

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**TATIANA TEODORO XAVIER**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE  
ANTI-LEISHMANIA DE COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) CONTENDO  
LIGANTES IMÍNICOS**

**Alfenas-MG**

**2016**

TATIANA TEODORO XAVIER

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE  
ANTI-LEISHMANIA DE COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) CONTENDO  
LIGANTES IMÍNICOS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para conclusão do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos José Marques

**Alfenas/MG**

**2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Xavier, Tatiana Teodoro

Síntese, caracterização e avaliação da atividade anti-leishmania de complexos de Paládio(II) contendo ligantes imínicos / Tatiana Teodoro Xavier. -- Alfenas/MG, 2016.

121 f.

Orientador: Eduardo Tonon de Almeida.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2016.

Bibliografia.

1. Complexos de paládio(II). 2. Base de Schiff. I. Almeida, Eduardo Tonon de. II. Título.

CDD-546

**Tatiana Teodoro Xavier**

**“Síntese, caracterização e avaliação da atividade anti-leishmania de complexos de paládio(II) contendo ligantes imínicos”**

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química-Orgânica.

Aprovado em: 31 / 10 / 2016

Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura:  \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura:  \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Roberto Santana da Silva  
Instituição: Universidade de São Paulo

Assinatura:  \_\_\_\_\_

## RESUMO

Nas últimas décadas, os complexos de metais de transição vêm sendo investigados devido as suas atividades antineoplásica e tripanossomicida. Há diversos trabalhos na literatura que buscam explorar as propriedades de complexos de paládio, entre elas podemos citar: avaliação de atividade como anti-proliferativo de células cancerosas, avaliação de atividade anti-inflamatória, avaliação de atividade bactericida e aplicações em processos catalíticos. Nosso material de estudo foram compostos de paládio(II) contendo ligantes imínicos. Os Ligantes *N,N'*-bis(3,4-dimetoxibenzaldeído)etano-1,2-diamina (3,4dm-1,2am) e *N*-(*p*-dimetilamino)benzilideno-(*p*-dimetilamino)anilina (4dm-1,4fen) são bases de Schiff já relatadas na literatura. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) e de infravermelho (IV). Os resultados de RMN sugerem a formação de complexos *N,N*-quelato ( $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{PdBrCl}(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ). As espectroscopias vibracionais e na região do ultravioleta-visível mostraram o deslocamento das bandas de absorção dos complexos indicando a coordenação do ligante, bem como a substituição regioespecífica dos cloretos. Esta técnica confirmou que os grupos azida e cianato estão coordenados preferencialmente de modo *N*-terminal. A análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis e IV do ligante nitrogenado (4dm-1,4fen) e do complexo ciclopaladado ( $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm}-1,4\text{fen})_2]$ ) mostrou a presença de sinais compatíveis com as estruturas propostas. As curvas TG/DTA mostraram que a termodecomposição dos complexos de paládio(II) ocorreram em etapas que envolvem a eliminação dos ligantes orgânicos e inorgânicos, e etapas de oxidação do paládio formando óxido de paládio e em seguida a redução de óxido de paládio em paládio(0), sendo este o constituinte da massa residual observada ao final das curvas TG, as quais possuem valores concordantes com os valores esperados. Empregou-se estes compostos em ensaios biológicos frente à *Leishmania*, onde foram realizados experimentos *in vitro* de células promastigotas *L. amazonensis* onde os compostos  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  e  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm}-1,4\text{fen})_2]$  apresentaram  $\text{IC}_{50}$  próximo ao da Anfotericina B.

Palavras-chave: Complexos de paládio(II). Base de Schiff..

## ABSTRACT

For some time, transition metal complexes, especially cisplatin, have been investigated due to their antineoplastic and trypanocidal activities. There are several studies in literature that seek to exploit the properties of palladium complexes, such as cancer cells anti-proliferative activity, anti-inflammatory activity, bactericidal activity and applications in catalytic processes. As a study material, we have palladium(II) compounds, containing iminic ligands. The *N,N'*-bis(3,4-dimethoxybenzaldehyde)ethane-1,2-diamine (3,4dm-1,2am) and *N*-(*p*-dimethylamino)benzylidene-(*p*-dimethylamino)aniline (4dm-1,4fen) ligand is a Schiff Base and has its synthesis and characterization reported in literature. The compounds were characterized by elemental and thermogravimetric analyses, as well as nuclear magnetic resonance spectroscopies  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , ultravioleta-visible and infrared (IR) spectroscopies. The results of NMR indicate the formation of *N,N*-chelated products ( $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{PdBrCl}(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ ). Regarding the vibrational spectroscopy in the ultraviolet -visible, there was the shift of the absorption bands of the complexes indicating coordination of the ligand and the substitution of groups chlorides. This technique confirmed that the azide and cyanate groups are preferably coordinated *N*-terminal. The analysis of NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis and IR spectra of ligand nitrogen (4dm-1,4fen) and complexes cyclopalladated ( $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm}-1,4\text{fen})]_2$ ) showed the presence of signs consistent with the proposed. The TG/DTA curves showed that the thermal decomposition of the palladium(II) complexes occurred in steps that involve the removal of both inorganic and organic ligand, and palladium oxidation steps forming palladium oxide followed by the reduction of palladium oxide into palladium(0), this being the constituent of the residual mass observed at the end of the TG curves, which have values consistent with the expected ones. The synthesized compounds were tested in biological assays against *Leishmania* where in vitro experiments with *L. amazonensis* promastigote cells were performed, and the compounds  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  and  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm}-1,4\text{fen})]_2$  showed  $\text{IC}_{50}$  near the Amphotericin B.

