Espectrofotômetro de absorção na região do Ultravioleta Visível - UV-Vis

As análises espectroscópicas na região do Ultravioleta-Visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 na faixa de 200 a 800 nm. Os compostos foram solubilizados em etanol e as leituras foram efetuadas em cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho óptico. A concentração das soluções utilizadas para análise foi de $1,80 \times 10^{-5}$ mol/L.

3.2.4 Ponto de Fusão

As temperaturas de fusão dos compostos foram determinadas em capilares fechados utilizando-se um aparelho da marca Instrutherm, modelo DF3600 com um termômetro de 0 a 300° C.

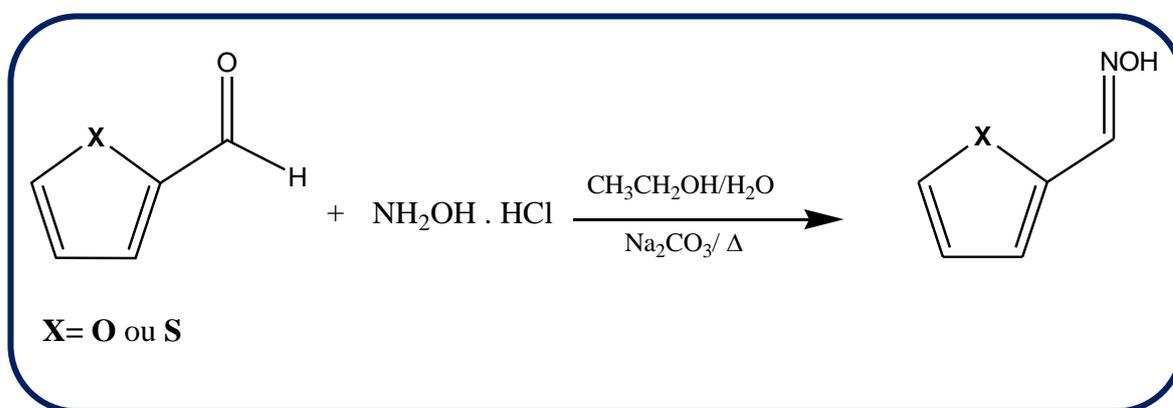
3.2.5 Difractometria de Raio-X

Os perfis de difração de Raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) operado com a voltagem de 30 kV e corrente de 40 mA, a uma taxa de varredura de 2° min^{-1} e aquisição de dados em cada $0,02^\circ$. Foram realizadas medidas de difração de Raio-X dos dois ligantes e seus correspondentes complexos.

3.3 - Procedimento Experimental

3.3.1 Síntese dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima

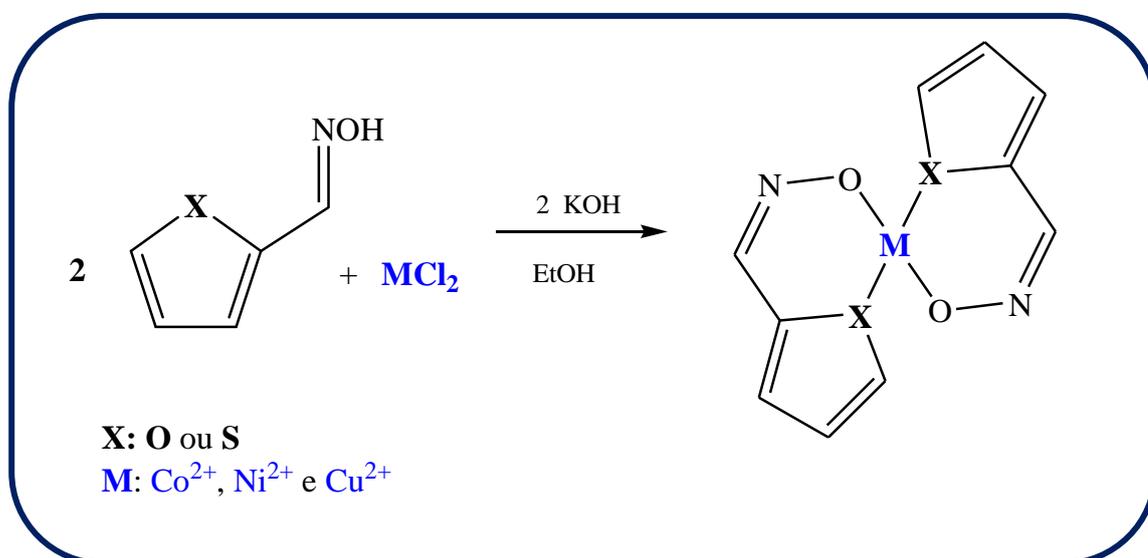
Os ligantes foram sintetizados conforme a literatura^[17] e o esquema reacional encontra-se ilustrado no Esquema 4. Em um balão de três bocas acoplado um condensador de refluxo contendo uma mistura de aldeído (0,10 mol) e cloridrato de hidroxilamina (0,13 mol) em etanol foi adicionado gota a gota uma solução aquosa de carbonato de sódio (0,05 mol). Em seguida a reação foi aquecida e mantida em refluxo por 4 horas. Posteriormente, o bruto de reação foi resfriado em banho de gelo, observando-se a formação de cristais brancos que foram lavados com água destilada gelada e filtrados a vácuo. Para a purificação do composto 2-furanocarboxaldeído oxima foi realizado uma coluna cromatográfica (eluente: acetato de etila/hexano 2:8). O composto puro foi obtido nas primeiras frações como um sólido cristalino branco. O composto 2-tiofenocarboxaldeído oxima foi recristalizado duas vezes com etanol à quente, obtendo assim sólidos cristalinos brancos.



Esquema 4: Esquema da síntese dos ligantes.

3.3.2 Síntese dos Complexos

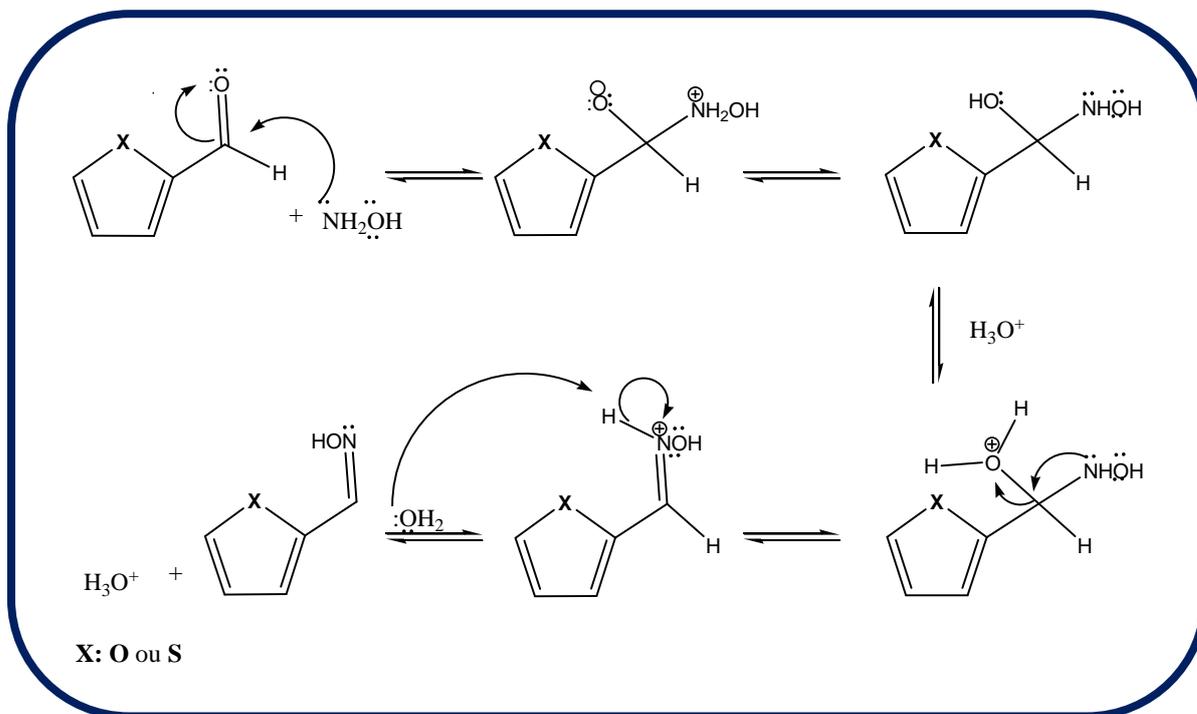
Os complexos foram sintetizados a partir de uma reação de proporção molar 2:1 entre o ligante (2-furanocarboxaldeído oxima ou 2-tiofenocarboxaldeído oxima) e o sal metálico, usando como solvente etanol, como representado no Esquema 5. O ligante foi previamente desprotonado com uma solução hidróxido de potássio (2 mols), e em seguida foi adicionado *in situ* 1 mol do sal metálico ($M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} e Cu^{2+}). A solução foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por um período de 6 horas sendo que ao término desse período os precipitados obtidos foram lavados com etanol a frio e filtrados.



Esquema 5: Esquema da síntese dos complexos metálicos propostos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma proposta para o possível mecanismo reacional do processo de síntese dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima encontra-se ilustrada no Esquema 6. Observa-se inicialmente a adição nucleofílica da amina ao grupo carbonila do aldeído, formando um intermediário dipolar tetraédrico. Em seguida ocorre a transferência do próton intermolecular, do nitrogênio para o oxigênio, produzindo um aminoálcool (carbinolamina). A protonação do oxigênio do aminoálcool converte um grupo abandonador pobre (grupo -OH) em um bom grupo abandonador (-H₂O) e a perda de uma molécula de água, produz o íon imínio. A transferência de um próton para a água produz a imina e regenera o íon hidrônio catalítico.^[118]



Esquema 6: Proposta mecanística para formação da oxima.

A etapa importante para a formação de imina é aquela na qual o aminoálcool protonado perde uma molécula de água para tornar-se um íon imínio. A formação da imina geralmente ocorre mais rapidamente entre pH 4 e 6, e é lenta em pH muito baixo

ou muito alto.^[118] Em um pH menor que 4 muitos grupos amino estarão na sua forma protonada, não podendo assim atacar o substrato. Em um pH superior a 6, a concentração hidrogeniônica é muito pequena para ocorrer a protonação da hidroxila na etapa de desidratação.^[22]

Na síntese de oximas é observado a formação dos dois isômeros geométricos representados na Figura 7. Isômeros *Z* e *E* são moléculas em que os átomos possuem a mesma conectividade, porém diferem no arranjo de seus átomos no espaço.^[7]

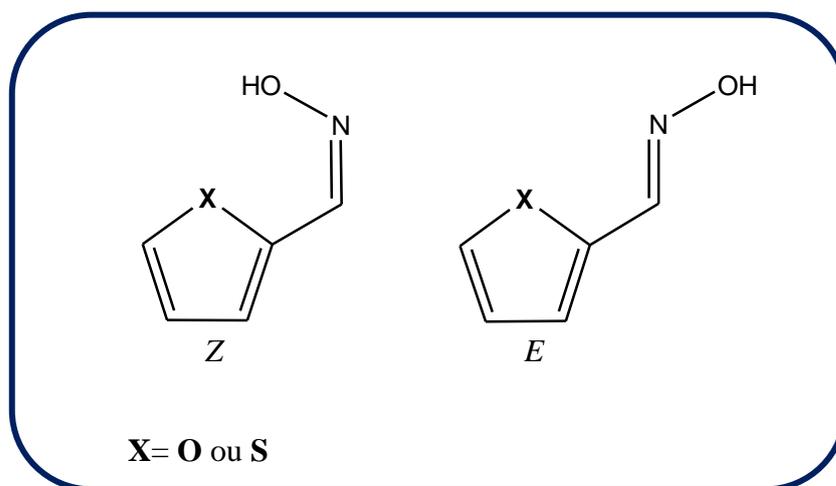


Figura 7: Isômeros obtidos na síntese das oximas.

4.1 Caracterização do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima

Neste trabalho inicialmente realizou-se o estudo da síntese e caracterização do 2-furanocarboxaldeído oxima. Sintetizou-se o ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, também conhecido como 2-furfuraldoxima ou FDH, que é um composto sólido cristalino branco, com ponto de fusão entre 87-90° C, valor este que está de acordo com a literatura^[119-124] (89 a 91°C). O rendimento da reação foi de 83%.

4.1.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Massas – CG/MS

O produto obtido apresentou as duas formas de isômeros: *Z* e *E*, numa proporção de 90,6% do produto na forma *Z* e 9,4% na forma *E*, fato esse comprovado na análise

do cromatograma gasoso apresentado na Figura 8. Segundo Goto *et al* ^[121], o isômero (*Z*)-2-furanocarboxaldeído oxima é termodinamicamente mais estável que seu respectivo (*E*)-isômero. Esta maior estabilidade é explicada pela formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio do anel furânico, a qual confere maior estabilidade ao isômero *Z*. ^[120]

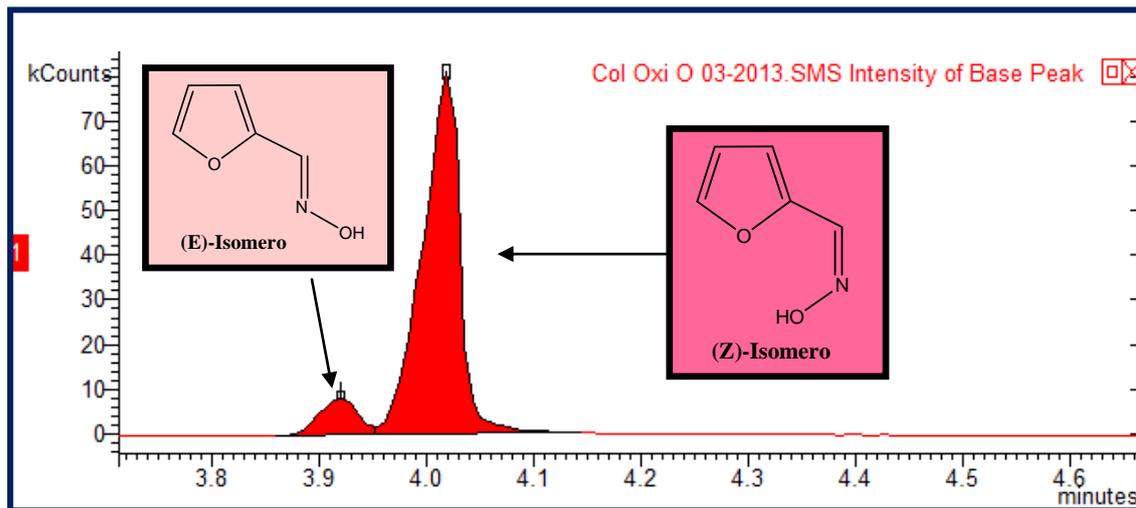


Figura 8: Cromatograma do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima.

O espectro de massas ilustrado na Figura 9 fornece indícios para a elucidação da estrutura do produto. Levando em consideração o produto majoritário (Isômero *Z*), observa-se a existência de um pico base bem definido em $m/z = 111,0$ ($M+H^+$) proveniente da ionização da massa 110,0 com o hidrogênio ionizável. Os produtos da fragmentação do 2-furanocarboxaldeído oxima que apresentaram maior intensidade e que foram usados para a análise qualitativa foram: 111(100%), 67 (25%) e 54,7 (15%).

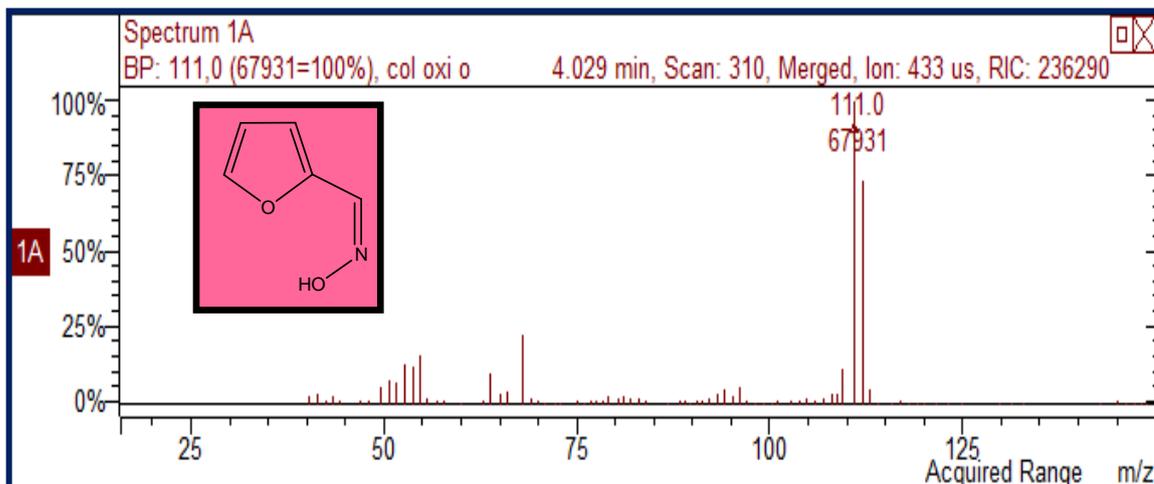


Figura 9: Espectro de Massas do (Z)-2-furanocarboxaldeído oxima.

A proposta da primeira fragmentação obtido no espectro de massas está ilustrada na Figura 10. É observado um rearranjo na estrutura da molécula, onde o pico em $m/z=68$ é resultado da saída do grupo $O=N=CH$.

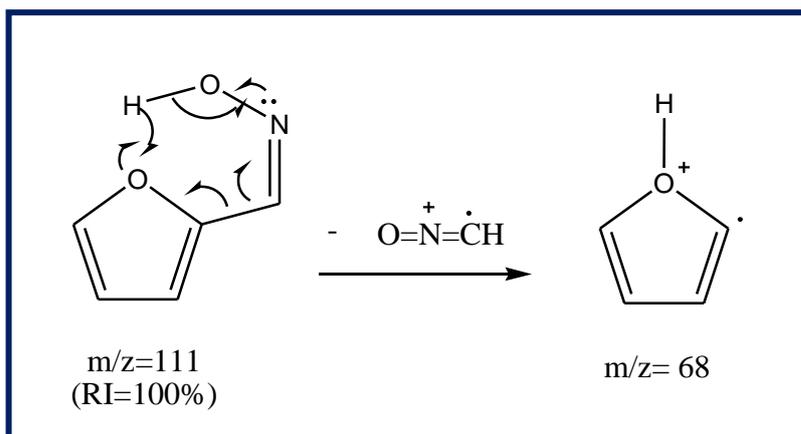


Figura 10: Proposta de fragmentação para o espectro de massas do 2-furanocarboxaldeído oxima.

4.1.2 Caracterização na região do Infravermelho – FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho FTIR é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e

demais métodos espectroscópicos modernos constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas.^[125]

O espectro de FTIR do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, obtido em pastilhas de KBr, encontra-se ilustrado na Figura 11. Pode-se observar a existência das bandas características do grupo funcional oxima, que são os estiramentos O-H e C=N. Estes resultados fornecem indícios da efetiva formação do composto referido. Destacam-se os estiramentos característicos para a identificação dos grupos funcionais: estiramento C=N em 1645 cm^{-1} , estiramento de OH em 3288 e 3164 cm^{-1} e a deformação N-OH em 970 cm^{-1} .