Key words: Complexes of Palladium(II). Schiff. base

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da formação do anel ciclometalado.....	17
Figura 2 –	Método de Parshall de climoetalção adaptado para iminas.....	17
Figura 3 –	Representação do Mecanismo da Formação de uma base de Schiff.....	18
Figura 4 –	Formas Amastigostas (A) Promastigota (B) .....	21
Figura 5 –	Ciclo da Leishmania.....	22
Figura 6 –	Fármacos utilizados no tratamento de leishmaniose.....	25
Figura 7 –	Esquema reacional dos compostos, C.1-C.5. ....	30
Figura 8 –	Esquema reacional dos compostos, C.6 e C.7.....	31
Figura 9 –	Curvas TG e DTA para o Ligante C.1.....	42
Figura 10 –	Curvas TG e DTA para o complexo C.2.....	43
Figura 11 –	Curvas TG e DTA para o complexo C.3.....	45
Figura 12 –	Curvas TG e DTA para o complexo C.4.....	47
Figura 13 –	Curvas TG e DTA para o complexo C.5.....	49
Figura 14 –	Curvas TG e DTA para o ligante C.6.....	51
Figura 15 –	Curvas TG e DTA para o complexo C.7.....	53
Figura 16 –	Curvas TG e DTA para PdCl <sub>2</sub> .....	56
Figura 17 –	Curvas TG e DTA para paládio(0) em ar sintético e em nitrogênio .....	57
Figura 18 –	Espectro de IV do complexo C.7 e resíduos obtidos a 500 e 1100 °C.....	58
Figura 19 -	Representações das conformações possíveis (EE, ZZ e EZ) para o ligante 3,4dm1,2am (C.1) livre e nos compostos de paládio(II). ....	59
Figura 20 –	Figura 20 – Espectro de RMN H <sup>1</sup> para ligante C.1 .....	60
Figura 21 –	Representação das conformações E/Z que o complexo C.2 pode adotar....	61
Figura 22 –	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para C.2 .....	63
Figura 23 –	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para C.3 .....	63
Figura 24 –	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para C.4.....	65
Figura 25 –	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para C.5 .....	65
Figura 26 –	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para o ligante C.1 e complexos C.2-C.5.....	66
Figura 27 –	Espectro de RMN C <sup>13</sup> /DEPT para ligante C.1 .....	69
Figura 28 –	Espectro de RMN C <sup>13</sup> /DEPT para o complexo C.2 .....	70
Figura 29 –	Espectro de RMN C <sup>13</sup> /DEPT para C.3 .....	71

Figura 30 –	Espectro de RMN $C^{13}$ para C.4 .....	71
Figura 31 –	Espectro de RMN $C^{13}$ /DEPT para C.5 .....	72
Figura 32 –	Espectros de RMN $C^{13}$ para C.1 a C.5 e DEPT para C.1 e C.2 .....	72
Figura 33 –	Isômeros cis/trans do complexo C.7.....	74
Figura 34 –	Espectro de RMN $H^1$ para C.6 .....	75
Figura 35 –	Espectro de RMN $H^1$ para C.7 .....	75
Figura 36 –	Espectro de RMN de $H^1$ para o composto C.6.....	78
Figura 37 –	Espectro de RMN de $C^{13}$ /DEPT para o composto C.7.....	80
Figura 38 –	Destaque na região 95 a 160 ppm do espectro de RMN $C^{13}$ /DEPT para o composto C.7.....	80
Figura 39 –	Espectro de IV do reagente etilediamina.....	83
Figura 40 –	Espectro de IV do reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído.....	83
Figura 41 –	Espectro de IV do ligante C.1 .....	84
Figura 42 –	Espectro de IV do Precursor P.1 .....	85
Figura 43 –	Espectro de IV do ligante C.1 e do complexo C.2 .....	86
Figura 44 –	Espectro de IV dos complexos C.2 e C.3 .....	86
Figura 45 –	Espectro de IV dos complexos C.2 e C.4.....	89
Figura 46 –	Espectro de IV dos complexos C.2 e C.5 .....	89
Figura 47 –	Espectro de IV do reagente 4-dimetilaminobenzaldeído .....	93
Figura 48 –	Espectro de IV do reagente N,N-dimetil-1,4-fenilenodiamina .....	93
Figura 49 –	Espectro de IV do ligante 4dm-1,4fen (C.6) .....	94
Figura 50 –	Espectro de IV do composto C.7.....	95
Figura 51 –	Destaque para bandas atribuídas à deformação angular H- Aril para C.6 e C.7 .....	95
Figura 52 –	Espectro de UV-vis do ligante 3,4dm-1,2am (C.1).....	97
Figura 53 –	Espectro de UV-vis do composto (C.2).....	99
Figura 54 –	Espectro de UV-vis do composto (C.3).....	99
Figura 55 –	Espectro de UV-vis do composto (C.4).....	100
Figura 56 –	Espectro de UV-vis do composto (C.5).....	100
Figura 57 –	Espectro de UV-vis do ligante C.1 e dos complexos C.2 a C.5 .....	101
Figura 58 –	Espectro de UV-vis do ligante 4dm-1,4fen (C.6).....	102
Figura 59 –	Espectro de UV-vis do composto (C.7).....	102
Figura 60 –	Espectro de UV-vis do ligante C.6 e do complexo C.7.....	103



Figura 61 –	Espectro de IV do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II).....	105
Figura 62 –	Curvas TG e DTA para o composto obtido a partir do tetracloropaladato (II).....	107
Figura 63 –	Curvas TG e DTA para reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído puro (A) e para o composto obtido a partir do tetracloropaladato(II) (B) .....	109
Figura 64 –	Espectro de IV para o composto obtido a partir do tetracloropaladato (II)	110
Figura 65 –	Proposta para as estruturas dos complexos C.2 - C.5.....	113
Figura 66 –	Proposta para as estruturas dos complexo C.7 .....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Principais solventes utilizados.....	28
Tabela 2 –	Reagentes utilizados nas sínteses .....	29
Tabela 3 –	Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos (C.3), (C.4) e (C.5).....	33
Tabela 4 –	Dados da Análise Térmica para o ligante C.1 .....	42
Tabela 5 –	Dados da Análise Térmica para o complexo C.2 .....	44
Tabela 6 –	Dados da Análise Térmica para o complexo C.3 .....	46
Tabela 7 –	Dados da Análise Térmica para o complexo C.4 .....	48
Tabela 8 –	Dados da Análise Térmica para o complexo C.5 .....	50
Tabela 9 –	Dados da Análise Térmica para o ligante C.6 .....	52
Tabela 10 –	Dados da Análise Térmica para o complexo C.7 .....	54
Tabela 11 –	Dados da Análise Térmica para o reagente PdCl <sub>2</sub> .....	55
Tabela 12 –	δ(ppm) de <sup>1</sup> H e J(Hz) para C.1 – C.5. ....	67
Tabela 13 –	Incrementos de Substituintes de C <sup>13</sup> para anéis benzênicos.....	68
Tabela 14 –	Cálculos dos efeitos causados pelos substituintes δ (ppm) de <sup>13</sup> C para anéis benzênicos comparados os δ (ppm) obtidos para C.1. ....	69
Tabela 15 –	δ(ppm) de <sup>13</sup> C para C.1, C.2, C.3, C.4 e C.5. ....	73
Tabela 16 –	δ(ppm) de <sup>1</sup> H e J(Hz) para o ligante C.6 e o complexo C.7. ....	76
Tabela 17 –	Incrementos de Substituintes de C <sup>13</sup> para anéis benzênicos.....	77
Tabela 18 –	Cálculos dos efeitos causados pelos substituintes no δ (ppm) de <sup>13</sup> C para anéis benzênicos, comparados com os δ (ppm) obtidos para C.6. ....	78
Tabela 19 –	δ(ppm) de C <sup>13</sup> /DEPT para C.6 e C.7. ....	81
Tabela 20 –	Modos de coordenação e região de bandas no IV para NNN <sup>-</sup> e NCO <sup>-</sup> . ....	88
Tabela 21 –	Atribuições das principais frequências (cm <sup>-1</sup> ) vibracionais presentes do espectro de Infravermelho para 3,4-dimetoxibenzaldeído (R.1), etilenodiamina (R.2) e para os compostos sintetizados C.1 – C.5. ....	90
Tabela 22 –	Atribuições das principais frequências (cm <sup>-1</sup> ) vibracionais presentes do espectro de Infra vermelho para ,4-dimetilaminobenzaldeído (R.1), <i>N,N</i> -(dimetil)- <i>p</i> -fenilediamina (R.2) e para os compostos sintetizados C.6 e C.7. ....	96