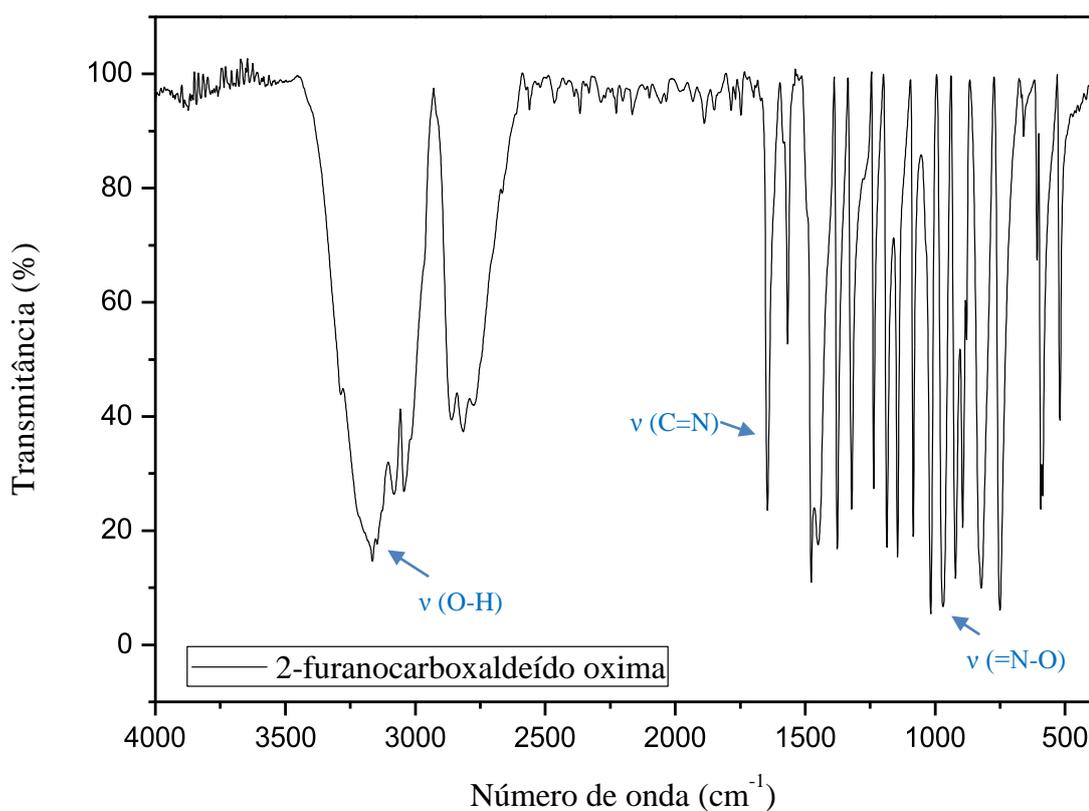


Figura 11: Espectro de FTIR do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima em pastilhas de KBr.

As atribuições e comparações das principais bandas observadas para o ligante com os valores encontrados na literatura estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação das principais bandas de FTIR teórico e experimentais do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima

| Atribuição | Literatura (cm ⁻¹) | Experimental (cm ⁻¹) |
|----------------------------|--|----------------------------------|
| v (C=N) | 1640 ^[121,126-130] , 1645 ^[131-132] 1646 ^[133] | 1645 |
| v (O-H) | 3160 e 3040 ^[126-129, 131] 3165 e 3075 ^[130] 3582 e 3140 ^[134] | 3288 e 3165 |
| δ (O-H) | 1448 e 1323 ^[126,128] 1445 e 1328 ^[131] 1445 e 1320 ^[130] 1450 e 1320 ^[134] | 1450 e 1321 |
| v (=N-O) | 970 ^[126-128,130] 963 ^[131] 960 ^[135] | 970 |
| v (CH anel furano) | 3080, 3041 ^[133] 3075 e 3000 ^[130] | 3081, 3044 |
| v (CH alifático) | 2860 ^[133] 2855 ^[130] | 2861 e 2816 |
| v (C-O-C) | 1240 ^[128] , 1235 ^[131] | 1237 |
| Respiração do anel | 1020 ^[126-128] 1018 ^[136] 1015 ^[131] | 1017 |
| Estiramento do anel | 1565, 1480, 1380, 895 ^[126-128] 1565, 1487, 1380 e 892 ^[131] | 1567, 1477, 1376, 893 |

4.1.3 Caracterização na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis

Segundo Alberghina *et al.*,^[137] o núcleo do furano apresenta uma banda de absorção em *ca.* 205 nm, porém com a introdução de um substituinte no anel furânico, ocorre um deslocamento batocrômico e um aumento de intensidade em relação às bandas da molécula primária. A única banda observada no espectro de absorção na região do ultravioleta apresentado na Figura 12 é decorrente da transição $n \rightarrow \pi^*$ e ocorre em *ca.* 266 nm. É digno de nota que o valor observado está de acordo com o valor encontrado na literatura.^[121,138-139]

O isomerismo da ligação C=N é refletido pelas discretas diferenças observadas no espectro de UV-Vis. O isômero *Z* absorve em *ca.* 265 nm e o isômero *E* absorve em *ca.* 270 nm.^[138] O valor encontrado comprova a predominância o isômero *Z* como o produto majoritário da reação (90,6%).

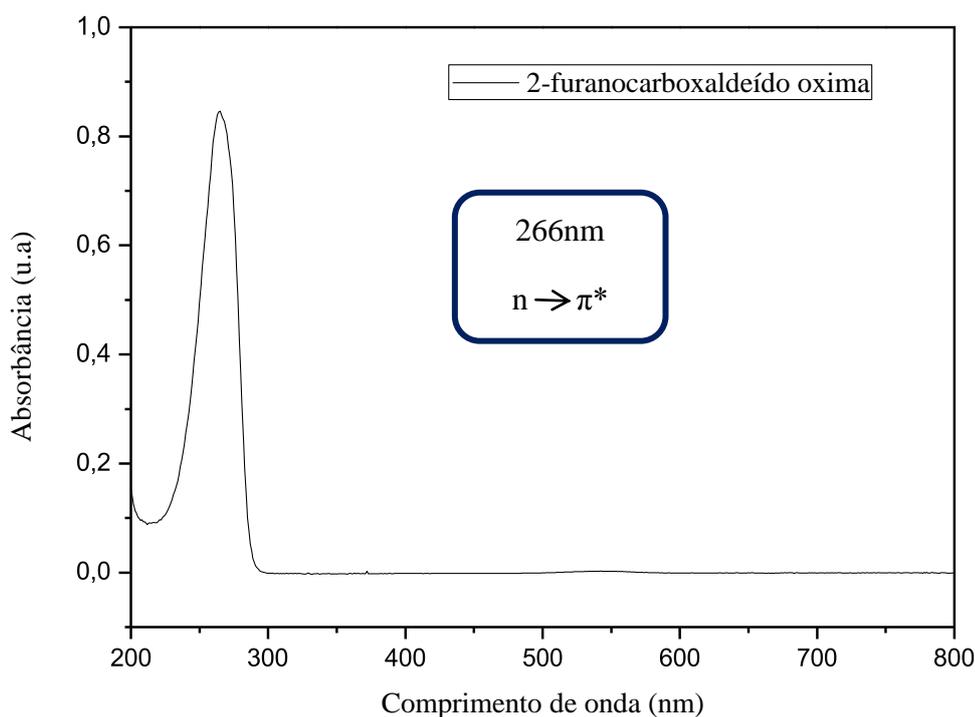


Figura 12: Espectro de UV-Vis do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

4.2 Caracterização do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima

Sintetizou-se o ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, também conhecido como 2-tiofenoaldoxima ou TDH, é um composto sólido cristalino branco, com ponto de fusão entre 129-135° C, valor este que está de acordo com o encontrado na literatura (125-128°C)^[79,140-141], (130-136)^[73,122,142-145]. O rendimento da reação foi de 64%.

4.2.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Massas – CG/MS

O produto obtido também apresentou as duas formas de isômeros: *Z* e *E*, numa proporção de 56,5% na forma *Z* e 43,5% na forma *E*, fato esse comprovado na análise do cromatograma gasoso apresentando na Figura 13. Segundo Tandon *et al*^[73] e Caultet *et al*^[146] o isômero *E* é encontrado somente na forma líquida.

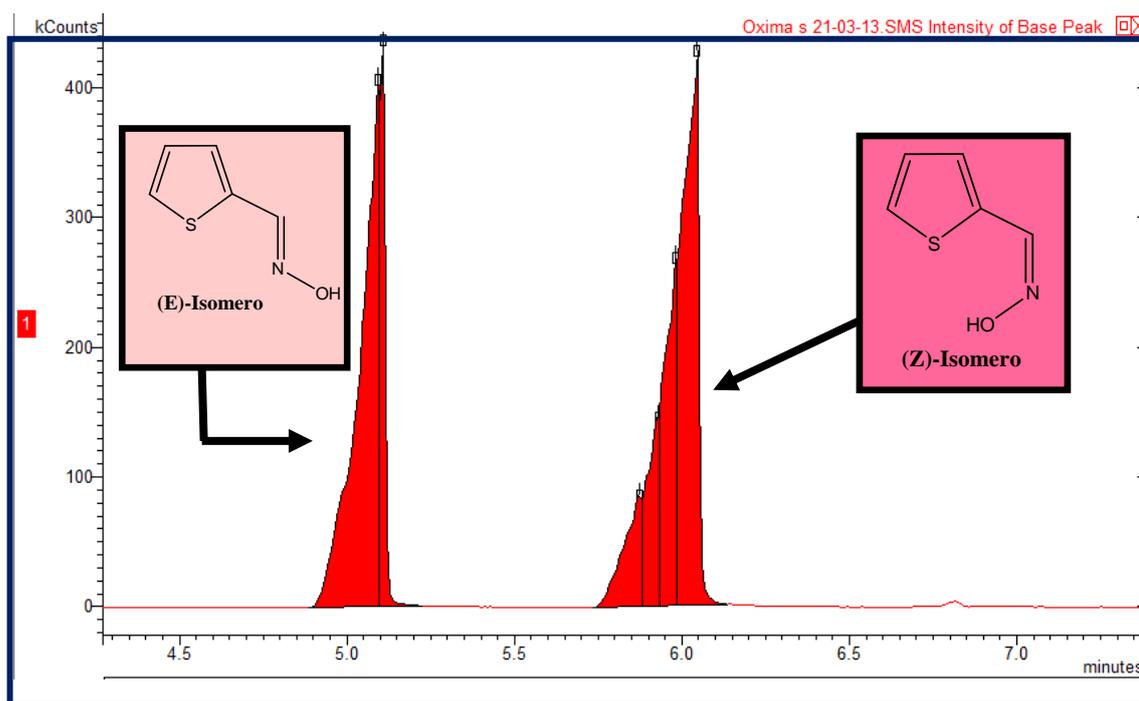


Figura 13: Cromatograma do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima.

Os espectros de massas ilustrado na Figura 14 fornece indícios para a elucidação da estrutura do produto. No caso do ligante TDH, devido a formação dos dois isômeros

em quantidades quase iguais, é apresentado os seus dois espectros de massas. Observa-se a existência de um pico base bem definido em $m/z = 127,8$ ($M+H^+$) nos dois casos, sendo que esse pico é proveniente da ionização da massa 126,8 com o hidrogênio ionizável. Os produtos da fragmentação do 2-tiofenocarboxaldeído oxima que apresentaram maior intensidade e que foram usados para a análise qualitativa foram: Isômero *Z*: 127,8 (100%), 99,8 (7,5%), 70,8 (5%) e 44,4 (5%); Isômero *E*: 127,8 (100%), 99,8 (6%), 71(4%) e 44,3(5%).

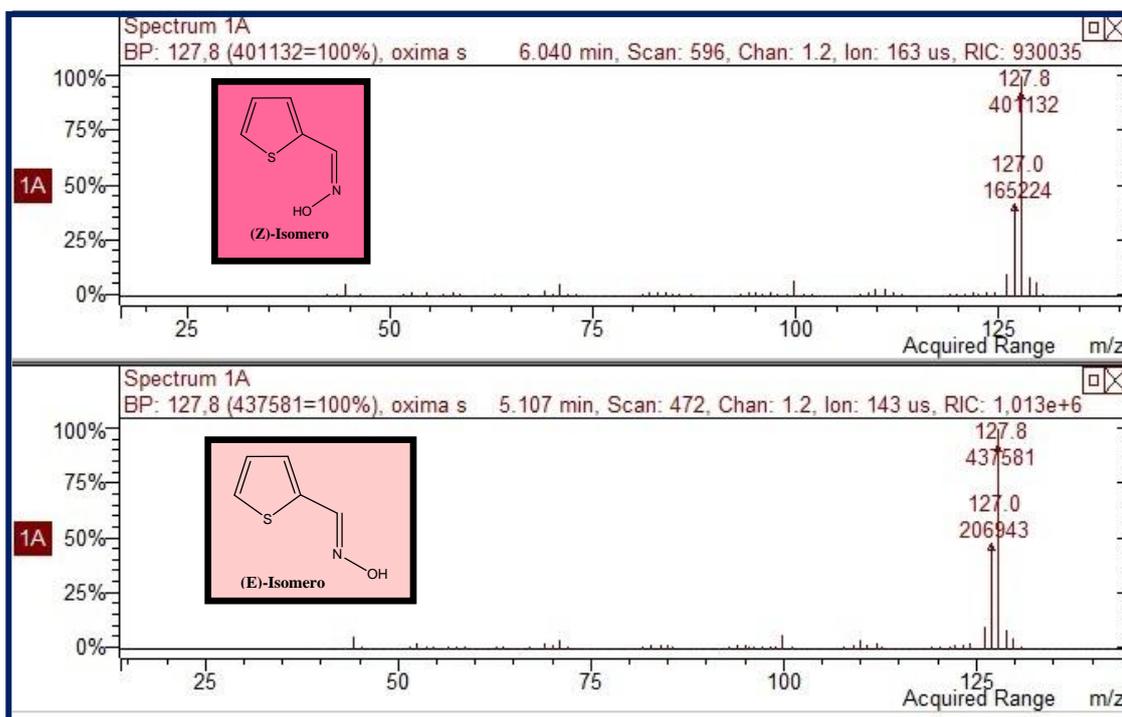


Figura 14: Espectros de Massas dos (*E*) e (*Z*) -2-tiofenocarboxaldeído oxima.

A proposta da primeira fragmentação obtida no espectro de massas está ilustrada na Figura 15. Pode-se observar um rearranjo na estrutura da molécula, sendo o pico em $m/z=99,8$ resultante da saída do grupo $N \equiv CH$.

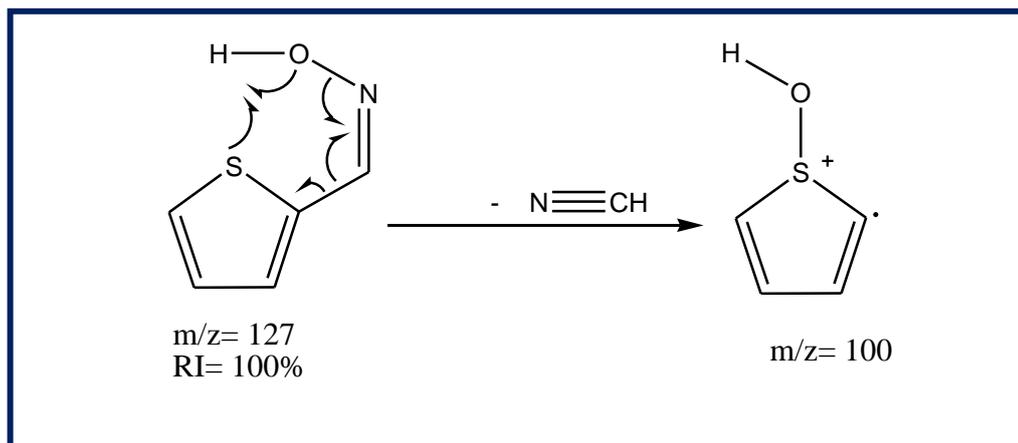


Figura 15: Proposta de fragmentação para o espectro de massas do 2-tiofenocarboxaldeído oxima.

4.2.2 Caracterização na região do Infravermelho – FTIR

O espectro de FTIR do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, obtido em pastilhas de KBr, encontra-se ilustrado na Figura 16. Assim como no espectro da Figura 15, pode-se observar a existência das bandas características do grupo funcional oxima, que são os estiramentos O-H e C=N. Estes resultados fornecem indícios da efetiva formação do composto referido. Destacam-se os estiramentos característicos para a identificação dos grupos funcionais: a vibração de estiramento C=N em 1632 cm^{-1} , estiramento de OH em 3265 e 3162 cm^{-1} , e a deformação N-OH em 941 cm^{-1} .

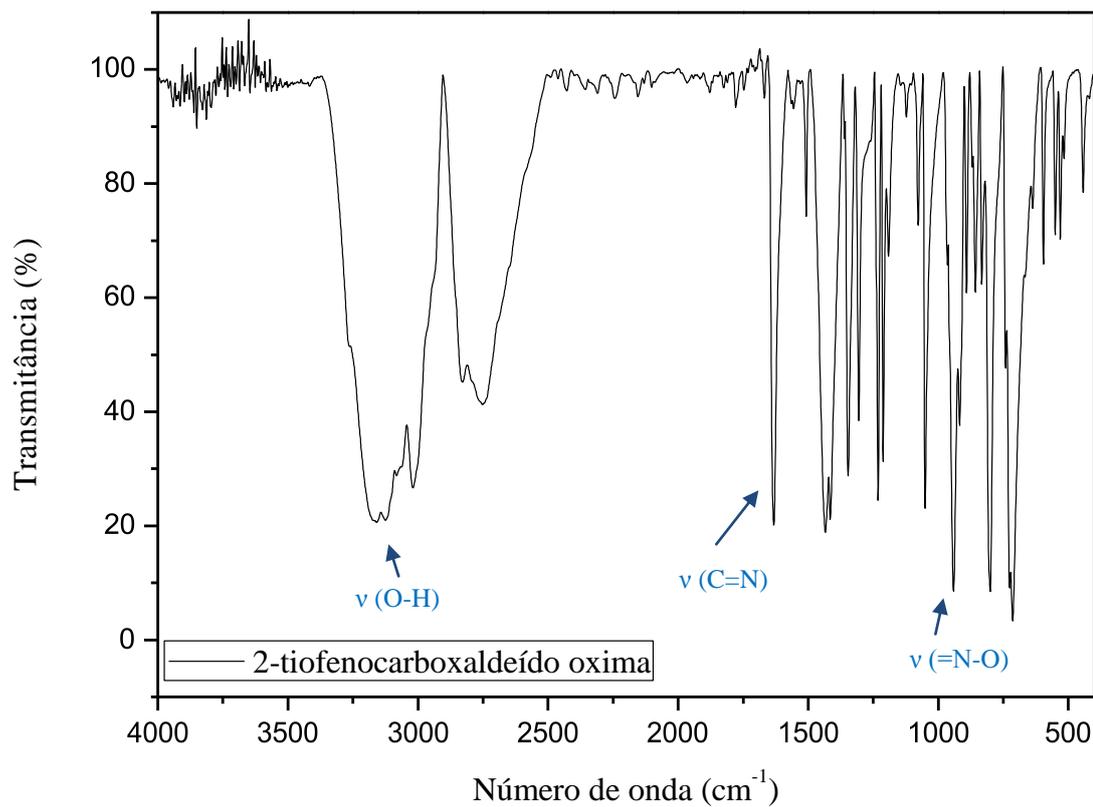


Figura 16: Espectro de FTIR do ligante 2-tiufenocarboxaldeído oxima em pastilha de KBr.

As atribuições e comparações das principais bandas observadas para o ligante com os valores encontrados na literatura estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação das principais bandas de FTIR teórico e experimentais do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima.

| Atribuição | Literatura (cm ⁻¹) | Experimental (cm ⁻¹) |
|---------------------|--|----------------------------------|
| ν (C=N) | Entre 1653 e 1610 ^[142,146-148] | 1632 |
| | Entre 1658 e 1625 ^[149] | |
| ν (O-H) | 3365 e 3177 ^[147] | 3265 e 3162 |
| | 3360 e 3170 ^[149-150] | |
| | 3300 a 3115 ^[146,151] | |
| δ (O-H) | 1433 e 1303 ^[149] | 1433e 1305 |
| ν (=N-O) | 942 ^[135, 147, 149-150] | 941 |
| ν (C-S) | 718 ^[149-150] | 714 |
| ν (CH anel tiofeno) | 3030 ^[146] | 3020 |
| | 3120 e 3060 ^[152] | |
| Estiramento do anel | 1500, 1416, 1348, 1230 ^[145] | 1507, 1416, 1347, 1231 |
| Respiração do anel | 1050 ^[150] | 1050 |

4.2.3 Caracterização na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis

Segundo Alberghina *et al.*^[153] o tiofenocarboxaldeído apresenta uma banda de absorção em *ca.* 260 nm, porém com o troca do grupo (C=O) pelo grupo (C=NOH) ocorre um deslocamento batocrômico e um aumento de intensidade em relação às bandas da molécula primária. A banda observada no espectro de absorção na região do ultravioleta apresentando na Figura 17 é decorrente da transição $n \rightarrow \pi^*$ e ocorre em *ca.* 269 nm. O valor obtido está de acordo como o encontrado na literatura^[73,122] que é de 268 nm.

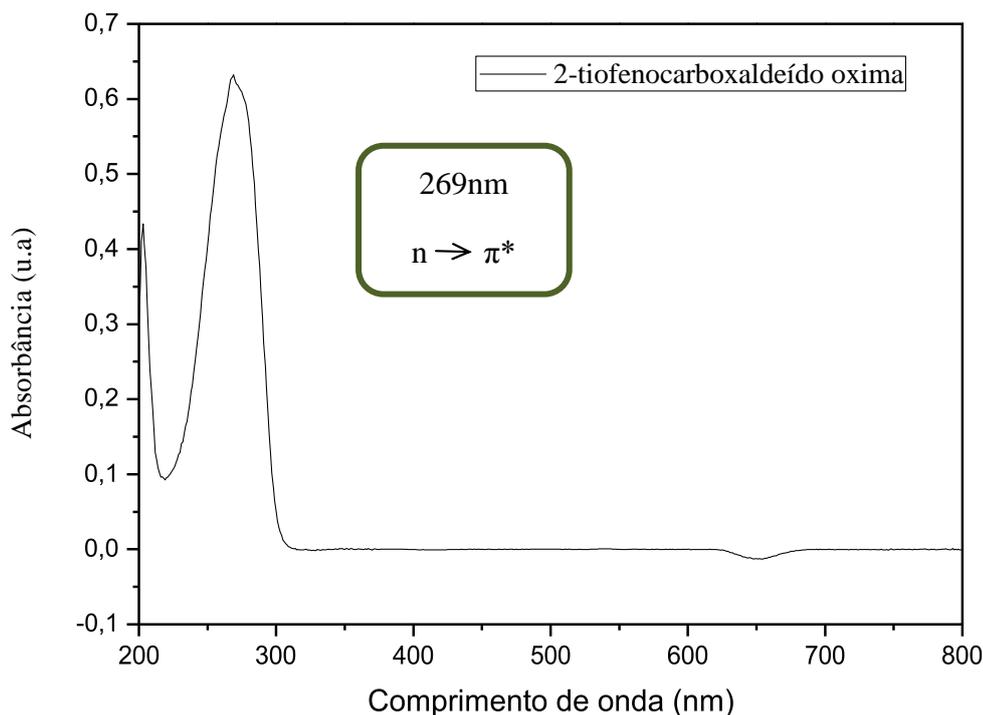


Figura 17: Espectro de UV-Vis do ligante 2-tiufenocarboxaldeído oxima monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

4.3 Síntese e Caracterização dos complexos

Os ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima (FDH), e 2-tiufenocarboxaldeído oxima (TDH) apresentam três potenciais átomos de coordenação: o heteroátomo do heterocíclico (oxigênio ou enxofre), oxigênio e o nitrogênio da oxima.^[131] Para favorecer a coordenação dos complexos ao oxigênio da oxima, logo se utilizou uma base forte, KOH, que promoveu o ataque nucleofílico à molécula do ligante resultando nos ânions: 2-furanocarboxaldeído oximato e 2-tiufenocarboxaldeído oximato.

Para os procedimentos de sínteses os rendimentos foram considerados satisfatórios. O esquema reacional encontra-se ilustrado no Esquema 3 para os complexos, sendo que os produtos formados são sólidos com colorações diferentes. Os pontos de fusão, rendimentos e as colorações dos ligantes e dos complexos estão descritos na Tabela 3. Todos os complexos são solúveis em N,N-dimetilformamida

(DMF) e dimetilssulfóxido (DMSO), ligeiramente solúveis em alcoóis e insolúveis nos demais solventes orgânicos.

Tabela 3: Características de cor, rendimentos e ponto de fusão obtido nos complexos sintetizados.

| Composto | Cor | Rendimento | P.F. (°C) |
|---------------------|-------------------|------------|--------------------|
| <i>FDH</i> | Branco | 82,5% | 87-91°C |
| Co(FD) ₂ | Castanho escuro | 68% | 240°C ^d |
| Ni(FD) ₂ | Verde acinzentado | 65% | 136°C ^d |
| Cu(FD) ₂ | Verde escuro | 76% | 200°C ^d |
| <i>TDH</i> | Branco | 64% | 129-135°C |
| Co(TD) ₂ | Castanho claro | 78% | 249°C ^d |
| Ni(TD) ₂ | Verde pálido | 68% | 230°C ^d |
| Cu(TD) ₂ | Verde musgo | 74% | 190°C ^d |

d=decompõe;

FDH:2-furanocarboxaldeído oxima

TDH:2-tiofenocarboxaldeído oxima

FD: 2-furanocarboxaldeído oximato

TD: 2-tiofenocarboxaldeído oximato

4.3.1 Caracterização dos complexos do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima

4.3.1.1 Caracterização dos complexos na região do Infravermelho - FTIR

A análise dos espectros dos complexos fornece importantes informações a respeito dos modos de coordenação. Quando compostos interagem com centros metálicos espera-se perturbações em determinadas bandas pelo deslocamento, surgimento/desaparecimento e sobreposição de algumas delas.

A Figura 18 ilustra o espectro de FTIR do complexo de cobalto, denominado $[\text{Co}(\text{FD})_2]$. Foi realizada a comparação direta entre o espectro do ligante livre e o espectro do complexo obtido. O espectro do complexo de $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ apresenta bandas largas na faixa de 3667 a 3091 cm^{-1} que podem ser atribuídas à presença de moléculas de água reticuladas ou complexadas na estrutura do complexo.^[154,155] Com a presença desta banda não foi possível verificar se a desprotonação do ligante foi eficiente, visto que a ausência do hidrogênio do grupo funcional (N-OH) e a coordenação do ânion formado com o centro metálico envolveria necessariamente o desaparecimento dessa banda.^[156] Porém ao analisar outras regiões do espectro pode-se observar o aparecimento de outra banda, em 687 cm^{-1} , que é característica da ligação M-O_{oxima}.

Segundo Bouet e Dugé^[157] o ânion 2-furanocarboxaldeído oximato exibe a tendência de ser um ligante bidentado, e a formação do complexo ocorre por meio da complexação do metal com os oxigênios da oxima e do anel furânico, formando-se assim um complexo mais estável.^[129,158-159] O arranjo estereoquímico das ligações e o par de elétrons em torno do átomo de nitrogênio no isômero na forma predominante que é a Z, favorece a coordenação ao metal por meio do oxigênio da oxima em vez do átomo de nitrogênio.^[126]

Ao analisar a banda de absorção referente à $\nu_{(\text{N-O})}$ observa-se que ela se encontra deslocada para maior número de onda quando comparada ao espectro do ligante livre, ou seja, para o ligante temos uma frequência de 970 cm^{-1} ela se desloca para 1016 cm^{-1} , fornecendo indícios da coordenação do oxigênio da oxima ao metal. A banda referente à $\nu_{(\text{C=N})}$ do complexo encontra-se deslocada para um menor número de onda ou seja, para o ligante temos uma frequência de 1645 cm^{-1} ela se deslocou para

1593 cm^{-1} . Observou-se o surgimento de duas bandas nessa região de 1600 cm^{-1} , sendo que uma é observada em 1632 cm^{-1} e a outra em 1669 cm^{-1} . Mehrotra *et al*^[160] atribuem isso a estereoquímica da molécula do complexo, no qual o ligante existe em dois ambientes diferentes, ou seja, a ligação entre o ligante e o átomo central é realizada por meio dos átomos de oxigênio (furano e do grupo oxima) no isômero *Z*, enquanto que no isômero *E* a coordenação se dá por meio do nitrogênio do grupo oxima e do oxigênio do anel furânico.^[129] Uma outra possível explicação seria o fato de que o íon Co^{2+} forma complexos instáveis, que podem ser oxidados a complexos de Co^{3+} , sendo estes muito estáveis,^[100] logo, o complexo formado teria então 3 moléculas do ligante FDH coordenadas ao metal, dispostos na geometria octaédrica.

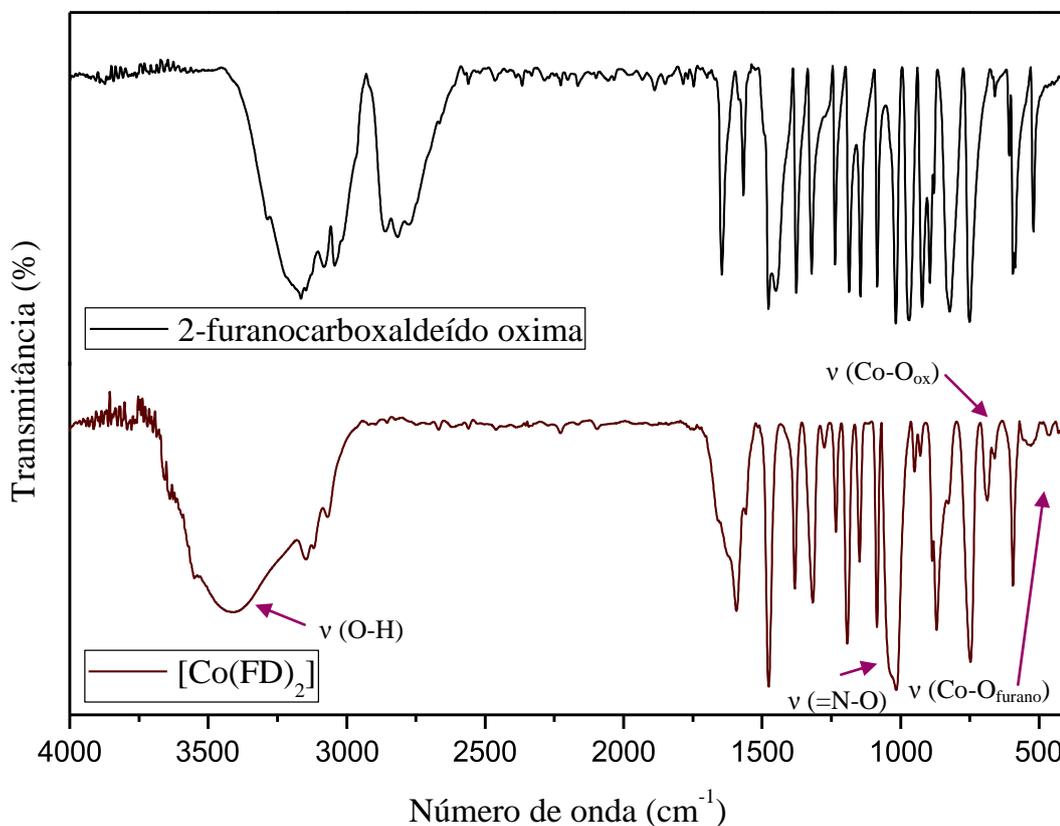


Figura 18: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ em pastilha de KBr.

Em relação à vibração $\nu_{(C-O-C)}$, apesar de ocorrer coordenação ao metal por meio do oxigênio, o valor permanece praticamente inalterado, conforme relatado na literatura. ^[157]

Com a coordenação do Co^{2+} aos átomos de oxigênio, surgem duas novas bandas no espectro na região de baixa frequência, em 687 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu_{(Co-O)oxima}$, e em 464 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu_{(Co-O)furano}$. ^[129,135,161]

As principais bandas de absorção do complexo $[Co(FD)_2]$ estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo $[Co(FD)_2]$.

| Atribuição | FDH | $[Co(FD)_2]$ | $\Delta\nu$ |
|----------------------|------|--------------|-------------|
| $\nu_{(C=N)}$ | 1645 | 1593 | -52 |
| | - | 1632 | - |
| | - | 1669 | - |
| $\nu_{(O-H)}$ | 3288 | 3667 | +379 |
| | 3165 | - | - |
| $\delta_{(O-H)}$ | 1450 | - | - |
| | 1321 | 1317 | -4 |
| $\nu_{(=N-O)}$ | 970 | 1015 | +45 |
| $\nu_{(C-O-C)}$ | 1237 | 1233 | -4 |
| | 1567 | 1558 | -9 |
| | 1477 | 1477 | 0 |
| | 1376 | 1382 | +6 |
| | 893 | 885 | -8 |
| $\nu_{(Co-O)oxima}$ | - | 687 | - |
| $\nu_{(Co-O)furano}$ | - | 464 | - |

A Figura 19 ilustra o espectro de FTIR do complexo de níquel, denominado $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$. Assim como no espectro de FTIR do complexo de $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ (Figura 18) observa-se na região de 3625 a 3105 cm^{-1} bandas intensas, e podem ser atribuídas à presença de moléculas de água de hidratação ou coordenação ao retículo do complexo, porém analisando parcialmente o espectro não é possível inferir corretamente se a desprotonação do ligante foi eficiente ou não.

A banda referente à $\nu_{(\text{N-O})}$ do complexo encontra-se deslocada para um maior número de onda quando compara-se o espectro do complexo ao espectro apresentado pelo ligante livre. O deslocamento ocorre de 970 cm^{-1} para 1015 cm^{-1} o que fornece subsídios para sugerir a existência coordenação do oxigênio do grupo oxima ao metal. Além disso, observa-se que a banda $\nu_{(\text{C=N})}$ se desloca de 1645 cm^{-1} no ligante para 1660 cm^{-1} no complexo. Observa-se também o surgimento de outra banda em 1602 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu_{(\text{C=N})}$ devido a estereoquímica da molécula do complexo, no qual o ligante pode existir em dois ambientes diferentes.

Segundo Gupta e Bhat^[128] esse deslocamento das bandas de OH para um maior número de onda, aliado ao aumento do valor observado para a banda $\nu_{(\text{C=N})}$ fornecem indícios da participação do átomo de oxigênio da oxima na coordenação do complexo.^[130]

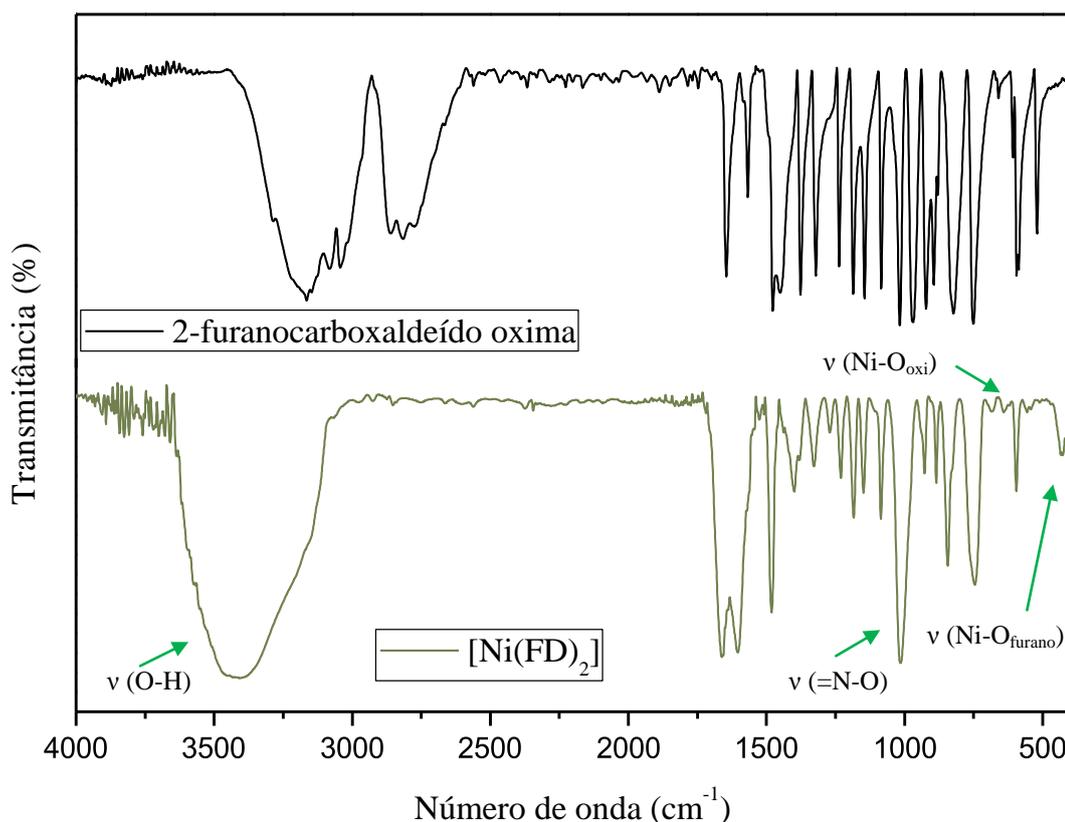


Figura 19: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ em pastilha de KBr.

Em complexos com 2-furanocarboxaldeído oximato devido ao fato de ocorrer diminuição na conjugação das ligações ($\text{C-C}=\text{C-C}=\text{N}$), não é possível observar a formação de uma estrutura quadrado planar, quando ocorre a complexação com o centro metálico por meio do átomo de oxigênio da oxima.^[129,162] Sendo assim, acredita-se que o complexo de níquel obtido tenha geometria octaédrica ou tetraédrica como já foi relatado anteriormente na literatura.^[127] Segundo Gupta *et al*^[127] baseado no comportamento observado em ligante semelhantes, complexos tetraédricos não são facilmente obtidos pela reação direta de sais de níquel com 2-furanocarboxaldeído oxima na presença de uma base forte. Para obter tal complexo é necessário empregar tratamento com base em um complexo de $[\text{Ni}(\text{FD})_2(\text{FDH})]$, logo pode-se afirmar que o complexo obtido tem geometria octaédrica.