Tabela 23 –	Principais $\lambda_{\text{máx}}$ observados nos compostos sintetizados C.1-C.5 .....	98
Tabela 24 –	Principais $\lambda_{\text{máx}}$ observados nos compostos C.6 e C.7.....	103
Tabela 25 –	Perda de Massa e intervalos de temperatura observados nas curvas TG/DTA do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II).....	108
Tabela 26 –	Perda de Massa e intervalos de temperatura observados nas curvas TG/DTA do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II), após lavar com etanol. ....	108
Tabela 27 –	Compostos que apresentaram atividade anti-promastigota. ....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C.1 ou 3,4dm-1,2am -	<i>N,N'</i> -bis(3,4dimetoxibenzaldeído)etano-1,2-diamina
C.2 -	[PdCl <sub>2</sub> (3,4dm-1,2am)]
C.3 -	[PdBrCl(3,4dm-1,2am)]
C.4 -	[Pd(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3,4dm-1,2am)]
C.5 -	[Pd(NCO) <sub>2</sub> (3,4dm-1,2am)]
C.6 ou 4dm-1,4fen -	<i>N</i> -( <i>p</i> -dimetilamino)benzilideno-( <i>p</i> -dimetilamino)anilina
C.7 -	[Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)] <sub>2</sub>
CDCl <sub>3</sub> -	Clorofórmio deuterado
CHNS-O -	Analisor elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio.
ΔT (°C) -	Variação de temperatura em °C
Δm (%) -	Variação de massa em porcentagem
DEPT -	Distortionless enhancement by polarization transfer
DMSO-d <sub>6</sub> -	Dimetilsufóxido deuterado
DTA -	Análise Térmica Diferencial
EDTA -	Ácido etilenodiamino tetra-acético
End. -	Endotérmico
Exo. -	Exotérmico
IC <sub>50</sub> -	Índice de citotoxicidade – Concentração em porcentagem capaz de matar 50% da população celular num meio biológico
IV -	Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho
<i>L. (L.) amazonenses</i> -	<i>Leishmania leishmania amazonensis</i>
LIT -	Liver Infusion Triptose (meio de cultura)
MeCN -	Acetonitrila

MeOH -	Metanol
NEt <sub>3</sub> -	Trietilamina
P.1 -	Composto precursor [PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]
P.2 -	Composto precursor Li <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]
RMN -	Ressonância Magnética Nuclear
TG -	Análise Termogravimétrica
UV-vis -	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível
$\lambda_{\text{máx}}$ -	Comprimento de Onda máximo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1	PALÁDIO(II).....	16
1.2	COMPOSTOS CICLOMETALADOS .....	16
1.3	LIGANTES: BASES DE SCHIFF.....	18
1.4	OS LIGANTES IMÍNICOS <i>N,N'</i> -bis(3,4-DIMETOXIBENZALDEÍDO)ETANO-1,2DIAMINA E <i>N</i> -( <i>p</i> -DIMETILAMINO)BENZILIDENO-( <i>p</i> -DIMETILAMINO)ANILINA.....	19
1.5	LIGANTES: HALETOS E PSEUDOHALETOS .....	19
1.6	LEISHMANIOSE .....	20
1.7	MEDICAMENTOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE LEISHMANIOSE .....	23
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
4.1	PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES .....	28
4.2	SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	29
4.2.1	Síntese do Ligante 3,4dm-1,2am (C.1).....	32
4.2.2	Síntese do Composto Precursor [PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] (P.1) .....	32
4.2.3	Síntese do Composto [PdCl <sub>2</sub> (3,4dm-1,2am)] (C.2) .....	32
4.2.4	Síntese dos Compostos [PdX <sub>1</sub> X <sub>2</sub> (3,4dm-1,2am)], para X <sub>1</sub> = Br e X <sub>2</sub> = Cl (C.3), X <sub>1</sub> = X <sub>2</sub> = N <sub>3</sub> (C.4) e X <sub>1</sub> = X <sub>2</sub> = NCO (C.5) .....	33
4.2.5	Síntese do Ligante 4dm-1,4fen (C.6).....	34
4.2.6	Síntese do Composto [Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)] <sub>2</sub> (C.7).....	34
4.3	CARACTERIZAÇÃO .....	35
4.3.1	Ponto de fusão ou decomposição.....	35
4.3.2	Análise elementar .....	35
4.3.3	Análise Térmica.....	36
4.3.4	Espectroscopia de absorção na região infravermelho.....	36
4.3.5	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.....	36
4.3.6	Espectrometria de ressonância magnética nuclear .....	36

4.4	AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE ANTI-PROMOSTIGOTA .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
5.1	COMPOSTOS OBTIDOS .....	38
<b>5.1.1</b>	<b>Ligante 3,4dm-1,2am (C.1).....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Composto [PdCl<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.2) .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Composto [PdClBr(3,4dm-1,2am)] (C.3) .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Composto [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.4) .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Composto [Pd(NCO)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.5).....</b>	<b>39</b>
<b>5.1.6</b>	<b>Ligante 4dm-1,4fen (C.6).....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.7</b>	<b>Composto [Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)]<sub>2</sub> (C.7) .....</b>	<b>40</b>
5.2	CARACTERIZAÇÃO .....	41
<b>5.2.1</b>	<b>Análise Térmica.....</b>	<b>41</b>
5.2.1.1	Análise térmica do ligante C.1 .....	41
5.2.1.2	Análise térmica do complexo C.2 .....	43
5.2.1.3	Análise térmica do complexo C.3 .....	45
5.2.1.4	Análise térmica do complexo C.4 .....	47
5.2.1.5	Análise térmica do complexo C.5 .....	49
5.2.1.6	Análise térmica do ligante C.6 .....	51
5.2.1.7	Análise térmica do complexo C.7 .....	52
5.2.1.8	Considerações .....	54
<b>5.2.2</b>	<b>Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear.....</b>	<b>58</b>
5.2.2.1	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para o ligante C.1 .....	58
5.2.2.2	Espectros de RMN de <sup>1</sup> H para os complexos C.2- C.5.....	60
5.2.2.3	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para o ligante C.1 .....	67
5.2.2.4	Espectros de RMN de <sup>13</sup> C para os complexos C.2 – C.5 .....	69
5.2.2.5	Espectros de RMN de <sup>1</sup> H para o ligante C.6 e para o complexo C.7.....	73
5.2.2.6	Espectros de RMN de C <sup>13</sup> para o ligante C.6 e para o complexo C.7.....	76
<b>5.2.3</b>	<b>Espectrometria na região do Infravermelho .....</b>	<b>82</b>
5.2.3.1	Espectro de Infravermelho do ligante C.1.....	82
5.2.3.2	Espectros de Infravermelho dos complexos C.2 – C.5 .....	84
5.2.3.3	Espectro de Infravermelho do ligante C.6.....	92
5.2.3.4	Espectro de Infravermelho do complexo C.7.....	94
<b>5.2.4</b>	<b>Espectrometria na região do Ultravioleta e visível .....</b>	<b>97</b>

5.2.4.1	Espectro de Ultravioleta-Vis do ligante C.1 e dos complexos C.2-C.5 .....	97
5.2.4.2	Espectros de Ultravioleta-Vis para o ligante C.6 e para o complexo C.7.....	101
5.3	CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA OBTENÇÃO DO COMPOSTO C.2 ....	104
5.4	AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE ANTI-PROMOSTIGOTA .....	111
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>112</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>115</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, os complexos de metais de transição são investigados acerca de suas atividades antineoplásica e tripanossomicida, especialmente a cisplatina (FARRELL, 1984). Porém alguns dos primeiros agentes farmacológicos descobertos que atuam como quimioterapêuticos, por exemplo, cisplatina, carboplatina e oxiplatina são medicamentos que causam efeitos colaterais severos diminuindo a qualidade de vida dos pacientes, além de se tornarem ineficientes devido ao desenvolvimento de resistência (MATESANZ; LEITAO; SOUZA, 2013; NOVOHRADSKY, et al., 2014).

Diante dos efeitos colaterais e eficiência ameaçada por desenvolvimentos de resistências desses fármacos, estudos de novos fármacos com atividade antineoplásica e anti-parasitas menos agressivos e mais eficientes foram desenvolvidos buscando mudanças estruturais dos compostos formados por platina e também por compostos constituídos com outros metais, como por exemplo, cobre, cobalto e paládio (ALMEIDA, et al., 2014; NAVARRO, 2009). Em outros trabalhos foram relatadas a síntese de compostos de coordenação dos metais estanho e prata complementados com estudos de avaliação de atividade leishmanicida, onde se obteve resultados comparáveis com a atividade do fármaco Anfotericina B (SHUJAH, et al., 2013; SEGURA; et al., 2014).

O material de estudo deste trabalho é o paládio(II) coordenado a ligantes orgânicos com a finalidade de tornar a ação deste íon metálico mais específica, pois a cinética de reação de troca de ligantes em complexos de paládio(II) é diferente em relação aos seus análogos de platina(II). A hidrólise de complexos de paládio(II) ocorre  $10^5$  vezes mais rápida que os análogos de platina(II), o que compromete a ação desse metal, pois ele reage antes de alcançar o alvo farmacológico (CAIRES, et al., 1999; CUTILLAS, et al., 2013). Portanto para superar sua alta labilidade é importante a busca de ligantes que otimizem a atuação de complexos de paládio(II), visando a obtenção de compostos de menor labilidade, possíveis candidatos a futuros fármacos no combate a leishmaniose e que apresentem seus efeitos colaterais minimizados em relação aos já existentes.

## 1.1 PALÁDIO(II)

O paládio pertence ao grupo do Níquel na tabela periódica e sua configuração eletrônica é  $[\text{Kr}] 4s^2 4d^{10} 5s^0$ . Seus elétrons de valência estão no orbital 4d deixando o orbital 5s vazio, característica que o distingue dos outros membros do grupo ( $\text{Ni } 3d^8 4s^2$ ;  $\text{Pt } 5d^9 6s^1$ ,  $\text{Ds } 6d^9 7s^1$  ou  $6d^8 7s^2$ ). O paládio também é membro do grupo da platina. O grupo da platina se refere aos metais, Ru, Os, Rh, Ir, Pd e Pt que constituem minérios de sulfetos e de arsenetos (SALDAN, et al., 2015).

Complexos de paládio em sua maioria são formados com paládio(II) que possui configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 4d^8$ . Estes complexos formados com íons tetracoordenados e com esta configuração geralmente possui geometria quadrado plana.

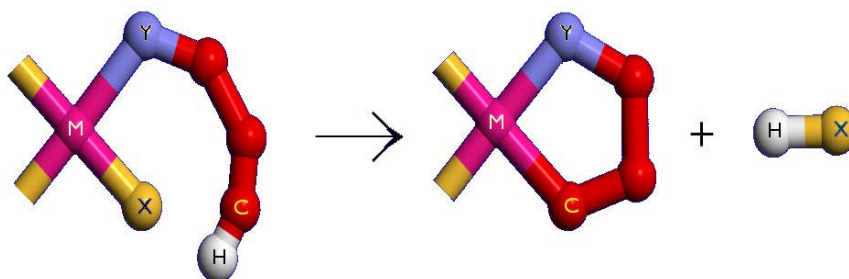
Há diversos trabalhos na literatura que buscam explorar as propriedades de complexos de paládio, entre elas podemos citar: avaliação de atividade como anti-proliferativo de células cancerosas conforme Miklášová, et al., (2014), avaliação de atividade anti-inflamatória de acordo com Hosny, Sherif, (2015), avaliação de atividade bactericida segundo Al-Hamdani, Zoubi, (2015), aplicações em processos catalíticos de acom com Ahlquist, Fabrizi, et al., (2005), e nanotecnologia (SALDAN, et al., 2015).

## 1.2 COMPOSTOS CICLOMETALADOS

Complexos ciclometalados são compostos organometálicos que possuem em suas estruturas anéis constituídos de uma ligação de coordenação entre um metal de transição (M) e um átomo doador de elétrons (Y) que seja do grupo 15 (N, P, As) ou do grupo 16 (O, S, Se) da tabela periódica, e uma ligação metal-carbono formada pela quebra da ligação carbono-hidrogênio, eliminando HX (sendo X um haleto) como representado na Figura 1. De acordo com o mecanismo proposto por Parshall, a formação de ciclometalados a partir de sais de paládio(II) e *N*-doadores, benzilaminas ou azometinas, ocorre preferencialmente por uma

reação de orto-substituição formando anéis de cinco membros. A eliminação de cloreto de hidrogênio é acelerada com a adição de receptores de prótons, por exemplo, a trietilamina resultando em produtos orto-metaldos diméricos, conforme ilustrado na Figura 2 (CAIRES; MAURO, 1999; PARSHALL, 1970).