Ao analisar o espectro de FTIR do complexo, pode-se observar o surgimento de duas novas bandas em regiões de baixa frequência, sendo uma delas em 681 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu_{(\text{Ni-O})\text{oxima}}$, e outra em 430 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu_{(\text{Ni-O})\text{furano}}$. As principais bandas observadas no complexo estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$.

| Atribuição | FDH | $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ | $\Delta\nu$ |
|------------------------------------|------|----------------------------|-------------|
| $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ | 1645 | 1660 | +15 |
| | - | 1602 | - |
| $\nu_{(\text{O-H})}$ | 3288 | 3625 | +337 |
| | 3165 | - | - |
| $\delta_{(\text{O-H})}$ | 1450 | - | - |
| | 1321 | 1328 | +7 |
| $\nu_{(=\text{N-O})}$ | 970 | 1015 | +45 |
| $\nu_{(\text{C-O-C})}$ | 1237 | 1231 | -6 |
| Estiramento do anel | 1567 | 1570 | +3 |
| | 1477 | 1481 | +4 |
| | 1376 | 1380 | +4 |
| | 893 | - | - |
| $\nu_{(\text{Ni-O})\text{oxima}}$ | - | 681 | - |
| $\nu_{(\text{Ni-O})\text{furano}}$ | - | 430 | - |

A Figura 20 ilustra o espectro de FTIR do complexo de cobre, denominado $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$. Observa-se no espectro do complexo o surgimento de bandas largas na região de 3625 a 3100 cm^{-1} com características de estiramentos simétrico e assimétrico

da ligação O-H, estas bandas podem ser atribuídas à presença de moléculas de água de cristalização ou coordenação no complexo. A banda $\nu_{(C=N)}$ se desloca de 1644 cm^{-1} no espectro do ligante livre para 1665 cm^{-1} neste complexo. Assim como nos complexos $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ observou-se o surgimento de uma outra banda referente a $\nu_{(C=N)}$ em 1601 cm^{-1} , que é atribuída a diferente estereoquímica dos ligantes no complexo.

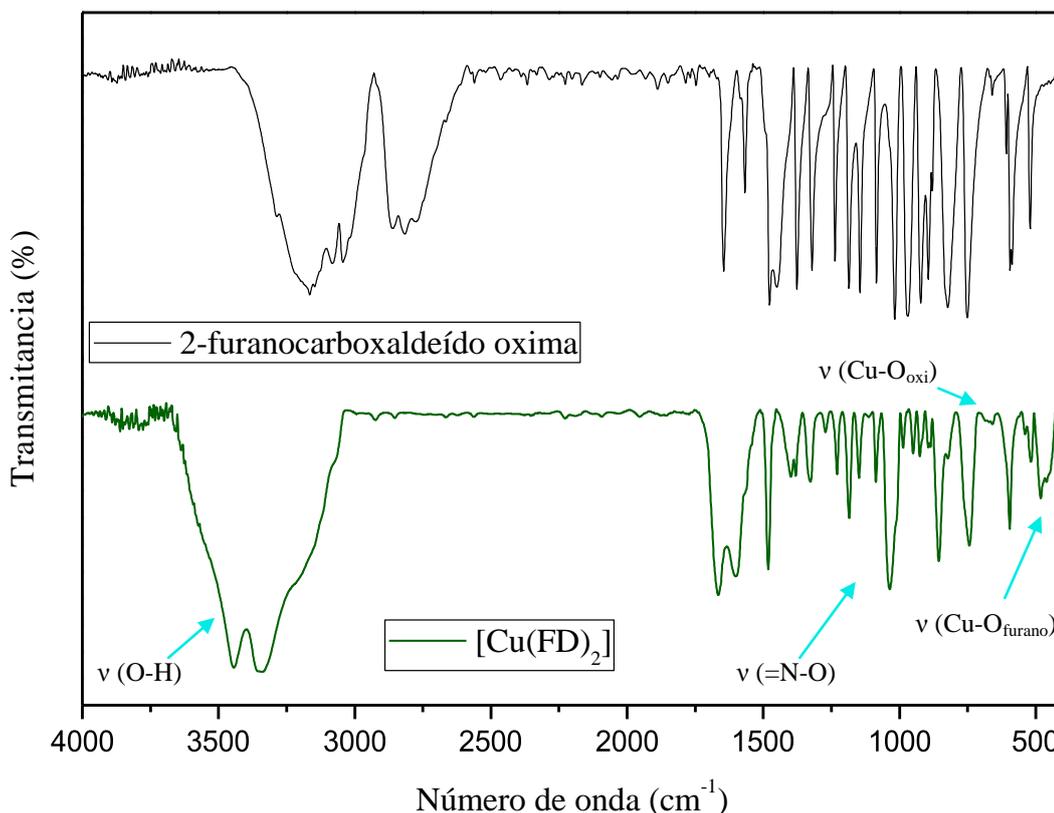


Figura 20: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$ em pastilha de KBr.

A banda referente à $\nu_{(=N-O)}$ do complexo encontra-se deslocada para um maior número de onda este fato é observado quando se compara os espectros do complexo ao do ligante livre. O deslocamento ocorre de 970 cm^{-1} para 1023 cm^{-1} fornecendo indícios da coordenação do oxigênio do grupo oxima ao metal.

Assim como nos complexos de $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$, o valor permanece praticamente inalterado da vibração $\nu_{(C-O-C)}$, apesar de ter ocorrido a coordenação ao metal por meio do oxigênio.

Analisando o espectro do complexo pode se observar o surgimento de duas bandas na região de baixa frequência, sendo uma delas em 670 cm^{-1} que pode ser referente a $\nu_{(\text{Cu-O})\text{oxima}}$ e a outra em 482 cm^{-1} atribuída a $\nu_{(\text{Cu-O})\text{furano}}$. As principais bandas de absorção do complexo estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6: Dados espectrais de FTIR do ligante FDH e do complexo $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$.

| Atribuição | FDH | $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$ | $\Delta\nu$ |
|------------------------------------|------|----------------------------|-------------|
| $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ | 1645 | 1665 | +20 |
| | - | 1601 | - |
| $\nu_{(\text{O-H})}$ | 3288 | 3625 | +337 |
| | 3165 | - | - |
| $\delta_{(\text{O-H})}$ | 1450 | - | - |
| | 1321 | 1325 | +4 |
| $\nu_{(\text{=N-O})}$ | 970 | 1023 | +53 |
| $\nu_{(\text{C-O-C})}$ | 1237 | 1229 | -8 |
| Estiramento do anel | 1567 | 1562 | -5 |
| | 1477 | 1482 | +5 |
| | 1376 | 1380 | +4 |
| | 893 | 893 | - |
| $\nu_{(\text{Cu-O})\text{oxima}}$ | - | 670 | - |
| $\nu_{(\text{Cu-O})\text{furano}}$ | - | 482 | - |

4.3.1.2 Caracterização dos complexos na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis

A Figura 21 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ que foi comparado ao espectro do ligante livre. Observa-se um deslocamento hipsocrômico, ou seja, a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ deslocou-se para um menor comprimento de onda. Tal banda, inicialmente centrada em *ca.* 266 nm no ligante 2-furanocarboxaldeído oxima e deslocada para *ca.* 259 nm no complexo de $[\text{Co}(\text{FD})_2]$. Também se observa o surgimento de um sinal discreto em *ca.* 304 nm que não pode ser identificado de maneira precisa, podendo ser proveniente de uma banda de transferência de carga metal-ligante entre o átomo de cobalto e o ligante 2-furanocarboxaldeído oximato ou de transições d-d. Segundo Borgo *et al*^[163] as bandas atribuídas à transferência de carga metal-ligante (TCML) ocorrem em complexos em que os ligantes sejam insaturados e coordenados a metais de transição oxidáveis (neste caso o íon cobalto). Analisando os dados já obtidos como ponto de fusão e o espectro de FTIR, aliado aos dados de UV-Vis, têm-se indícios da formação do complexo.

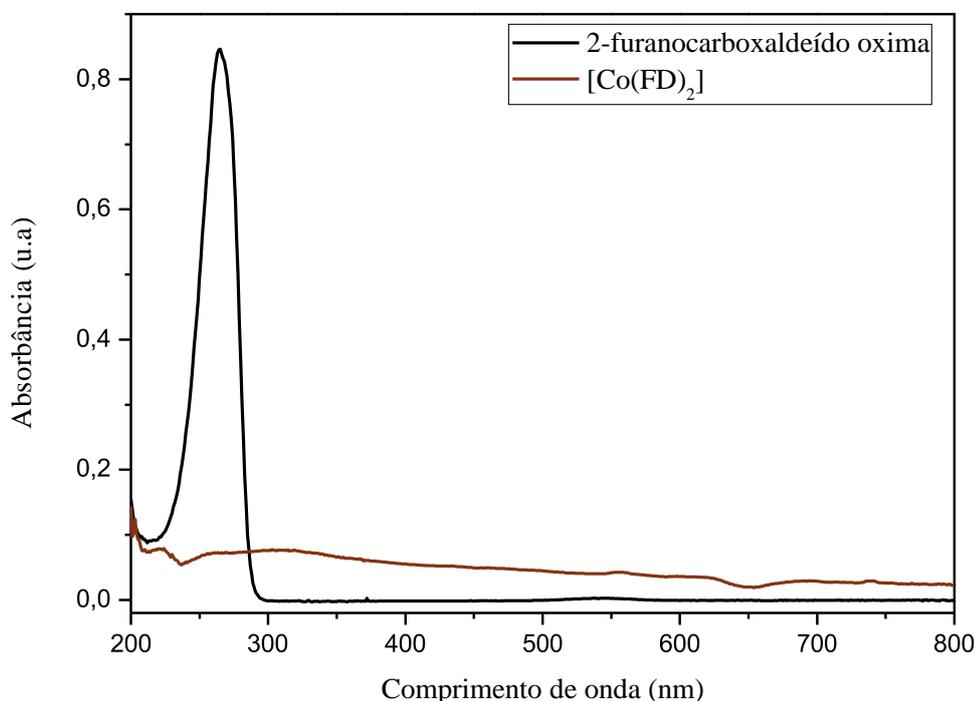


Figura 21: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

A Figura 22 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo de $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$, que foi comparado ao espectro do ligante livre. Analisando o espectro pode-se observar o deslocamento hipocrômico. Na banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorreu um deslocamento hipsocrômico. No espectro do ligante livre a presença da banda foi observada em *ca.* 266 nm e o sinal observado no complexo de $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ foi em *ca.* 253 nm. Acredita-se que esse deslocamento, aliados aos dados já obtidos corroboram para afirmar a formação do complexo.

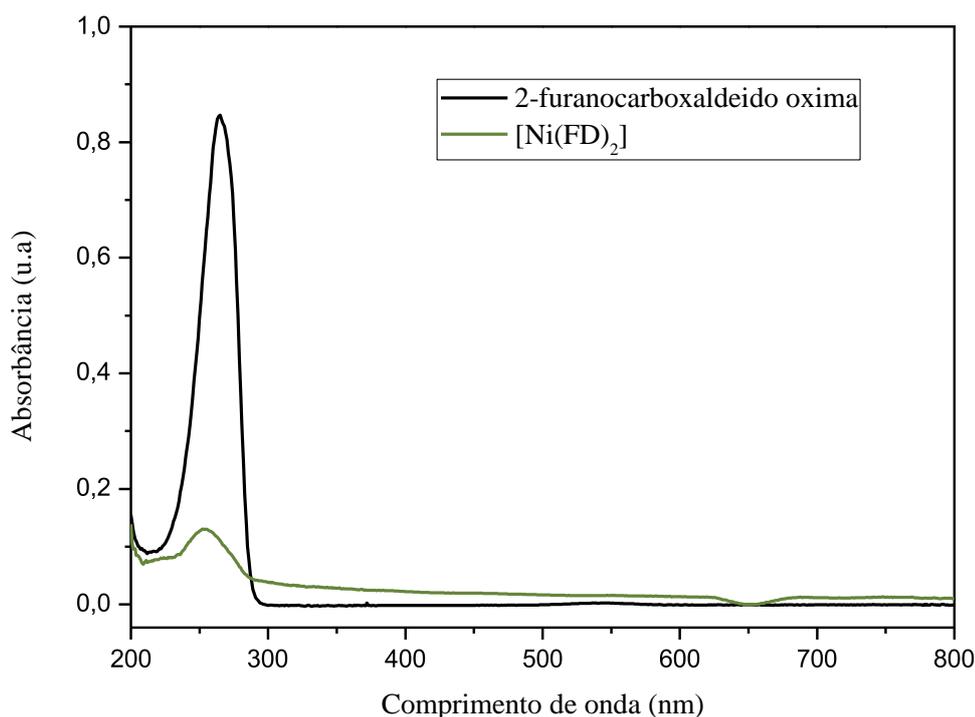


Figura 22: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

A Figura 23 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo de $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$, que foi comparado ao espectro do ligante livre. Assim como, no espectros anteriores pode se observar um deslocamento hipocrômico, ou seja, uma diminuição da intensidade do sinal. Na banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorreu um deslocamento hipsocrômico. No espectro do ligante livre essa banda aparecia em *ca.* 266 nm enquanto no complexo de $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$ ela surgiu em *ca.* 253 nm.

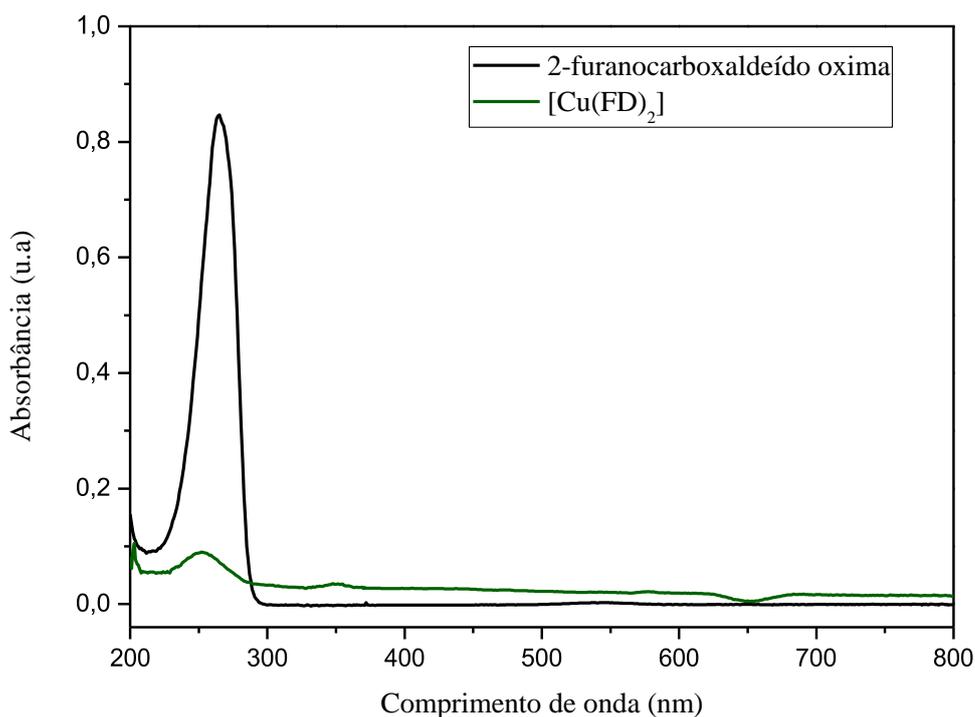


Figura 23: Espectro de UV-Vis do complexo $[Cu(FD)_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

Segundo Yilmaz *et al*^[164] e Bati *et al*^[165] a transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C=N deslocada para maiores comprimentos de onda, confirma a coordenação do nitrogênio do ligante ao metal. Nos espectros de UV-Vis obtidos podemos observar o efeito contrário, ou seja, levando em consideração os resultados já obtidos no FTIR, o que fornece-nos subsídios para afirmar que a coordenação do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima aos metais é por meio dos oxigênios do furano e do grupo (N-OH).

As transições d-d não foram detectadas nos espectros de UV-Vis e tal fato pode ser decorrente da escolha do solvente. Segundo Husseiny *et al*^[166] devido a solubilidade parcial dos complexos em etanol, é necessário que as análises sejam realizadas em concentrações muito baixas, o que impossibilita a observação das transições d-d nos complexos.

4.3.1.3 Caracterização dos complexos por difratometria de raio-X.

Geralmente a investigação cristalográfica de raio X de monocristais é a única fonte mais precisa de informações relativas à estrutura de um complexo, porém existe uma dificuldade em obter-se complexos cristalinos, o que torna então esse método inadequado para o estudo dos complexos obtidos. Porém, uma variedade de técnicas espectroscópicas podem ser utilizadas com bons resultados para caracterizar os complexos metálicos não cristalinos, por exemplo a difração de raios-X de pó.^[167]

Uma comparação dos perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do sal do metal cloreto de cobalto hexahidratado e do complexo $[\text{Co}(\text{FD})_2]$ está representado na Figura 24. Observa-se no difratograma de raio-X alguns picos adicionais que podem ser atribuídos a formação do complexo entre o ligante FDH e o íon metálico de cobalto (II), sendo que estes sinais são evidentes em 2θ : $28,44^\circ$, $40,60^\circ$ e $66,46^\circ$.

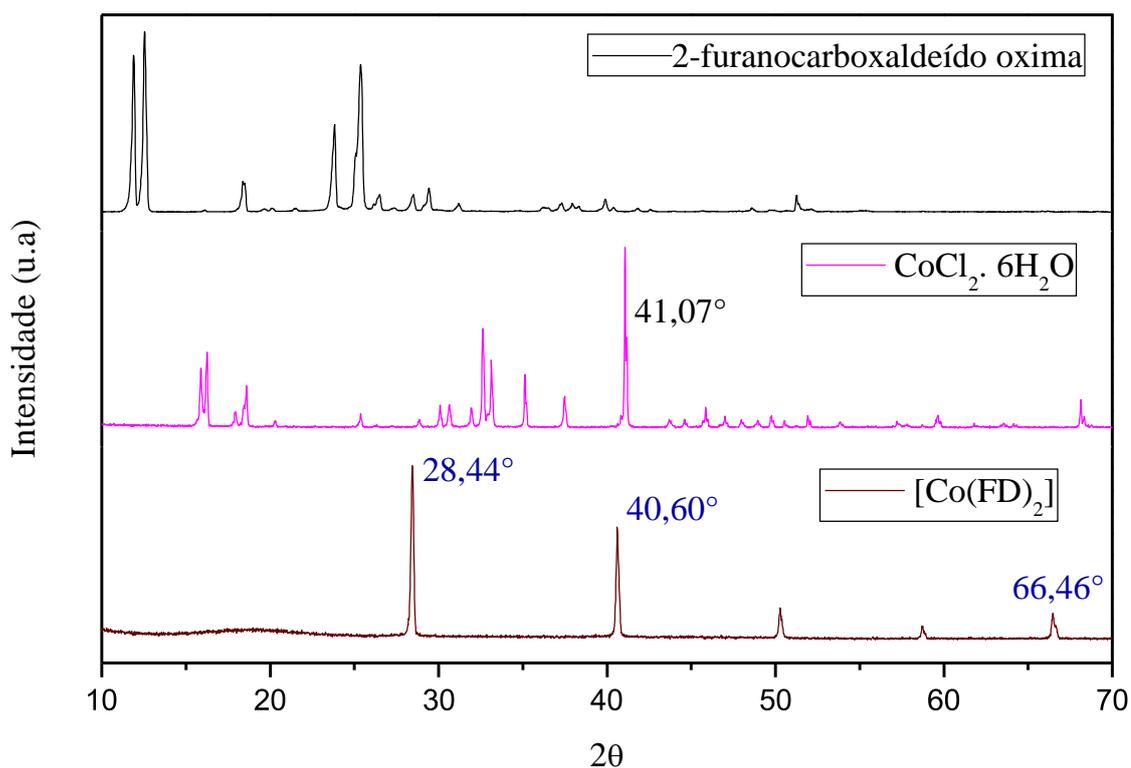


Figura 24: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobalto (II) e do complexo $[\text{Co}(\text{FD})_2]$.