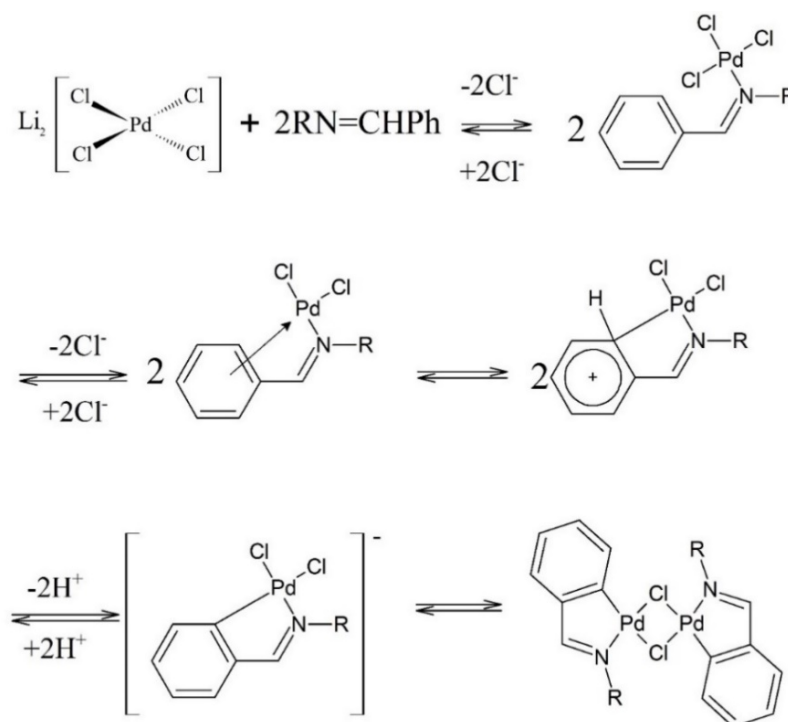
Figura 1- Representação esquemática da formação do anel ciclometalado



Fonte: Almeida (2003, p. 26).

Notas: M = metal de transição, X = halogênio ou grupo alquil Y = elemento pertencente aos grupos 15 (N, P, As) ou 16 (O, S, Se).

Figura 2 - Método de Parshall de climoetalção adaptado para iminas



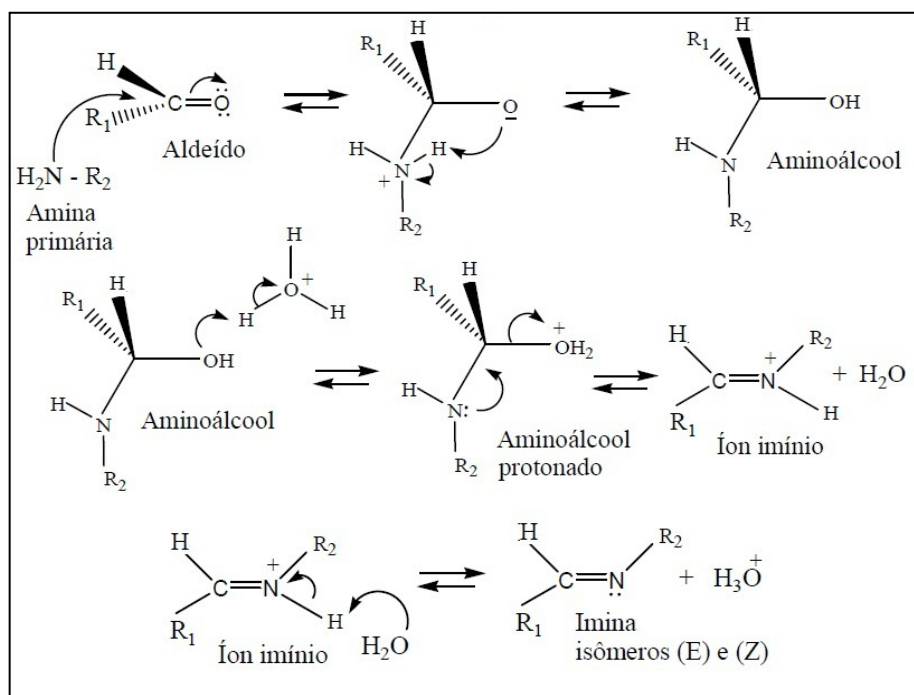
Fonte: (SARTO, 2014).

### 1.3 LIGANTES: BASE DE SCHIFF

As bases de Schiff são importantes ligantes com ampla aplicação no estudo de novos fármacos. De acordo com Hugo Schiff a condensação entre um aldeído e uma amina primária resulta na formação de uma base de Schiff. A Figura 3 mostra uma representação do mecanismo de formação desse tipo de composto orgânico. Esses ligantes possuem grande potencial por poderem se coordenarem com vários metais proporcionando estabilidade e controle da atividade dos complexos formados (COZZI, 2004).

Frequentemente têm-se utilizado bases de Schiff como ligantes promissores em Química Inorgânica Medicinal devido ao seu potencial coordenante e apresentando atividades consideráveis como agentes antitumorais, antifúngica e antibacteriana (ABOU-HUSSEIN; LINERT, 2012). Além disso as bases de Schiff têm despertado grande interesse na Química de Coordenação, pois há relatos de que a formação de compostos de coordenação com a maioria dos metais de transição influencia em suas atividades bactericidas (YADAV, et al., 2014).

Figura 3 - Representação do Mecanismo da Formação de uma base de Schiff



Fonte: (SARTO, 2014).

Outras características que tornam esses ligantes peculiares para a formação de complexos, são sua capacidade de ligar reversivelmente com o oxigênio e suas propriedades catalíticas o que aumenta suas aplicabilidades (RAMADAN; ABU AL-NASR; NOURELDEEN, 2014). Também em ambientes ácidos são utilizados em ligas metálicas inibindo a corrosão do material (ALI, 2014).

#### 1.4 OS LIGANTES IMÍNICOS *N,N'*-BIS(3,4-DIMETOXIBENZALDEÍDO)ETANO-1,2-DIAMINA E *N*-(*P*-DIMETILAMINO)BENZILIDENO-(*P*-DIMETILAMINO)ANILINA

O ligante *N,N'*-bis(3,4-dimetoxibenzaldeído)etano-1,2-diamina é uma base de Schiff ou imina e possui sua síntese, caracterização e determinação estrutural relatados na literatura há vários anos. Dados cristalográficos mostram uma estrutura cristalina, *Monoclínica*, pertencente ao grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c* (LAYE, 2007; LI; ZHU, et al., 2006). Alguns complexos de metais de transição foram sintetizados e caracterizados utilizando este ligante, um exemplo é o complexo diiodo-*N,N'*-bis(3,4-dimetoxibenzaldeído)etano-1,2-aminomercúrio(II). O ligante possui conformação EE neste complexo, e tanto o complexo como o ligante possuem estrutura cristalina, *Monoclínica*, *P2<sub>1</sub>/c*. (KHALAJIA; GRIVAN, et al., 2013). Outros exemplos são compostos de coordenação de cobre(II), zinco(II) e prata(I) (AKERDI, et al., 2011; KHALAJI, et al., 2010; LAYE, 2007).