Ao comparar os três difratogramas observa-se a ausência dos picos característicos do ligante e do sal metálico no material sintetizado. Observa-se sinais bem definidos no complexo sintetizado, o que é um forte indício de característica de cristalinidade do complexo. Além disso, os sinais são observados em regiões distintas do difratograma, o que corrobora para confirmar a formação do complexo, uma vez que observa-se a ausência dos sinais do ligante e do sal metálico no difratograma do complexo.

Os perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do sal de cloreto de níquel hexahidratado e do complexo sintetizado estão representados na Figura 25. Ao comparar-se os difratogramas, observa-se alguns picos adicionais em $2\theta = 28,36^\circ$, $40,54^\circ$ e $66,40^\circ$ que podem ser atribuídos a formação do complexo entre o ligante FDH e o íon metálico de níquel (II), sendo que não foram observados no difratograma do ligante livre.

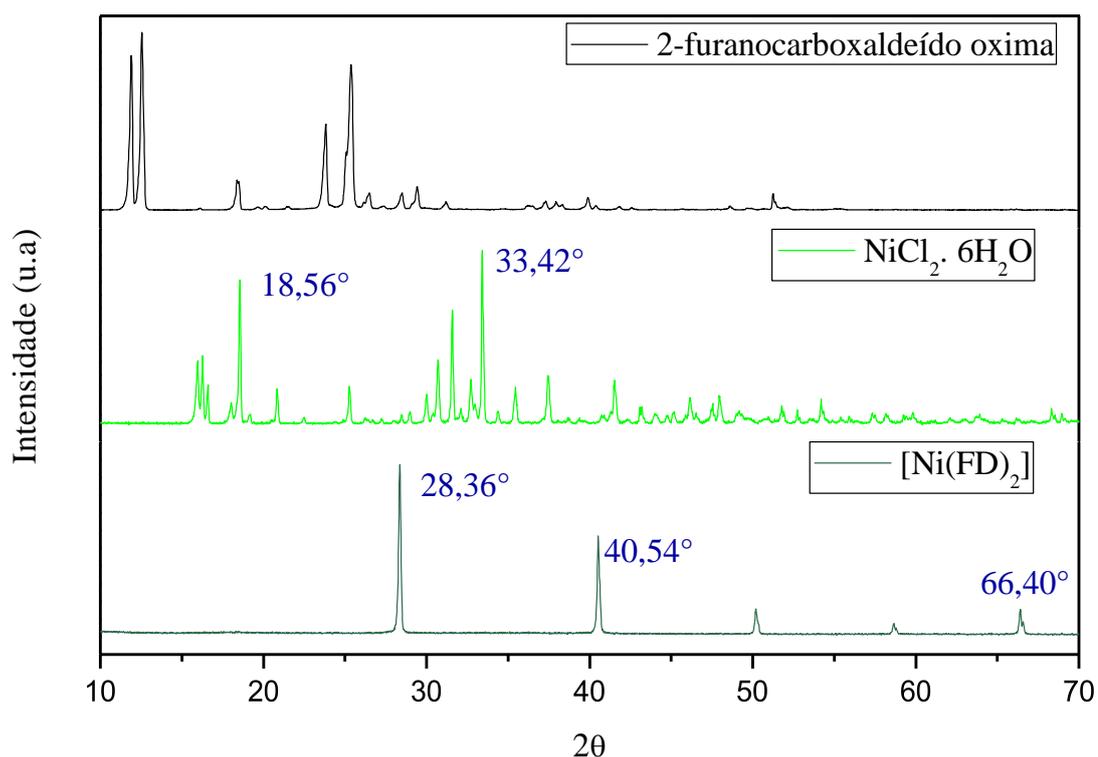


Figura 25: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de níquel (II) e do complexo [Ni(FD)₂].

Ao observar o difratograma do complexo obtido é possível notar a ausência dos sinais do sal metálico e do ligante, fornecendo fortes indícios que todo o metal adicionado ao meio reacional foi complexado.

Na Figura 26 está representado a comparação dos perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre dihidratado e do complexo $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$. Observa-se no difratograma de raio-X do complexo o surgimento de sinais que podem ser atribuídos a complexação do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima com o íon cobre (II), sendo que estes sinais são evidentes em $2\theta = 28,38^\circ$, $40,56^\circ$ e $66,43^\circ$. Em relação ao grau de pureza do complexo obtido, pode se observar a presença de traços do sal metálico no difratograma do complexo obtido.

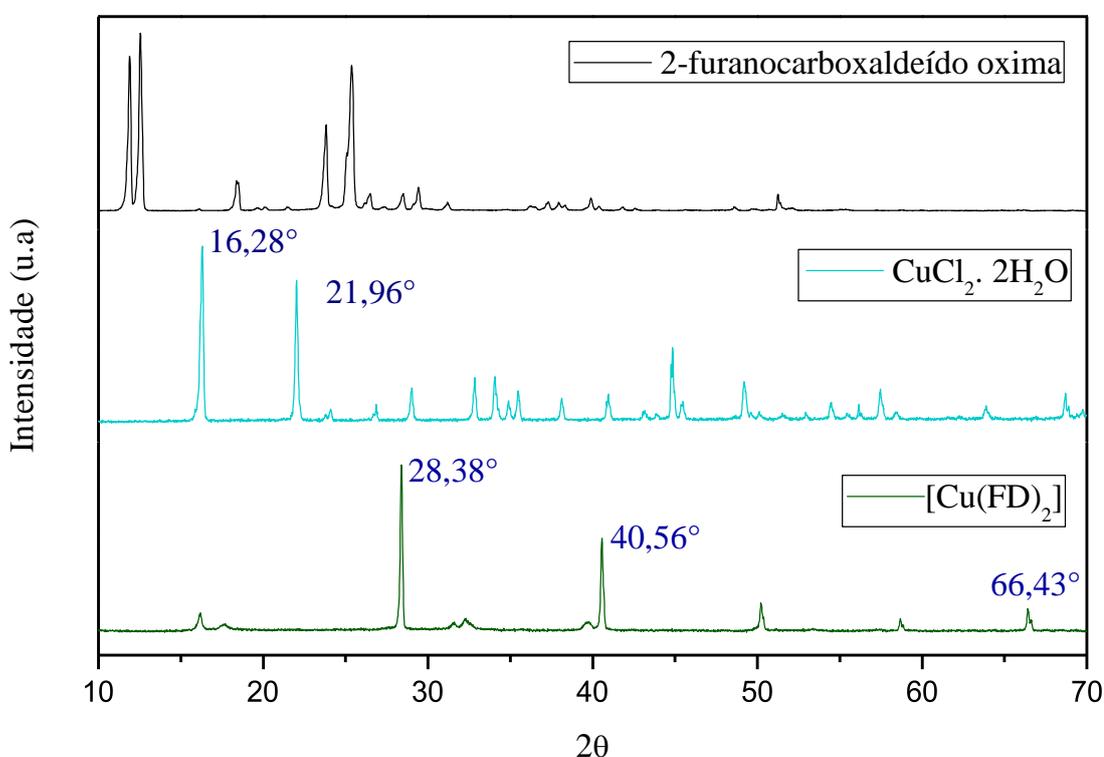


Figura 26: Perfis de difração do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre (II) e do complexo $[\text{Cu}(\text{FD})_2]$.

Os perfis de difração de raio-X em pó em ângulos 2θ na faixa de 10° a 70° dos compostos foram obtidos com a finalidade de se verificar a formação dos compostos sintetizados. As comparações dos perfis de raio-X representados nas Figuras 24, 25 e 26

ilustram perfis de compostos sólidos cristalinos, sendo que aparentemente os complexos possuem estruturas similares, fato este observado pela similaridade dos difratogramas obtidos. Tal similaridade observada em difratogramas de complexos do ligante 2-furanocarboxaldeído oxima, porém numa proporção 4 ligantes:1 metal já tinham sido relatados pela literatura.^[132,169]

4.3.2 Caracterização dos complexos do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima

4.3.2.1 Caracterização dos complexos na região do Infravermelho- FTIR

A Figura 27 ilustra o espectro de FTIR do complexo de cobalto, denominado [Co(TD)₂]. Foi realizada a comparação direta entre o espectro do ligante livre e o espectro do complexo obtido. O espectro do complexo de [Co(TD)₂] apresenta bandas largas na faixa de 3656 a 3162 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à presença de moléculas de água reticuladas ou coordenadas na estrutura do complexo. Assim como aconteceu com os complexos de FDH, com a presença desta banda não foi possível verificar se a desprotonação do ligante foi eficiente, visto que a ausência do hidrogênio do grupo funcional (N-OH) e a coordenação do ânion formado com o centro metálico envolveria necessariamente o desaparecimento dessa banda.^[156]

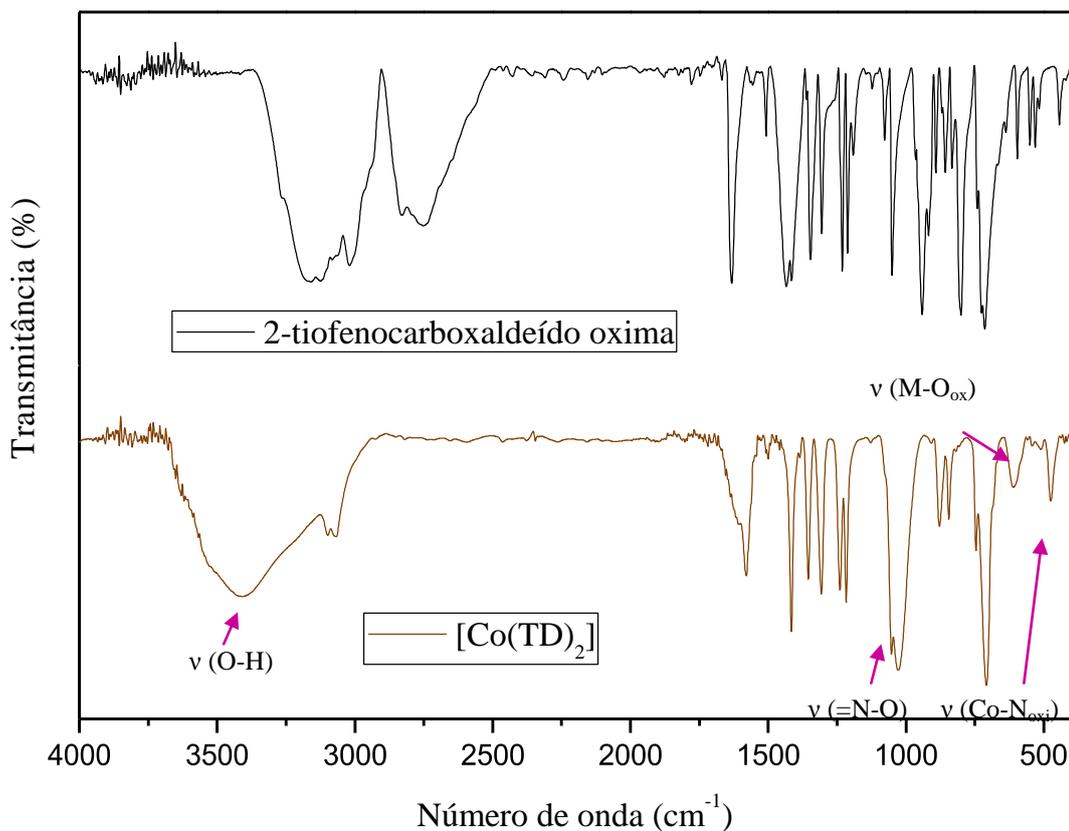


Figura 27: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ em pastilha de KBr.

No caso do ligante TDH, como a proporção de isômeros obtidos na síntese do ligante foi de 56,5% na forma *Z* e 43,5% na forma *E*, logo a coordenação do ligante ao centro metálico dar-se-á de dois modos devido ao arranjo estereoquímico das ligações e o par de elétrons em torno do nitrogênio. A forma *Z* favorece a coordenação ao metal por meio do oxigênio da oxima, e na forma *E*, a coordenação é favorecida pelo átomo de nitrogênio do grupo oxima. Este fato justifica o surgimento de duas bandas de absorção atribuídas a $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ao invés de uma no espectro do complexo obtido quando comparado ao espectro do ligante livre, sendo uma em 1650 cm^{-1} e a outra em 1595 cm^{-1} . No espectro do ligante livre esse estiramento foi observado em 1632 cm^{-1} .

A banda referente à $\nu_{(=\text{N}-\text{O})}$ do complexo encontra-se deslocada para um maior número de onda quando compara-se o espectro do complexo ao espectro apresentado pelo ligante livre. O deslocamento ocorre de 941 cm^{-1} para 1025 cm^{-1} . Segundo Bouet e Jolivet^[159] a coordenação do nitrogênio ao centro metálico não afeta praticamente a

banda ν ($=\text{N-O}$), logo, esse grande deslocamento observado fornece subsídios para sugerir a existência coordenação do oxigênio do grupo oxima ao metal.

A literatura^[150] relata que a coordenação ao centro metálico do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima pode ocorrer pelo átomo de enxofre do anel heterocíclico, sendo observado no espectro do complexo um pequeno deslocamento, da banda $\nu(\text{C-S})$ resultado de uma possível diminuição da ligação C-S. Com a formação do complexo é esperado uma nova banda referente ao $\nu(\text{S-Co})$, porém essa banda não é observada nos espectros obtidos devido ao fato dela ser observada somente na região de 220 a 290 cm^{-1} .^[149,150]

Com a coordenação do Co^{2+} aos átomos de oxigênio do grupo oxima do isômero *Z* e ao nitrogênio do grupo oxima do isômero *E*, surgem duas novas bandas no espectro na região de baixa frequência, em 606 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu(\text{Co-O})_{\text{oxima}}$, e em 474 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu(\text{Co-N})_{\text{oxima}}$.

As principais bandas de absorção do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo [Co(TD)₂].

| Atribuição | TDH | [Co(TD) ₂] | $\Delta\nu$ |
|----------------------------|------|------------------------|-------------|
| ν (C=N) | 1632 | 1642 | +10 |
| | - | 1580 | - |
| ν (O-H) | 3265 | 3656 | +391 |
| | 3162 | - | - |
| δ (O-H) | 1433 | - | - |
| | 1305 | 1307 | +2 |
| ν (=N-O) | 941 | 1025 | +84 |
| ν (C-S) | 714 | 707 | -7 |
| | 1507 | - | - |
| Estiramento do anel | 1416 | 1416 | 0 |
| | 1347 | 1355 | +8 |
| | 1231 | 1240 | +9 |
| | 1050 | 1053 | +3 |
| Respiração do anel | 1050 | 1053 | +3 |
| ν (Co-O)oxima | - | 606 | - |
| ν (Co-N)oxima | - | 474 | - |

A Figura 28 ilustra o espectro de FTIR do complexo de níquel, denominado [Ni(TD)₂]. Assim como no espectro de FTIR do complexo de [Co(TD)₂] observa-se na região de 3659 a 3120 cm⁻¹ largas bandas intensas, o que pode ser atribuído à presença de moléculas de água de hidratação ou coordenação ao retículo do complexo, logo analisando parcialmente o espectro não é possível inferir corretamente se a desprotonação do ligante foi eficiente ou não.

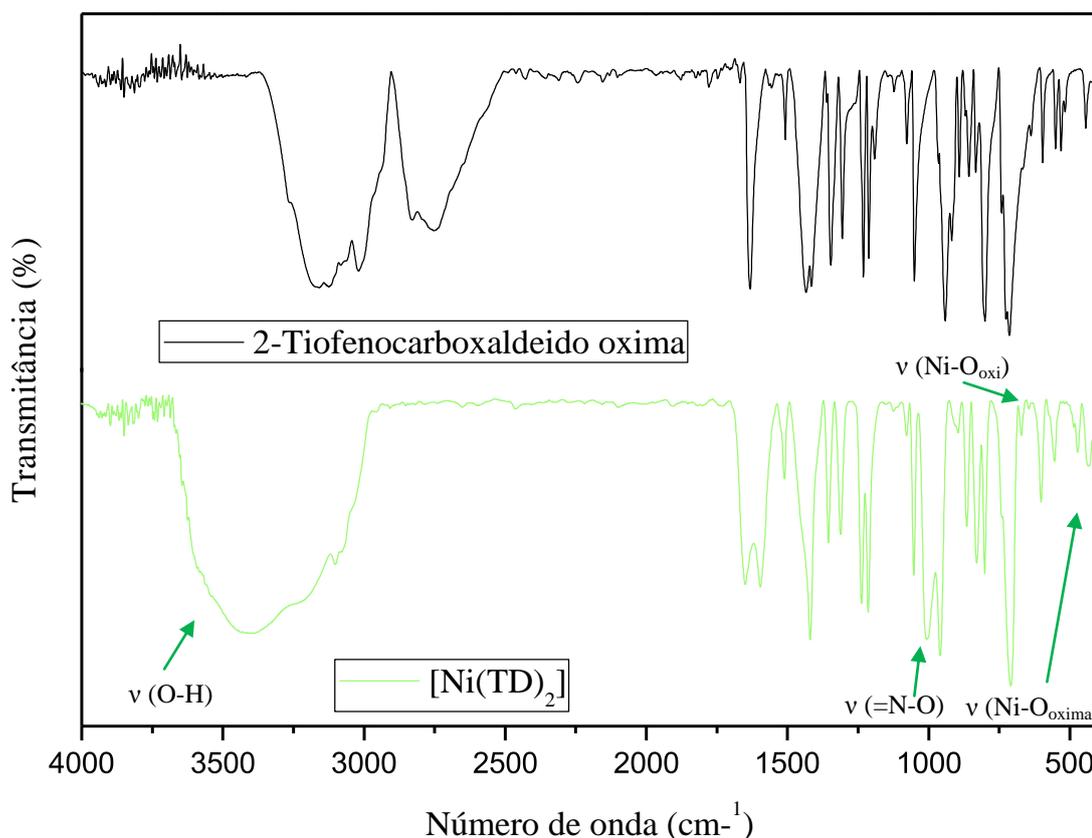


Figura 28: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ em pastilha de KBr.

O surgimento de duas bandas de absorção, sendo uma em 1649 cm^{-1} e a outra em 1596 cm^{-1} no espectro do complexo quando comparado ao do ligante livre (1632 cm^{-1}) é justificada devido a presença do ligante nas duas formas isoméricas *Z* e *E*, sendo assim, a complexação ao centro metálico se dá por átomos diferentes. No caso do isômero *Z*, a coordenação ocorre pelo átomo de oxigênio do grupo oxima, enquanto no isômero *E*, a coordenação ocorre pelo átomo de nitrogênio da oxima. A coordenação do isômero *E* pelo átomo de nitrogênio já foi relatado na literatura.^[149,150]

A banda referente à $\nu_{(=\text{N}-\text{O})}$ do complexo encontra-se deslocada para um maior número de onda quando compara-se o espectro do complexo ao do ligante livre. O deslocamento ocorre de 941 cm^{-1} para 1005 cm^{-1} fornecendo indícios da coordenação do oxigênio do grupo oxima ao metal. É observado no espectro do complexo um pequeno discreto, da banda $\nu_{(\text{C}-\text{S})}$ resultado de uma possível diminuição da ligação C-S

devido a complexação ao centro metálico por meio do átomo de enxofre do heterocíclico, sendo assim, é esperada uma nova banda referente ao $\nu_{(S-Ni)}$, porém essa banda não é observada nos espectros obtidos devido ao fato dela ser observada na região de 290 a 220 cm^{-1} .^[149,150]

Com a coordenação do Ni^{2+} aos átomos de oxigênio do grupo oxima do isômero *Z* e nitrogênio do grupo oxima do isômero *E*, surgem duas novas bandas no espectro na região de baixa frequência, em 602 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu_{(Ni-O)oxima}$, e em 472 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu_{(Ni-N)oxima}$.