Já para o ligante *N*-(*p*-dimetilamino)benzilideno-(*p*-dimetilamino)anilina (4dm-1,4fen) ainda não possui trabalhos publicados de determinação estrutural, entretanto há trabalhos descrevendo sua síntese e caracterização espectroscópica (MARGERUM; SOUSA, 1965; NEUVONEN; NEUVONEN; FÜLÖP, 2006).

#### 1.5 LIGANTES: HALETOS E PSEUDOHALETOS

O termo Pseudohaletos é usado para denominar íons que possuem algumas propriedades físicas e químicas similares às dos haletos, por exemplo,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ , e  $\text{CN}^-$ . Destacam-se as seguintes propriedades: são geralmente voláteis quando estão no estado livre; reagem entre si formando compostos como os compostos  $\text{FN}_3$  e  $\text{I}_2\text{Br}_2\text{Cl}^-$ ; ligam-se a radicais orgânicos (alquilas) formando compostos covalentes,  $\text{RX}$  e uma de suas propriedades mais importante é a capacidade de formarem complexos estáveis com muitos metais de transição, podendo coordenar-se ao íon metálico de diferentes modos (SANTOS; NEVES, 1984).

Ralph Pearson usa a polarizabilidade das espécies para classificá-las como ácidos e bases duros, aos que possuem baixa polarizabilidade, e ácidos e bases moles aos que possuem alta polarizabilidade. E a interação entre ácidos moles e bases moles são mais efetivas, da mesma forma que ácidos duros com bases duras (VASCONCELLOS, 2014).

O íon paládio(II), de acordo com a teoria de Person, é um ácido mole e com isso, espera-se melhor interação com bases moles. Dentre os haletos e pseudohaletos que se enquadram nessa classificação podemos citar:  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  e  $\text{CN}^-$ , em comparação aos haletos e pseudohaletos relativamente com maciez intermediária,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ . Já os haletos  $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$ , são considerados como base duras e são facilmente substituídos por haletos/pseudohaletos mais macios (MIESSLER; FISCHER; DONALD, 2014).

## 1.6 LEISHMANIOSE

A leishmaniose é causada por protozoários, parasitos do gênero *Leishmania*. Já se conhece mais de 20 espécies desse gênero, que pertencem a ordem *Kinetoplastida*. A transmissão mais comum ocorre através de insetos vetores, os flebotomíneos, este por sua vez possui 30 espécies que podem agir como vetores dessa enfermidade inclusas nos gêneros *Phlebotomus* (Gênero do Velho Mundo) e o gênero *Lutzomyia* (Gênero do Novo Mundo).

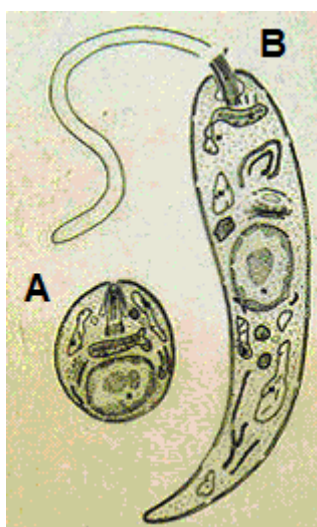
A *Leishmania* possui duas formas durante seu ciclo evolutivo, a Figura 4 ilustra estas formas. A forma amastigotas (A), que não possui flagelos livres e são encontradas no interior

das células nos hospedeiros vertebrados. E as promastigotas (B) que possuem flagelos livres e são encontradas no sistema digestivo dos hospedeiros invertebrados (SILVA-LÓPEZ, 2010).

Surtos de leishmaniose são mais comuns em países subdesenvolvidos como Afeganistão, Paquistão, Síria, Arábia Saudita, Argélia, Irã, Peru, Índia, Bangladesh, Nepal, Sudão e Brasil, onde o clima é favorável à proliferação de vetores invertebrados (flebotomíneos). A leishmaniose é uma doença negligenciada pelas indústrias farmacêuticas, devido ao fato da mesma atingir populações pobres, e como o desenvolvimento de novos fármacos leva em conta a obtenção de lucros, novos estudos não são desenvolvidos pelo setor industrial (MURRAY; BERMAN, et al., 2005; DESJEUX, 2004).

Há estimativas de grande proliferação de doenças como leishmaniose devido ao processo de urbanização global, temos a migração de algumas doenças antes encontradas isoladas. Acredita-se que mesmos em pequenas porcentagens a doença chegará a atingir países mais desenvolvidos e deixar de ser um problema apenas de países subdesenvolvidos (ALIROL; GETAZ, et al., 2011; TAHGHIGHI, 2014).

Figura 4 – Formas Amastigostas (A) Promastigota (B)

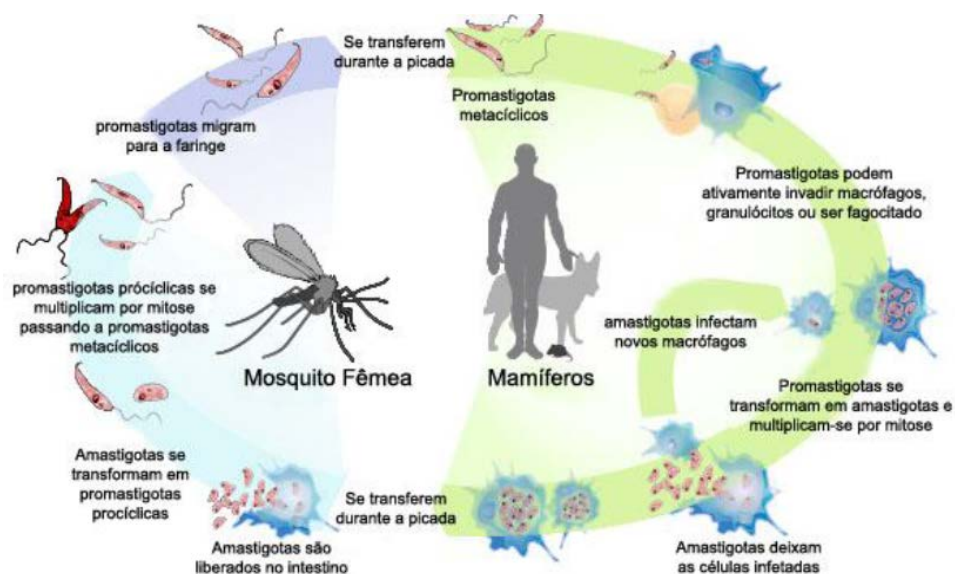


Fonte: (PEREIRA; SACRAMENTO; MARQUES, 2011).