As principais bandas de absorção do complexo $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$.

| Atribuição | TDH | $[\text{Ni}(\text{FD})_2]$ | $\Delta\nu$ |
|---------------------|------|----------------------------|-------------|
| ν (C=N) | 1632 | 1649 | + 17 |
| | | 1596 | - |
| ν (O-H) | 3265 | 3659 | +394 |
| | 3162 | - | |
| δ (O-H) | 1433 | - | - |
| | 1305 | 1312 | +7 |
| ν (=N-O) | 941 | 1006 | +65 |
| ν (C-S) | 714 | 707 | -7 |
| Estiramento do anel | 1507 | 1510 | +3 |
| | 1416 | 1420 | +4 |
| | 1347 | 1355 | +8 |
| | 1231 | 1238 | +7 |
| Respiração do anel | 1050 | 1053 | +3 |
| ν (Ni-O)oxima | - | 602 | - |
| ν (Ni-N)oxima | - | 472 | - |

A Figura 29 ilustra o espectro de FTIR do complexo de cobre, denominado $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$. Observa-se no espectro do complexo o surgimento de bandas largas na região de 3621 a 3125 cm^{-1} com características de estiramentos simétrico e assimétrico da ligação O-H, estas bandas podem ser atribuídas a presença de moléculas de água de cristalização ou coordenação no complexo.

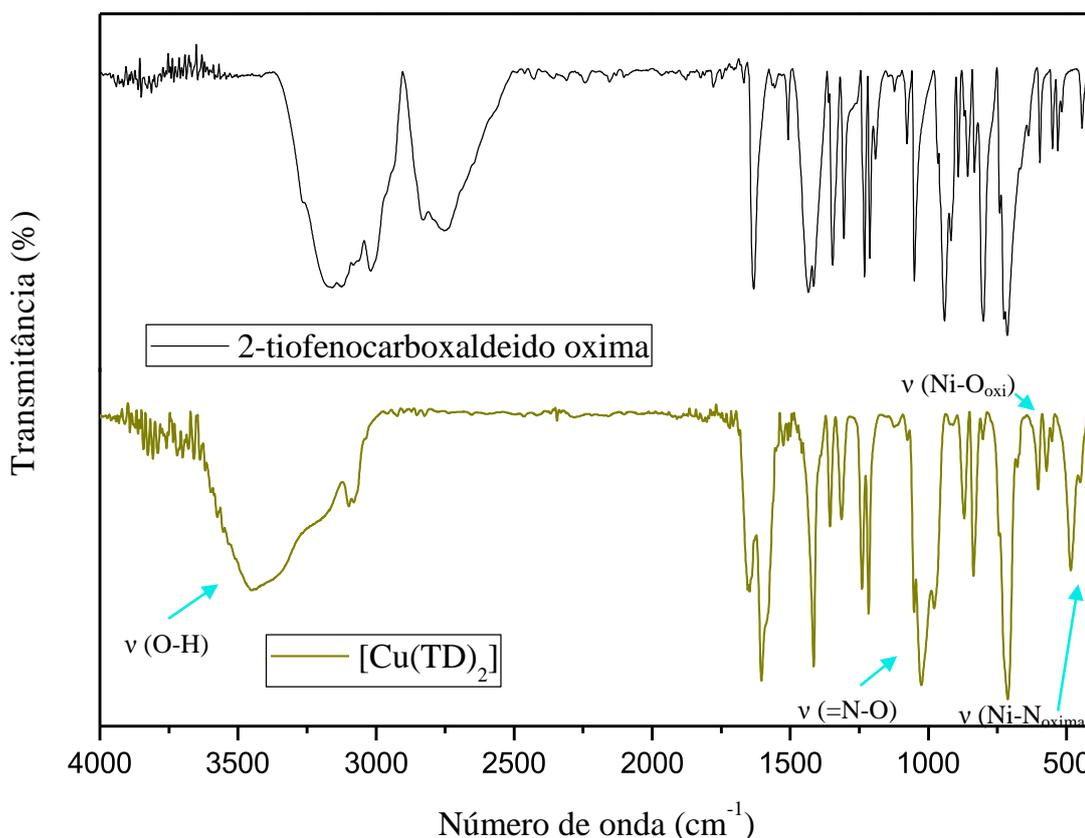


Figura 29: Espectro de FTIR do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ em pastilha de KBr.

Assim como nos espectros dos complexos de $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ observa-se o surgimento de duas bandas características de $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$, sendo uma em 1650cm^{-1} e a outra em 1604cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ quando comparado ao do ligante livre (1632cm^{-1}) que são atribuídas à diferentes sítios de coordenação da mistura isomérica do ligante.

A banda referente à $\nu_{(\text{N}=\text{O})}$ do complexo encontra-se deslocada para um maior número de onda quando compara-se o espectro do complexo ao espectro apresentado pelo ligante livre. O deslocamento ocorre de 941cm^{-1} para 1025cm^{-1} dando indícios da coordenação do oxigênio do grupo oxima ao metal. É observado no espectro do complexo um discreto deslocamento da banda $\nu_{(\text{C}-\text{S})}$ resultado de uma possível diminuição da ligação C-S devido a complexação ao centro metálico por meio do átomo de enxofre do heterocíclico sendo assim é esperado uma nova banda referente ao

$\nu_{(S-Cu)}$, porém essa banda não é observada nos espectros obtidos devido ao fato dela ser observada na região de 290 a 220 cm^{-1} .^[149,150]

Com a coordenação do Cu^{2+} aos átomos de oxigênio do grupo oxima do isômero *Z* e nitrogênio do grupo oxima do isômero *E*, surgem duas novas bandas no espectro na região de baixa frequência, em 602 cm^{-1} que pode ser atribuída a $\nu_{(Cu-O)oxima}$, e em 484 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu_{(Cu-N)oxima}$.

As principais bandas de absorção do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ estão resumidas na Tabela 9.

Tabela 9: Dados espectrais de FTIR do ligante TDH e do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$.

| Atribuição | TDH | $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ | $\Delta\nu$ |
|----------------------------|------|----------------------------|-------------|
| $\nu_{(C=N)}$ | 1632 | 1650 | +18 |
| | | 1604 | - |
| $\nu_{(O-H)}$ | 3265 | 3621 | 356 |
| | 3162 | - | - |
| $\delta_{(O-H)}$ | 1433 | - | - |
| | 1305 | 1315 | +10 |
| $\nu_{(=N-O)}$ | 941 | 1025 | +84 |
| $\nu_{(C-S)}$ | 714 | 709 | 5 |
| | 1507 | - | - |
| Estiramento do anel | 1416 | 1417 | +1 |
| | 1347 | 1355 | +8 |
| | 1231 | 1240 | +9 |
| Respiração do anel | 1050 | 1052 | +2 |
| $\nu_{(Cu-O)oxima}$ | - | 602 | - |
| $\nu_{(Cu-N)oxima}$ | - | 484 | - |

4.3.2.2 Caracterização dos complexos na região do Ultravioleta Visível – UV-Vis

A Figura 30 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ que foi comparado ao espectro do ligante livre. Observou-se um deslocamento batocrômico, ou seja, a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ deslocou-se para um maior comprimento de onda. Inicialmente centrada em *ca.* 269 nm no ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima é deslocada para *ca.* 280 nm no complexo de $[\text{Co}(\text{TD})_2]$. Esse fato fornece indícios da coordenação do nitrogênio ao átomo metálico, visto que com a coordenação ocorre um deslocamento para maiores comprimentos de onda.^[164,165] Também é possível observar o surgimento de um sinal discreto em *ca.* 354 nm que não pode ser identificado de maneira precisa, podendo ser proveniente de uma banda de transferência de carga metal-ligante entre o átomo de cobalto e o ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima ou de transições d-d. Analisando os dados obtidos como ponto de fusão e o espectro de FTIR, aliado aos dados de UV-Vis pode-se afirmar a formação do complexo.

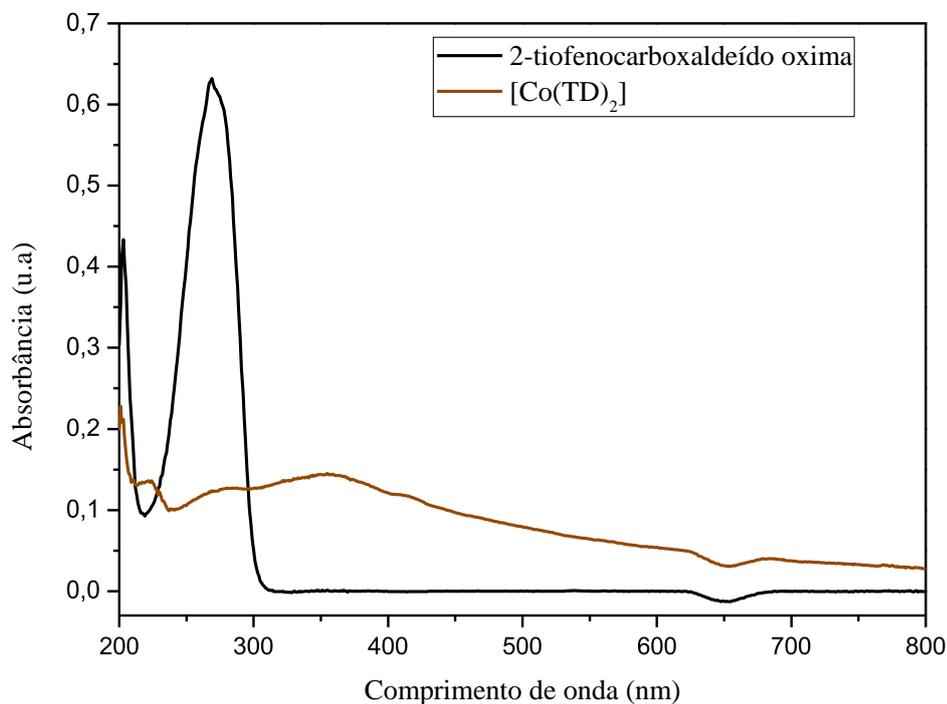


Figura 30: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

A Figura 31 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo de $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$, que foi comparado ao espectro do ligante livre. Analisando o espectro pode-se observar o deslocamento hipocrômico, ou seja, uma diminuição da intensidade do sinal. Na banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorreu um discreto deslocamento batocrômico. No espectro do ligante livre essa banda foi observada em *ca.* 269 nm e o sinal observado para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ foi em *ca.* 272 nm. Baseando-se nos dados obtidos como ponto de fusão e o espectro de FTIR atribui-se esse deslocamento observado a formação do complexo.

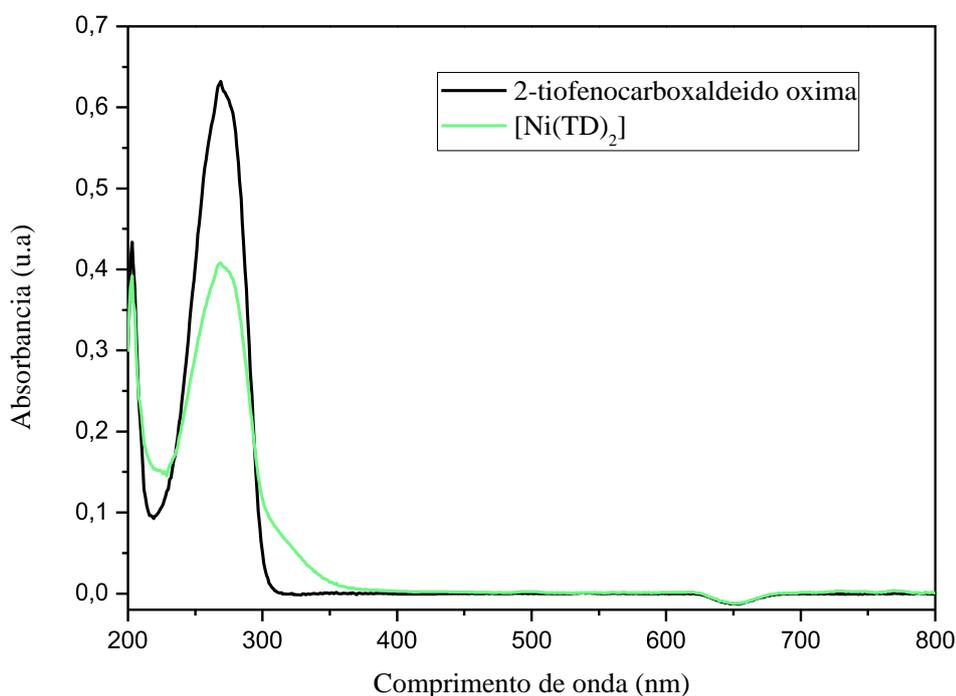


Figura 31: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

A Figura 32 ilustra o espectro de UV-Vis do complexo de $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$, que foi comparado ao espectro do ligante livre. Assim como nos espectros dos complexos $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$, observou-se um deslocamento hipocrômico. Na banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorreu um deslocamento batocrômico. No espectro do ligante livre essa banda aparecia em *ca.* 269 nm enquanto que no complexo de $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ ela apareceu em *ca.* 274 nm

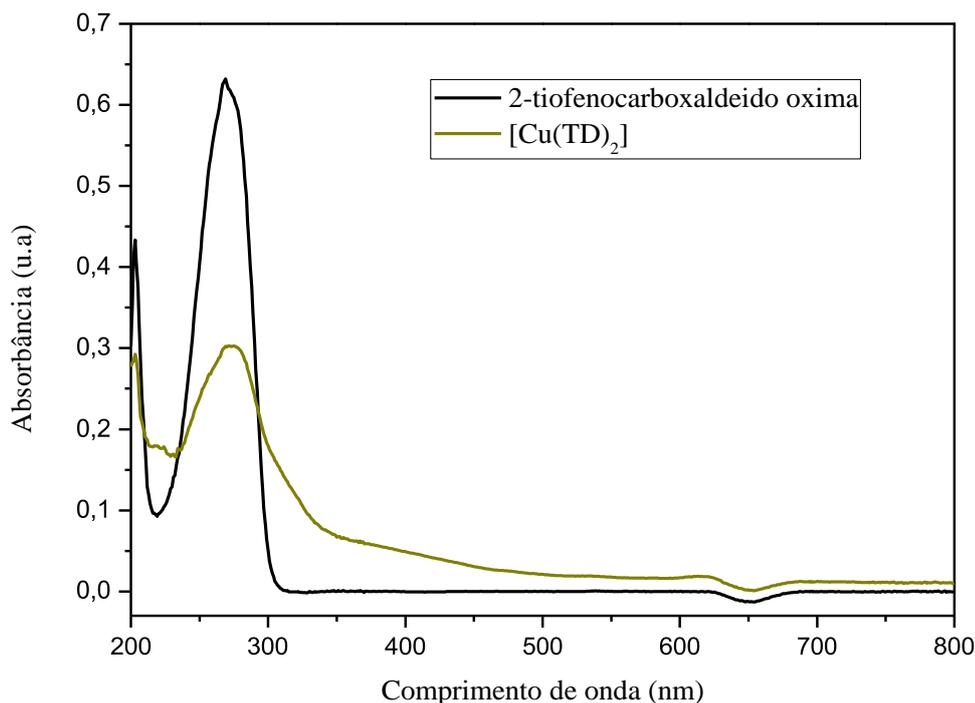


Figura 32: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$ monitorado de 200 a 800 nm em etanol.

Comparando os resultados obtidos de TDH com FDH, observa-se uma tendência inversa, ou seja, nos complexos TDH nos quais observou-se um deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação $\text{C}=\text{N}$, dando indícios de existir uma coordenação ao centro metálico por meio do átomo de nitrogênio, fato esse já descrito na literatura^[164,165], sendo isso consequência da existência do isômero *E* que só possibilita a coordenação ao centro metálico pelo átomo de N.^[129] A mesma tendência em relação ao não aparecimento das transições d-d nos complexos de FDH foi observada para os complexos de TDH, fato este justificado pela escolha do solvente, que impossibilita a solubilidade total dos complexos sendo necessária que as análises fossem realizadas em concentrações muito baixas.^[170]

Assim como nos complexos de FDH, é observado no espectro de UV-Vis do $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ uma pequena diferença espectral quando comparado aos espectros dos $[\text{Ni}(\text{TD})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$, isso pode ser um indício da mudança do estado de oxidação do metal, visto que o íon Co^{2+} forma complexos instáveis, que podem ser oxidados a complexos de Co^{3+} , sendo estes muito estáveis.^[100]

4.3.2.3 Caracterização dos complexos por difratometria de raio-X

Uma comparação dos perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do sal do metal cloreto de cobalto hexahidratado e do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$ está representado na Figura 33. Observa-se no difratograma de raio-X alguns picos adicionais que podem ser atribuídos a formação do complexo entre o ligante TDH e o íon metálico de cobalto (II), sendo que estes sinais são evidentes em $2\theta = 28,48^\circ$, $40,65^\circ$ e $66,50^\circ$.

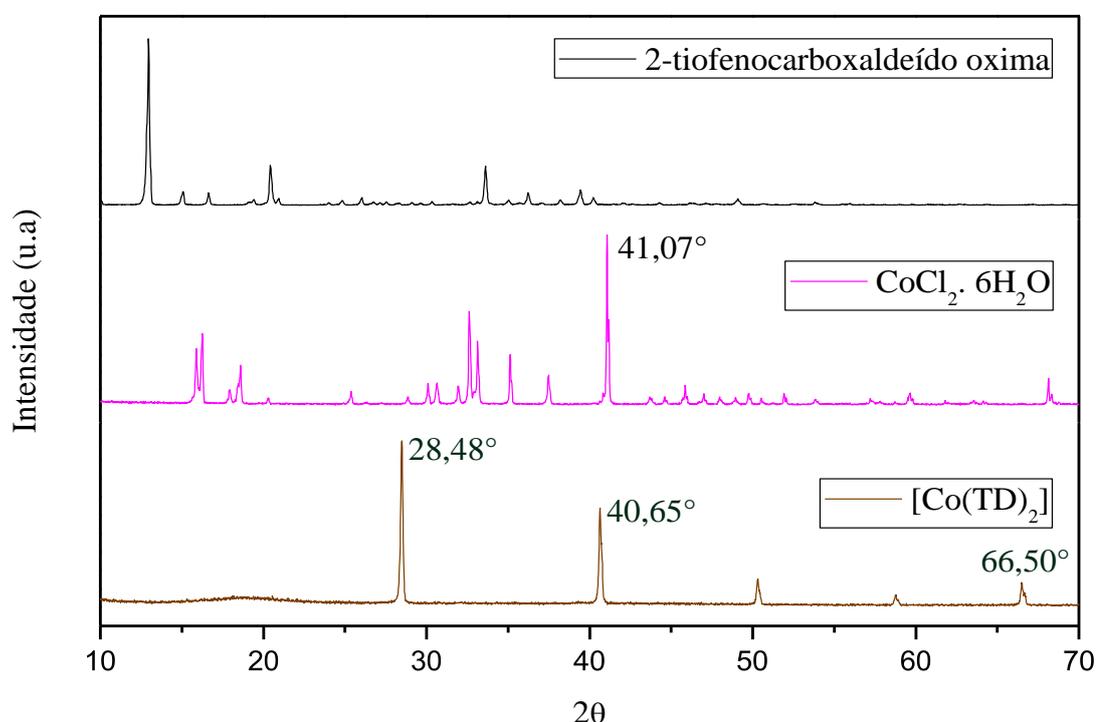


Figura 33: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobalto (II) e do complexo $[\text{Co}(\text{TD})_2]$.

Um fato digno de nota, é que comparar-se os difratogramas do sal metálico e do ligante ao do complexo pode se observar que não há traços destes no material obtido, Observa-se sinais bem definidos no complexo sintetizado, o que é um forte indício de característica de cristalinidade do complexo. Além disso, os sinais são observados em

regiões distintas do difratograma, o que corrobora para confirmar a formação do complexo, uma vez que observa-se a ausência dos sinais do ligante e do sal metálico no difratograma do complexo.

Os perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do sal de cloreto de níquel hexahidratado e do complexo sintetizado estão representados na Figura 34. Ao comparar-se os difratogramas, observa-se alguns picos adicionais em $2\theta = 28,34^\circ$, $40,53^\circ$ e $66,38^\circ$ que podem ser atribuídos a formação do complexo entre o ligante TDH e o íon metálico de níquel (II), sendo que não foram observados no difratograma do ligante livre.

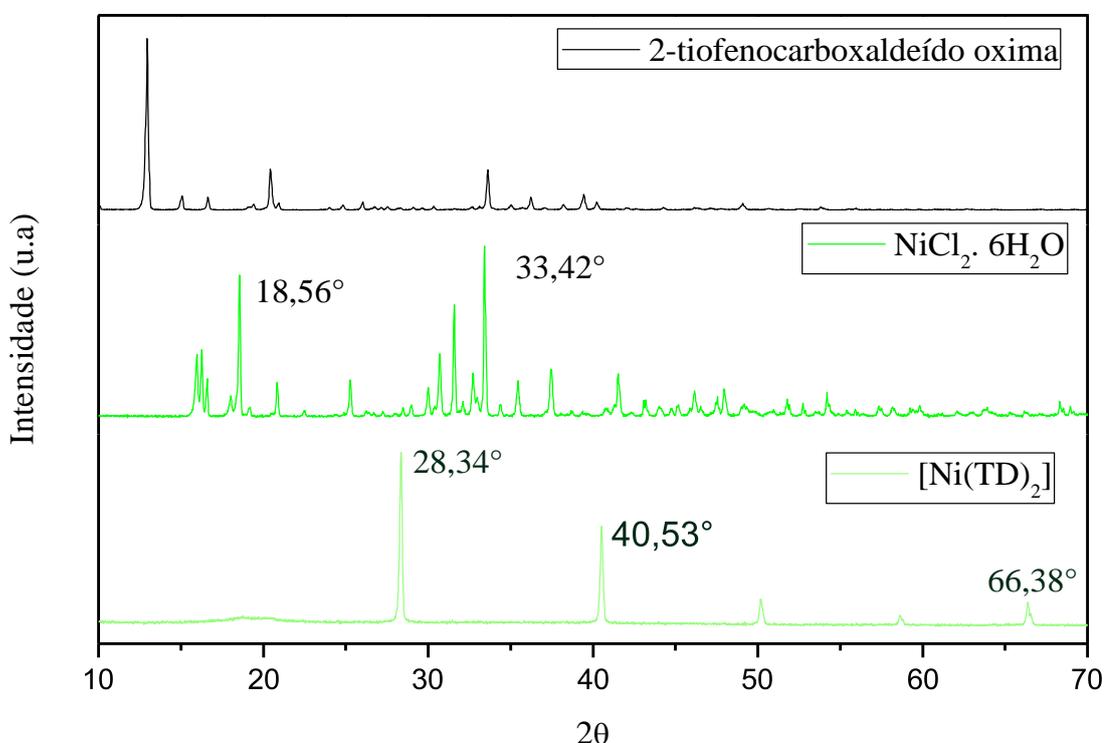


Figura 34: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de níquel (II) e do complexo [Ni(TD)₂].

Ao observar o difratograma do complexo obtido é possível notar a ausência dos picos característicos dos materiais de partida, logo, isso fornece fortes indícios que todo o metal adicionado ao meio reacional foi complexado.

Na Figura 35 está representado a comparação dos perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre dihidratado e do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$. Pode-se observar no difratograma de raio-X do complexo o surgimento de sinais que podem ser atribuídos a complexação do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima com o íon cobre (II), sendo que estes sinais são evidentes em $2\theta = 28,35^\circ$, $40,53^\circ$ e $66,39^\circ$.

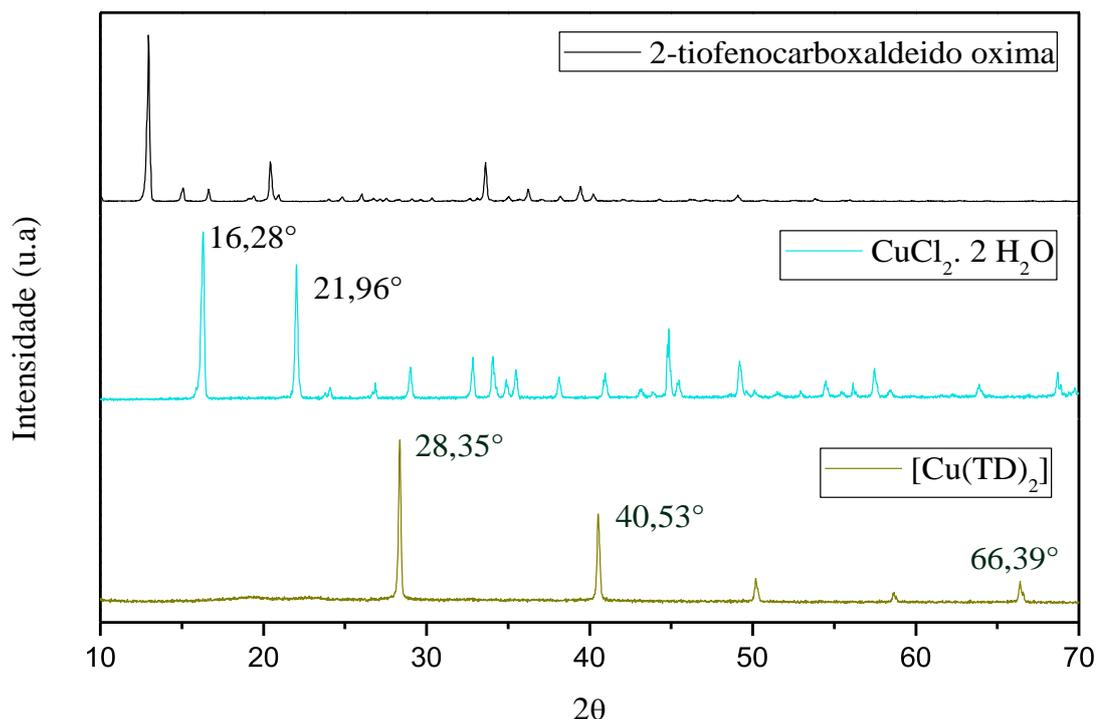


Figura 35: Perfis de difração do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima, do cloreto de cobre (II) e do complexo $[\text{Cu}(\text{TD})_2]$.

Os perfis de difração de raio-X em pó em ângulos 2θ na faixa de 10° a 70° dos compostos foram obtidos com a finalidade de se verificar a formação dos compostos sintetizados. As comparações dos perfis de raio-X representados nas Figuras 33,34 e 35 ilustram perfis de compostos sólidos cristalinos, sendo que aparentemente os complexos tem estrutura similar, fato este observado pelo similaridade dos difratogramas obtidos. Tal similaridade entre difratograma de complexos do ligante 2-tiofenocarboxaldeído oxima já tinham sido relatados pela literatura.^[169,171]

5. CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos, envolvendo a síntese e caracterização dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima, e seus respectivos complexos, pode se concluir que as sínteses realizadas foram consideradas satisfatórias.

O espectro de massa dos ligantes apresentaram peso molecular compatível com as estruturas propostas, da 2-furanocarboxaldeído oxima (FDH) e da 2-tiofenocarboxaldeído oxima (TDH), sendo que pelo cromatograma foi possível observar que o produto majoritário da reação da 2-furanocarboxaldeído oxima foi o isômero *Z* que é mais estável devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular; e na reação da 2-tiofenocarboxaldeído oxima foi obtida uma mistura isomérica devido ao fato do átomo de enxofre não formar ligações de hidrogênio tão efetivas quanto o oxigênio. Pela análise do ponto de fusão da oxima FDH obtida (87-90°C) também se pode observar que o isômero *Z* (P.F: 89-91°) era produto majoritário da reação em relação ao isômero *E* (P.F: 70-75°C). A oxima TDH obtida apresentou ponto de fusão com uma maior faixa, isto devido ao fato, de haver uma mistura isomérica. De acordo com a literatura somente o isômero *Z* forma um composto sólido, o isômero *E* é relatado como um líquido.

Analisando os espectros de FTIR foi possível inferir que os ligantes são bidentados, coordenando-se ao metal pelos oxigênios do anel furânico e do grupo oxima (FDH) e pelo enxofre do anel tiofênico e pelos oxigênio ou nitrogênio do grupo oxima (TDH). Esta tendência de coordenação pelo nitrogênio do grupo oxima é mais evidenciada em TDH, visto que existe uma maior proporção do isômero *E* neste ligante, e este isômero propicia a coordenação ao metal pelo nitrogênio do grupo oxima.

Os espectros de UV-Vis dos ligantes FDH e TDH apresentaram transição característica do grupamento C=N, sendo que nos complexos essa transição teve um deslocamento hipsocrômico para os complexos FDH de cobalto, níquel e cobre; e um deslocamento batocrômico para os complexos TDH de cobalto, níquel e cobre. Atribuiu-se esta diferença de FDH e TDH devida a maior quantidade de isômero *E* em TDH, o que propicia dois tipos de coordenação dentro dos complexos obtidos. Em relação a

escolha do solvente para as análises do UV-Vis, pode se observar que não foi satisfatória, pois nas análises as transições devido a transferência de carga ou transições d-d nos complexos não foram observadas, visto que as concentrações das soluções analisadas foram muito pequenas.

A partir dos difratogramas de raio X pode-se observar o surgimento de sinais que podem confirmar a complexação dos ligantes aos respectivos metais, porém nenhuma estrutura definitiva pode até o momento ser elucidada. Os complexos apresentaram alta taxa de cristalinização e podem ser considerados isoestruturais, visto a similaridade observada nos difratogramas.

Devida a ampla aplicação de compostos derivados de oximas, como perspectiva para os seis complexos obtidos, pretende-se ainda realizar testes catalíticos, biológicos e outras análises de caracterizações.

6. REFERENCIAS

- [1]SAYIN, U.; YUKSEL, H.; OZMEN, A.; BIREY, M. *Radiation Physics and Chemistry*, v.79(12), p. 1220–1224, **2010**.
- [2]TÜRKKAN, B.; ÖZYÜREK, M.; BENER, M.; GÜÇLÜ, K.; APAK, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.85(1), p. 235–240, **2012**.
- [3]MEYER, V.; JANNY, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v.15(1), p.1164–1167, **1882**.
- [4]MEYER, V. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v.16(1), p.167–170, **1883**.
- [5]KAUFFMAN, G.B. *Ambix*, v.19(2), p. 129–144, **1972**.
- [6]SINGH, R.B.; GARG, B.S.; SINGH, R.P. *Talanta*, v.26(6), p. 425–444, **1979**.
- [7]CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. *Organic Chemistry*, 1^a ed. Oxford University Press, p.349-351, **2000**.
- [8]BRUICE, P.Y. *Organic Chemistry*, vol. 1, 4^oed, Pearson Education, p.747, **2006**.
- [9]HANTZSCH, A.; WERNER, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v.23(1), p. 11–30, **1890**.
- [10]BRADY, O.L.; BISHOP, G. *Journal Chemical Society Transactions*, v.127, p. 1357–1362, **1925**.
- [11]MILIOS, C.J.; STAMATATOS, T.C.; PERLEPES, S.P. *Polyhedron*, v. 25(1), p.134–194, **2006**.
- [12]CHAKRAVORTY, A. *Coordination Chemistry Reviews*, v.13(1), p. 1–46, **1974**.
- [13]CHITRAPRIYA, N.; MAHALINGAM, V.; ZELLER, M.; LEE, H.; NATARAJAN, K. *Journal of Molecular Structure*, v. 984, p. 30–38, **2010**.

- [14]MIKHALEVA, A.I.; ZAITSEV, A.B.; TROFIMOV, B.A. *Russian Chemical Reviews*, v. 75(9), p. 797, **2006**.
- [15]MARTÍNEZ, L.; GANCHEFF, J.S.; HAHN, F.E.; BURROW, R.A.; GONZÁLEZ, R.; KREMER, C.; CHIOZZONE, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.105, p. 439–445, **2013**.
- [16]ALOMAR, K.; HÉLESBEUX, J.J.; ALLAIN, M.; BOUET, G. *Journal of Molecular Structure*, v.1019, p. 143–150, **2012**.
- [17]BARTON, D.H.R.; FERNANDEZ, I.; RICHARD, C.S.; ZARD, S.Z. *Tetrahedron*, v. 43(3), p. 551–558, **1987**.
- [18]KUKUSHKIN, V.Y.; POMBEIRO, A.J.L. *Coordination Chemistry Reviews*, v.181(1), p. 147–175, **1999**.
- [19]DAMLJANOVIC, I.; VUKICEVIC, M.; VUKICEVIC, R. D. *Monatshefte für Chemie*, v.137(3), p. 301–305, **2006**.
- [20]FORMAN, S.E. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 29(11), p. 3323–3327, **1964**.
- [21]ABELE, E.; ABELE, R.; LUKEVICS, E. *Chemistry Heterocyclic Compounds*, v.43(8), p. 945–977, **2007**.
- [22]SMITH, M. B.; MARCH, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.*, 6^a ed. Wiley, p. 1286-1287, **2007**.
- [23]SAIKIA, L.; BARUAH, J.M.; THAKUR, A. J. *Organic and Medicinal Chemistry Letters*. v.1(1), p. 1–6, **2011**.
- [24]HAJIPOUR, A.R.; MALLAKPOUR, S.E.; IMANZADEH, G. *Journal of Chemical Research, Synopses*, v.3, p. 228–229, **1999**.
- [25]ZAD, A. K.; AZADMANESH, M.; REZAEI, A. *South African Journal of Chemistry*, v.63, p. 192–194, **2010**.

[26]ELMAKSSOUDI, A.; ABDELOUAHDI, K.; ZAHOUILY, M.; CLARK, J.; SOLHY, A. *Catalysis Communications*, v.29, p.53–57, **2012**.

[27]LI, J. T.; LI, X. L.; Li, T. S. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.13(3) p.200–202, **2006**.

[28]ZANG, H.; WANG, M.; CHENG, B.W.; SONG, J. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.16(3), p.301–303, **2009**.

[29]REN, R.X.; OU, W. *Tetrahedron Letters*, v.42(48), p. 8445–8446, **2001**.

[30]TSCHUGAEFF, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v.38(3), p.2520–2522, **1905**.

[31]KUKUSHKIN, V. Y.; TUDELA, D.; POMBEIRO, A. J. L. *Coordination Chemistry Reviews*, v.156, p.333–362, **1996**.

[32]GANGULY, S.; KARMAKAR, S.; PAL, C. K.; A. CHAKRAVORTY. A. *Inorganic Chemistry*, v.38(26), p.5984–5987, **1999**.

[33] KUKUSHKIN, Y. N.; KRYLOV, V.K.; KAPLAN, S. F.; CALLIGARIS, M.; ZANGRANDO, E.; POMBEIRO, A. J. L.; KUKUSHKIN, V.Y. *Inorganica Chimica Acta*, v.285(1), p.116–121, **1999**.

[34]KÖCHER, S.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; WALFORT, B.; RÜFFER, T.; KLINK, G.P.M.; KOTEN, G.V.; LANG, H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, v.693(13), p.2244–2250, **2008**.

[35]CHAUDHURI, P. *Coordination Chemistry Reviews*, v.243, p.143–190, **2003**.

[36]KIRST, H.A.; SZYMANSKI, E. F.; DORMAN, D.E.; OCCOLOWITZ, J. L.; JONES, N. D.; CHANEY, M. O.; HAMILL, R. L.; HOEHN, M. M. *The Journal of Antibiotics*, v.28(4), p.286–291, **1975**.

[37]KHAN, S.A.; ASIRI, A.M.; SALEEM, K. *Journal of Saudi Chemical Society*, v.16(1), p.7–11, **2012**.

- [38]KARAKURT, A.; DALKARA, S.; ÖZALP. M.; ÖZBEY, S.; KENDI, E.; STABLES, J. P. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v.36(5), p.421–433, **2001**.
- [39]FENG, L.; LV, K.; LIU, M.; WANG, S.; ZHAO, J.; YOU, X.; LI, S.; CAO, J.; GUO, H, *European Journal of Medicinal Chemistry*, v.55, p.125–136, **2012**.
- [40]PILLAI, A. D.; RATHOD, P. D.; FRANKLIN, P.X.; PADH, H.; VASU, K. K.; SUDARSANAM, V. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v.317(4), p. 1067–1074, **2004**.
- [41]KATAOKA. H.; HORIYAMA, S.; YAMAKI, M.; OKU, H.; ISHIGURO, K.; KATAGI, T.; TAKAYAMA, M.; SEMMA, M.; ITO, Y. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, v. 25(11), p. 1436–1441, **2002**.
- [42]LUO, Y.; SONG, R.; LI, Y.; ZHANG, S.; LIU, Z.J.; FU, J.; ZHU, H.L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 22(9), p.3039–3043, **2012**.
- [43]LEVINE, S.; SOWINSKI, R. *The Journal of Immunology*, v.120(2), p. 602–606, **1978**.
- [44]JEMAMI, S.; FALAHATI, M.; BANIFATEMI, A.; AMANLOU, M.; SHAFIEE, A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v.12(15), p. 3971–3976, **2004**.
- [45]CABONI, P.; SARAIS, G.; AISSANI, N.; TOCCO, G.; SASANELLI, N.; LIORI, B.; CARTA, A.; ANGIONI, A. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v. 60(30), p. 7345–7351, **2012**.
- [46]BINDU, P.J.; MAHADEVAN, K.M.; SATYANARAYAM, N.D.; NAIK, T.R.R. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v.22(2), p. 898–900, **2012**.
- [47]KUCA, K.; MUSILOVA, L.; PALECEK, J.; CIRKVA, V.; PAAR, M.; MUSILEK, K.; HRABINOVA, M.; POHANKA, M.; KARASOVA, J.Z.; JUN, D. *Molecules*, v.14(12), p. 4915–4921, **2009**.
- [48]MAXWELL, D.M.; BRECHT, K. M.; SWEENEY, R.E.; *Chemico-Biological Interactions*, v. 203(1), p. 72–76, **2013**.