Pode-se descrever o ciclo evolutivo da leishmaniose iniciando com a infecção dos vertebrados isto ocorre quando a fêmea do vetor inocula formas promastigotas metacíclicas infectantes através do repasto sanguíneo. Em seguida os fagossomos, os lisossomos e o parasito na forma amastigota sofrem fusão no macrófago e ocorre a multiplicação dessas formas. Nesse ponto a célula se rompe devido as sucessivas multiplicações, assim as amastigotas são liberadas e serão fagocitadas por outros macrófagos. Desse modo quando outro inseto fêmea flebotomíneo se alimenta do sangue de um vertebrado infectado, este também é infectado pelas formas amastigotas que acompanham o sangue. Já no interior e após serem digeridas as amastigotas passam para forma promastigotas e podem ser encontradas aderidas na parede do intestino em processo de multiplicação. As fêmeas do invertebrado também possuem formas promastigotas metacíclicas no aparelho bucal, formas infecciosas para os vertebrados (NEVES, 1988; ROBERTS, 2006). A Figura 5, demonstra o ciclo da Leishmania.

A leishmaniose possui três diferentes formas clínicas, sendo elas cutânea, muco-cutânea e visceral conforme WHORD HEALTH ORGANIZATION (WHO). A *Leishmania amazonensis*, a qual será foco de nosso estudo, é uma das espécies endêmicas no Brasil sendo transmitida principalmente na região amazônica. A *L. amazonensis* tem sido associada a lesões cutâneas, lesões cutâneas difusas e lesões na mucosa (LIMA, et al., 2009).

Figura 5 - Ciclo da Leishmania



Fonte: (BOZZA, 2014).



## 1.7 MEDICAMENTOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE LEISHMANIOSE

No início do século XX o tratamento para leishmaniose cutâneo-mucosa era realizado com tártaro emético constituído de antimônio(III). Mais tarde, devido aos efeitos colaterais este foi substituído por fármacos que contém o antimônio(V), por exemplo, o estibogluconato de sódio (Pentostan) e o antimoniato de meglumina (Glucantine), este último é utilizado no Brasil como primeira opção de tratamento. Uma hipótese acerca do modo de ação dos medicamentos de antimônio(V), atribui a atividade biológica ao antimônio(III) formado por meio da redução de antimônio(V) pelo grupo sulfidril da biomolécula glutatona. Outra hipótese refere-se a formação de um complexo de antimônio(V) e ribonucleosídeos com atividade sob os parasitos (DEMICHELI; FRÉZARD, 2005; SILVA-LÓPEZ, 2010).

Fármacos antimoniais podem causar efeitos colaterais como: mialgia, artralgia, aumento sérico das enzimas hepáticas, pancreatite, disfunção gastrintestinal, dores musculares difusas, enrijecimento das articulações, arritmias, pancitopenia, insuficiência renal reversível e cardiotoxicidade (SILVA-LÓPEZ, 2010).

Já o anfotericina B é o medicamento de segunda opção, no Brasil, para o tratamento de leishmaniose, e também é utilizado para infecções por fungos. O mecanismo de ação proposto para anfotericina B relaciona-se com sua afinidade por compostos importantes da membrana celular dos parasitos, ocasionando mudanças na permeabilidade da membrana provocando escape de íons que leva à morte do parasito (RATH, et al., 2003; ROBERTS, C. et al., 2003). Sua toxicidade é alta e pode levar a quadros de hipotensão durante a infusão do medicamento, calafrios, febre aguda, hipocalcemia, hipomagnesemia, nefrotoxicidade devido a doses cumulativas durante o tratamento (KHAW; PANOSIAN, 1995).

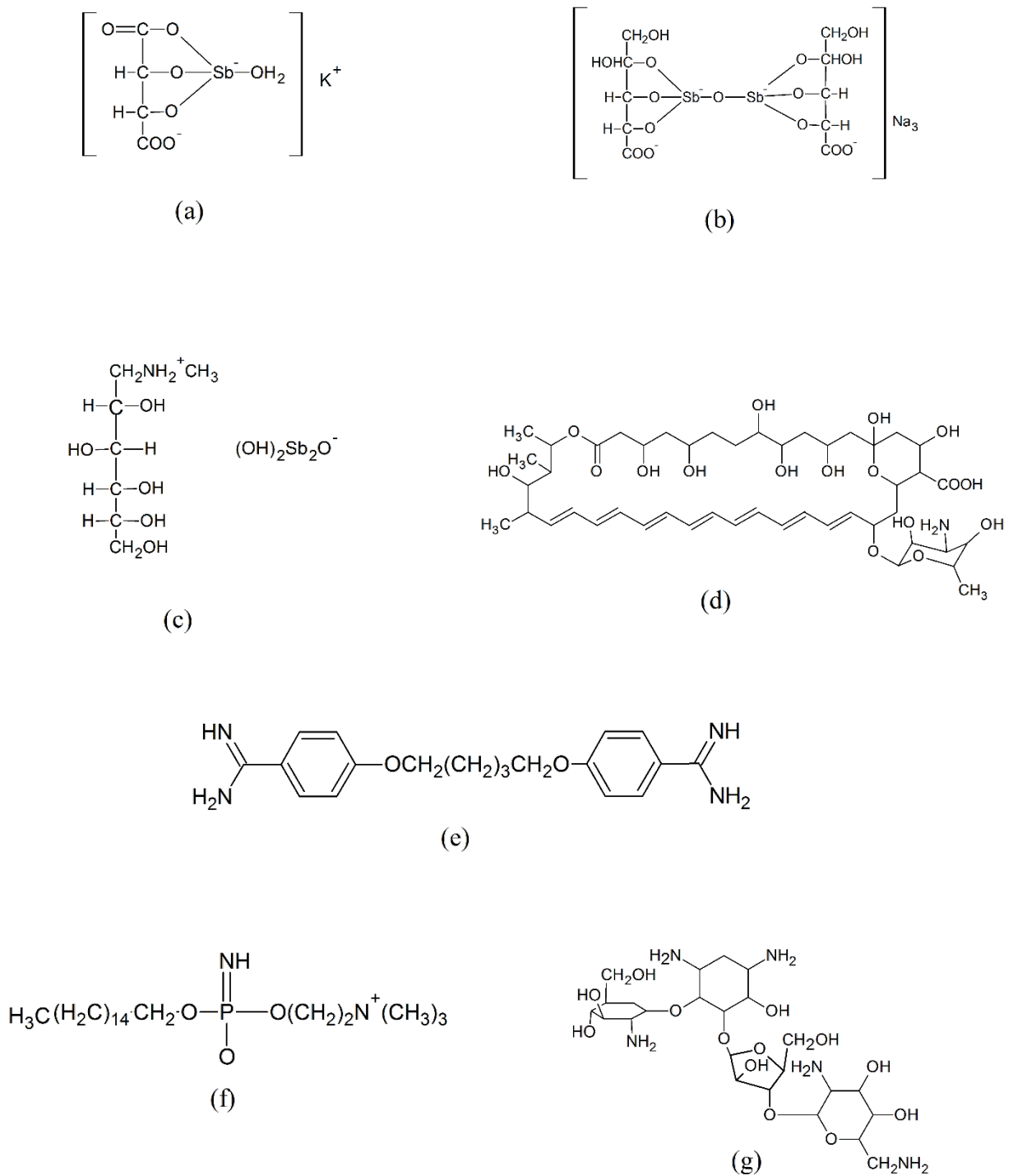
O fármaco pentamidina é uma diamina aromática e é utilizada em pacientes que apresentam hipersensibilidades ao antimônio. Seu uso pode acarretar em hipoglicemia, hipotensão, alterações cardiológicas, nefrotoxicidade, e casos de morte súbita já foram descritas (SILVA-LÓPEZ, 2010). O mecanismo de ação da pentamidina ainda é desconhecido, mas sua atuação pode ser interferindo na replicação ou transcrição de DNA de mitocôndrias e cinotoplasto agindo como intercalante (PEREIRA; SACRAMENTO; MARQUES, 2011).