- [49]WOREK, F.; THIERMANN, H. *Pharmacology & Therapeutics*, In Press, **2013**.
- [50]NURULAIN, S. M.; *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, v.10(3), p.341-349, **2011**.
- [51]RIBEIRO, T.S.; PRATES, A.; ALVES, S.R.; SILVA, J. J. O.; RIEHL, C.A.S.; VILLAR, J. D. F. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.23(7), p. 1216–1225, **2012**.
- [52]STOJILJKOVIC, M. P.; JOKANOVIC, M.; *Arh Hig Rada Toksikol*, v.57(4), p.435–443, **2006**.
- [53]BERÉNYI, A.; MINORICS, R.; IVÁNYI, Z.; OCSOVSZKI, I.; DUCZA, E.; THOLE, H.; MESSINGER, J.; WÖFLING, J.; MÓTYÁN, G.; MERNYÁK, E.; FRANK, E.; SCHNEIDER, G.; ZUPKÓ, I. *Steroids*, v.78(1), p. 69–78, **2013**.
- [54]SOGA, S.; SHARMA, S. V.; SHIOTSU, Y.; SHIMIZU, M.; TAHARA, H.; YAMAGUCHI, K.; IKUINA, Y.; MURAKATA, C.; TAMAOKI, T.; KUREBAYASHI, J.; SCHULTE, T.W.; NECKERS, L. M.; AKINAGA, S. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, v.48(6), p.435–445, **2001**.
- [55]HALL, I.H.; TAYLOR, K.; MILLER, M. C.; DOTHAN, X.; KHAN, M.A.; BOUET, F. M. *Anticancer Research*, v.17(4), p.2411–2418, **1997**.
- [56]HALL, I. H.; BASTOW, K. F.; WARREN, A. E.; BARNES, C. R.; BOUET, G. M. *Applied Organometallic Chemistry*, v.13(11), p.819–828, **1999**.
- [57]HALL, I. H.; LEE, C. C.; IBRAHIM, G.; KHAN, M. A.; BOUET, G. M. *Applied Organometallic Chemistry*, v.11(7), p. 565–575, **1997**.
- [58]DOMIANELLO, Y. Y. S.; MEELICH, K.; JAKUPEC, M. A.; ARION, V. B.; KUKUSHKIN, V. Y.; GALANSKI, M.; KEPPLER, B. K. *Inorganic Chemistry*, v. 49(12), p. 5669–5678, **2010**.
- [59]BIENHOFF, S. E.; KOK, D. J.; ROYCROFT, L. M.; ROBERTS, E. S. *Veterinary Parasitology*, v.195, p.102-105, **2013**.

- [60]BLAGBURN, B. L.; HENDRIX, C. M.; LINDSAY, D. S.; VAUGHAN, J.L.; HEPLER, D. I.; WRIGHT, J. C. *American Journal of Veterinary Research*, v.53(4), p.513–516, **1992**.
- [61]NIAMATALI, S.; BHOPALE, V.; SCHAD. G. A. *Journal of the American Veterinary Medical Association*, v.201(9), p. 1385–1387, **1992**.
- [62]TAYADE, K. N.; MANE. M. V.; SEN, S.; MURTHY, C. N.; TEMBE, G. L.; PILLAI, S. M.; VANKA, K.; MUKHERJEE, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.366, p.238–246, **2013**.
- [63]MUKHERJEE, S.; PATEL, B.A.; BHADURI, S. *Organometallics*, v.28(10), p.3074–3078, **2009**.
- [64]HYALI, E. A. S. A; AZZAWI, N. A. A.; ABADY, F. M. H. A. *Journal of the Korean Chemical Society*, v.55(5), p. 733–740, **2011**.
- [65]ARJUNAN, V.; MYTHILI. C. V.; MAGESWARI, K.; MOHAN, S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.79(1), p.245–253, **2011**.
- [66]ICHIHASHI, H.; SATO, H. *Applied Catalysis A: General*, v.221, p.359–366, **2001**.
- [67]MOUSTAFA, M. M. *Journal of Thermal Analysis*, v.50(3), p. 463–471, **1997**.
- [68]HAYES. J.; CHANDLEE, G. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, v.14(6), p. 491–493, **1942**.
- [69]CHAMP. P.; FAUCONNIER, P.; DUVAL, C. *Analytica Chimica Acta*, v.6, p.250–258, **1952**.
- [70]BYRN, E. E.; ROBERTSON, J. H. *Analytica Chimica Acta*, v.12, p. 34–37, **1955**.
- [71]RAFIGHI, P.; YAFTIAN, M. R.; NOSHIRANZADEH, N. *Separation and Purification Technology*, v.75(1), p. 32–38, **2010**.
- [72]FIRSCHING, F. H. *Talanta*, v.10(11), p. 1169–1175, **1963**.

- [73]TANDON, S. G.; BHATTACHARYA, S. C. *Analytical Chemistry*, v.32(2), p.194–196, **1960**.
- [74]RICE, E. W. *Analytical Chemistry*, v. 24(12), p. 1995–1997, **1952**.
- [75]GARNOVSKII, D. A.; KUKUSHKIN, V. Y. *Russian Chemical Reviews*, v.75(2), p.111, **2006**.
- [76]RAMÓN, R. S.; BOSSON, J.; GONZÁLEZ, S. D.; MARION, N.; S. P. NOLAN, S. P. *The Journal of Organic Chemistry*, v.75(4), p.1197–1202, **2010**.
- [77]OLEINIK, A. F.; VOZYAKOVA, T. I.; SOLOVEVA, N. P.; NOVITSKII, K. Y.; *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, v.11(8), p.895–897, **1975**.
- [78]ENTHALER, S.; WEIDAUER, M.; SCHRÖDER, F. *Tetrahedron Letters*, v.53(7), p.882–885, **2012**.
- [79]WANG, E.C.; HUANG, K. S.; CHEN, H. M.; WU, C. C.; LIN, G. J. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v.51(3), p.619-627, **2004**.
- [80] BALLISTRETI, F. P.; BARBUZZI, E.; TOMASELLI, G. A.; R. M. TOSCANO, R. M. *Synlett*, v.11, p.1093–1094, **1996**.
- [81]XENIKAKI, E. M.; STAMPELOS, X. N.; CHARALAMBIS, T. A.; KARAPOSTOULOU, C. C.; *Tetrahedron*, v. 53(2), p.747–758, **1997**.
- [82]SMITH, P. A.S.; GLOYER, S. E. *The Journal of Organic Chemistry*, v.40(17), p.2508–2512, **1975**.
- [83]NAKAMA, K.; SEKI, S.; KANEMASA, S.; *Tetrahedron Letters*, v.42(38), p.6719–6722, **2001**.
- [84]SASATANI, S.; MIYAZAKI, T.; MARUOKA, K.; YAMAMOTO, H. *Tetrahedron Letters*, v. 24(43), p. 4711–4712, **1983**.
- [85]NARASAKA, K. *Pure and Applied Chemistry*, v.75(1), p. 19–28, **2003**.

- [86]TOO, P. C.; CHUA, S. H.; WONG, S. H.; CHIBA, S. *The Journal of Organic Chemistry*, v.76(15), p. 6159–6168, **2011**.
- [87]ZHOU, X.T.; YUAN, Q. L.; JI, H. B. *Tetrahedron Letters*, v.51(4), p. 613–617, **2010**.
- [88]KIM, B. R.; LEE, H. G.; KIM, E. J.; LEE, S. G.; YOON, Y. J. *The Journal of Organic Chemistry*, v.75(2), p. 484–486, **2010**.
- [89]CROITOR, L.; COROPCEANU, E. B.; JEANNEAU, E.; DEMENTIEV, I. V.; GOGLIDZE, T. I.; CHUMAKOV, Y. M.; FONARI, M. S. *Crystal Growth & Design*, v.9(12), p. 5233–5243, **2009**.
- [90]POMBEIRO, A. J. L.; KUKUSHKIN, V. Y. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Ed. Oxford: Pergamon, p. 631–637, **2003**.
- [91]MAITY, D.; CHATTOPADHYAY, S.; GHOSH, A.; DREW, M. G. B.; MUKHOPADHYAY, G. *Inorganica Chimica Acta*, v. 365(1), p. 25–31, **2011**.
- [92]MARTINEZ, J.; AIELLO, I.; BELLUSCI, A.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M. *Inorganica Chimica Acta*, v. 361, p. 2677–2682, **2008**.
- [93]STAMATATOS, T. C.; BELL, A.; COOPER, P.; TERZIS, A.; RAPTOPOULOU, C. P.; HEATH, S. L.; WINPENNY, R. E. P.; PERLEPES, S. P. *Inorganic Chemistry Communications*, v.8(6), p. 533–538, **2005**.
- [94]CANAJ, A. B.; SICZEK, M.; DOUVALIS, A. P.; BAKAS, T.; LIS, T.; MILLIOS, C. J. *Polyhedron*, v. 52, p. 1411–1415, **2013**.
- [95]ABRAM, S.; MÖSSMER, C. M.; ABRAM, W. *Polyhedron*, v.16(13), p. 2183–2191, **1997**.
- [96]EFTHYMIU, C. G.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A.; PERLEPES, S. P.; ESCUER, A.; PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C.; *Polyhedron*, v. 29(1), p. 627–633, **2010**.

- [97]CHEN, W. Q.; CHEN, Y. M.; LEI, T.; LIU, W.; LI, Y. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 19, p. 4–9, **2012**.
- [98]RAPTOPOULOU, C. P.; PSYCHARIS, V. *Inorganic Chemistry Communications*, v.11(10), p. 1194–1197, **2008**.
- [99]SMITH, A. G.; TASKER, P. A.; WHITE, D. J. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 241, p. 61–85, **2003**.
- [100]LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5^a ed. Edgard Blücher, cap. 18,25-27, **1999**.
- [101]SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 4^{ed}, Bookman, cap.8, **2008**.
- [102]COLAK, A.; TERZI, U.; COL, M.; KARAOGLU, Ş. A.; KARABÖCEK, S.; KÜÇÜKDÜMLÜ, A.; AYAZ, F. A. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v.45(11), p.5169–5175, **2010**.
- [103]KUFELNICKI, A.; TOMYN, S. V.; NEDELKOV, R. V.; HAUKKA, M.; ROSINSKA, J. J.; PAJAK, M.; JASZCZAK, J.; ŚWIATEK, M.; FRITSKY, I. O. *Inorganica Chimica Acta*, v.363(12), p.2996–3003, **2010**.
- [104]JOSEYPHUS, R. S.; NAIR, S. M. *Arabian Journal of Chemistry*, v.3(4), p.195–204, **2010**.
- [105]CHOHAN, Z. H.; RAUF, A.; SUPURAN, C. T. *Metal Based Drugs*, v.8,(5), p.287–291, **2002**.
- [106]GOLCU, A.; TUMER, M.; DEMIRELLI, H.; WHEATLEY, R. A. *Inorganica Chimica Acta*, v.358(6), p.1785–1797, **2005**.
- [107]KLEMENT, R.; STOCK, F.; ELIAS, H.; PAULUS, H.; PELIKÁN, P.; VALKO, M.; MAZÚR, M. *Polyhedron*, v.18(27), p.3617–3628, **1999**.
- [108]MOURA, A. O.; MARTINS, P. C.; CUNHA, L. B. F. R.; BOLZON, L. B.; PERTUSATTI, J.; PRADO, A. G. S. *Química Nova*, v.29(2), p.385–387, **2006**.

- [109]HOUSE, J. E. *Inorganic Chemistry*, 1^a ed. Academic Press, p.695, **2008**.
- [110]BERNHARDT, P. V.; LAWRENCE, G. A.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Oxford: Pergamon, p.1–145, **2003**.
- [111]DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K.; *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, v.42(1), p.35–56, **2002**.
- [112]NAKAGAKI, S.; FRIEDERMANN, G.R.; CAIUT, J. M. A. *Química Nova*, v.29(5), p.1003–1008, **2006**.
- [113]DONG, X.; LI, Y.; LI, Z.; CUI, Y.; ZHU, H. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v.108, p.22–29, **2012**.
- [114]MUKHERJEE, R. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Oxford: Pergamon, p.747–910, **2003**.
- [115]JADEJA, R. N.; PARILHAR, S.; VYAS, K.; GUPTA, V. K. *Journal of Molecular Structure*, v.1013, p.86–94, **2012**.
- [116]ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^aed, Oxford: Butterworth Heinemann, p. 226, **2001**.
- [117]LIU, Y.; CAI, B.; LI, Y.; SONG, H.; HUANG, R.; WANG, Q. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55(8), p.3011–3017, **2007**.
- [118]SOLOMONS, G.; FRYLE, C.; *Química Orgânica*, v.2, 7^a ed., LTC, p. 21-22, **2000**.
- [119]BRADY, O. L.; GOLDSTEIN, R. F. *Journal of the Chemical Society*, p.1959-1964, **1927**.
- [120]JENSEN, B.; JERSLEV, B. *Acta Chemica Scandinavica*, v.21, p.730–736, **1967**.
- [121]GOTO, G.; KAWAKITA, K.; OKUTANI, T.; MIKI, T. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, v.34(8), p.3202–3207, **1986**.
- [122]TANDON, S. G.; *The Journal of Physical Chemistry*, v.65(9), p.1644–1645, **1961**.

- [123]SOLOV'EVA, N. P.; SHEINKER, Y. N.; OLEINIK, A. S.; NOVIRAKII, K. Y. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, v.11(7), p.779–782, **1975**.
- [124]PATTERSON, T. S.; BUCHANAN, C.; SUMMERS, A. J. *Journal of the Chemical Society*, p.606–608, **1941**.
- [125]LOPES, W. A.; FASCIO, M.; *Química Nova*, v.27(4), p.670–673, **2004**.
- [126]GUPTA, V. K.; BHAT, A. N. *Zeitschrift für Naturforschung*, v. 32b, p.225–228, **1977**.
- [127]GUPTA, V. K.; BHAT, A. N. *Monatshefte für Chemie*, v.109(2), p.303–311, **1978**.
- [128]GUPTA, V. K.; BHAT, A. N. *Journal of Coordination Chemistry*, v.8(4), p.183–189, **1979**.
- [129]GUPTA, V. K.; BHAT, A. N. *Transition Metal Chemistry*, v.5(1), p.277–281, **1980**.
- [130]BAJKOVA, L. A.; KALINICHENKO, I. I., TITOV, N. M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v.34(2), p.407–412, **1989**.
- [131]BOUET, G. *Journal of Coordination Chemistry*, v.15(2), p.131–135, **1986**.
- [132]KUMA, H.; MOTOBE, K.; MORI, W.; YAMADA, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.53(11), p.3214–3217, **1980**.
- [133]GUERRA, W.; SILVA, H.; ALMEIDA, M. V.; FONTES, A. P. S. *Eclética Química*, v.31(1), p.39–43, **2006**.
- [134]HADZI, D.; PREMUR, L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v.23(1), p.35–44, **1967**.
- [135]MEHTA, B.H.; BALSARAF, V. M. *Asian Journal of Chemistry*, v.11(1), p.149–152, **1999**.

- [136]KATRITZKY, A. R.; LAGOWSKI, J. M. *Journal of the Chemical Society*. p.657–660, **1959**.
- [137]ALBERGHINA, G.; FISICHELLA, S.; OCCHIPINTI, S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v.36(4), p.349–357, **1980**.
- [138]RAFFAUF, R. F. *Journal of the American Chemical Society*, v.68(9), p.1765–1766, **1946**.
- [139]DURMUS, H.; SAFAK, H.; AKBAS, H. Z., AHMETLI, G. *Journal of Applied Polymer Science*, v.120(3), p.1490–1495, **2011**.
- [140]BIEDERMANN, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v.19(2), p.1853–1857, **1886**.
- [141]GHABRIAL, S. S.; THOMSEN, I.; TORSELL, K. B. G.; AASEN, A. J. FISCHER, G. W. *Acta Chemica Scandinavica*, v.41b, p.426–434, **1987**.
- [142]BANNA, N. R.; KURKJIAN, R. *Brain Research*, v.87,(1), p.114–117, **1975**.
- [143]LANGA, F. ; CRUZ, P.; ESPILDORA, E.; CORTÉS, A. G.; HOZ, A.; ARZA, V. L. *The Journal of Organic Chemistry*, v.65(25), p.8675–8684, **2000**.
- [144]HARTLEY, F. R.; WAGNER, J. L.; *Journal of Organometallic Chemistry*, v.42(2), p.477–478, **1972**.
- [145]IWAKURA, Y.; UNO, K.; SHIRAISHI, S.; HONGU, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.41(12), p.2954–2959, **1968**.
- [146]CAULLET, C.; DELBOS, B.; PASTOUR, P. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, v.265, p.591–594, **1967**.
- [147]COAKLEY, M. P.; CASEY, M. E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v.34(6), p.1937–1942, **1972**.
- [148]PERON, J. J.; SAUMAGNE, P.; LEBAS, J. M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v.26(8), p. 1651–1666, **1970**.

- [149]SINGH, H. B.; SINGH, D.; NEGI, R. K.; GUPTA, V. K. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v.43(8), p.1915–1917, **1981**.
- [150]GUPTA, V. K. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 457(1), p.229–234, **1979**.
- [151]NORMAN, J. J. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 40(10), p.2023–2029, **1962**.
- [152]SUGIMOTO, Y.; NISHIMURA, S.; IMOTO, E. *Bulletin of University of Osaka Prefecture*, v.8(2), p.93–101, **1960**.
- [153]ALBERGHINA, G.; ARCORIA, A.; FISHICHELLA, S.; SCARLATA, G. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v.28(11), p.2063–2068, **1972**.
- [154]BUDIGE, G.; PUCHAKAYALA, M. R.; KONGARA, S. R.; HU, A.; VADDE, R. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, v.59(2), p.166–171, **2011**.
- [155]NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6^a ed., v. 2, Wiley, p.57-59, **2009**.
- [156]BABU, M. S. S.; KRISHNA, P. G.; REDDY, K. H.; PHILIP, G. H. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v.54(4), p.339–344, **2009**.
- [157]BOUET, G. M.; DUGUÉ, J. *Transition Metal Chemistry*, v.15(4), p.257–263, **1990**.
- [158]SEN, B.; PICKERELL, M. E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v.35(7), p.2573–2575, **1973**.
- [159]BOUET, G.; JOLIVET, J. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, v.292, p.1139–1142, **1981**.
- [160]MEHROTRA, R. C.; RAI, A. K.; SINGH, A.; BOHRA, R. *Inorganica Chimica Acta*, v.13, p.91–103, **1975**.

- [161]JOUAD, E. M.; RIOU, A.; ALLAIN, M.; KHAN, M. A.; BOUET, G. M. *Polyhedron*, v.20, p.67–74, **2001**.
- [162]SINGH, S. G.; MEHTA, B. H. *Oriental Journal of Chemistry*, v.24(3), p.995–999, **2008**.
- [163]BORGO, C. A.; LAZARIN, A. M.; DAVANZO, C. U.; GUSHIKEM, Y. *Química Nova*, v.26(6), p.943–947, **2003**.
- [164]YILMAZ, I.; KILIC, A.; YALCINKAYA, H.; *Chemical Papers*, v.62(4), p.398–403, **2008**.
- [165]BATI, H.; TAS, M.; DAVRAN, C. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v.51(5), p.728–731, **2006**.
- [166]HUSSEINY, A. F.E.; AAZAM, E. S.; SHEHARY, J. A. *Inorganic Chemistry an Indian Journal*, v.3(1), p.64–68, **2008**.
- [167]FAHEM, A. A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.88, p.10–22, **2012**.
- [168]LIU, S.; FAN, X.; YAN, X.; DU, X.; CHEN, L. *Applied Catalysis A: General*, v.400, p. 99–103, **2011**.
- [169]KUMA, H.; YAMADA, S. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, v.13(4), p.467–474, **1983**.
- [170]CREAVEN, B.S.; DUFF, B.; EGAN, D. A.; KAVANAGH, K.; ROSAIR, G.; V. THANGELLA, R.; WALSH, M. *Inorganica Chimica Acta*, v.363(14), p.4048–4058, **2010**.
- [171]KUMA, H.; MOTOBE, K.; YAMADA, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.51(4), p.1101–1103, **1978**.