Aplicado em casos de leishmaniose visceral o miltefosine é um fármaco desenvolvido inicialmente como anticancerígeno mas mostrou ser eficiente nos testes biológicos para algumas espécies de *Leishmania* (CROFT; SUNDAR; FAIRL, 2006). O miltefosine foi usado principalmente na Índia (SUNDAR, et al., 2012). A atividade biológica do miltefosine deve-se a mudanças na composição da membrana, com redução do conteúdo de fosfatidilcolina e ergosterol (RAKOTOMANGA, et al., 2007).

Outro fármaco testado na Índia para leishmaniose visceral é o paromomicina, um antibiótico aminoglicosídeo, os testes clínicos na forma injetável não mostraram bons resultados obtendo altas taxas de mortalidade (RATH, et al., 2003). Ainda não foi determinado como é seu mecanismo de ação, mas sugestões apontam para alterações na cascata mitocondrial, pela inibição no fornecimento de substratos para o metabolismo da mitocôndria (PEREIRA; SACRAMENTO; MARQUES, 2011).

Na Figura 6 temos as formas estruturais dos fármacos para leishmaniose citados são eles: tártaro emético, pentostan, glucantine, anfotericina B, pentamidina, miltefosine e paromomicina.

Figura 6 - Fármacos utilizados no tratamento de leishmaniose



Legenda: a) Tártaro emético  
 b) Pentostan  
 c) Glucantime  
 d) Anfoterica B

e) Pentamidina  
 f) Miltefosine  
 g) Paromicina

Fonte: do autor.

## 2 JUSTIFICATIVA

A toxicidade e a resistência dos medicamentos já existentes é preocupante, por exemplo, a miltefosine atuante na expressão visceral da Leishmaniose é uma das formulações causadoras de grande preocupação quanto ao surgimento de resistência (BARBOSA, et al., 2014; TAHHIGHI, 2014). A paromomicina e a pentamidina são outros exemplo de fármacos que vem sendo aplicado contra a leishmaniose visceral, mas com ação preocupante devido às possibilidades de desenvolvimento de resistência a estes fármacos (MALTEZOU, 2010). O alto risco de surgimento de resistência a miltefosine e a paromomicina, provém do longo tempo de duração do tratamento. São necessários 28 e 21 dias respectivamente para a realização do tratamento (MALTEZOU, 2010).

Há também estimativas de que 350 milhões de pessoas correrão o risco de serem infectadas (TAHHIGHI, 2014). Esta doença é endêmica em 88 países, e bastante negligencias pela indústria farmacêutica (LIMA, et al., 2009). Neste contexto os complexos de paládio(II), tem-se mostrado com grande potencial medicinal, e com baixa toxicidade o que corrobora para o desenvolvimento de novos estudos com diferentes complexos desse metal com a finalidade de obter candidatos a fármacos mais eficientes que apresentem redução nos efeitos colaterais e aumento em sua eficiência, além de apresentarem baixo desenvolvimento de resistência.

### 3 OBJETIVOS

Síntese e caracterização dos compostos de coordenação de paládio(II) utilizando bases de Schiff como ligantes. Investigar atividade biológica anti-leishmania dos compostos obtidos.

Os objetivos específicos são:

- a) Síntese e caracterização espectroscópica do ligante orgânico nitrogenado *N,N'*-bis(3,4-dimetoxibenzaldeído)etano-1,2- diamina, (3,4dm-1,2am);
- b) Síntese e caracterização espectroscópica do complexo de paládio(II) formados a partir do precursor  $[PdCl_2(CNCH_3)_2]$  e do ligante imínico 3,4dm-1,2am;
- c) Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de paládio(II) regiosubstituídos através da troca de cloreto ( $Cl^-$ ) pelo haleto brometo ( $Br^-$ ) e por pseudohaletos: cianato ( $NCO^-$ ) e azida ( $N_3^-$ );
- d) Síntese e caracterização espectroscópica do ligante *N*-(*p*-dimetilamino)benzilideno-(*p*-dimetilamino)anilina (4dm-1,4fen), capaz de ciclometalar-se ao paládio(II);
- e) Síntese e caracterização espectroscópica do complexo de paládio(II) formados a partir do precursor  $Li_2[PdCl_4]$  e do ligante imínico 4dm-1,4fen;
- f) Avaliar a atividade anti-Leishmania dos ligante e dos novos complexos de paládio(II) obtidos.

## 4 METODOLOGIA

Nesta seção são apresentados os reagentes utilizados bem como os métodos experimentais e os equipamentos instrumentais.

### 4.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES

Em todas as sínteses realizadas foram utilizados reagentes P.A. Os principais solventes e reagentes utilizados estão listados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Nas sínteses dos compostos C.2 - C.5, o solvente diclorometano foi tratado previamente com sulfato de magnésio, tais sínteses foram realizadas sob atmosfera controlada. A atmosfera inerte e anidra foi obtida pela passagem de um fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS - R - 3 - 11 (Fluka Chemika, mantido a 60 °C para aumentar a eficiência do catalisador). Estes procedimentos foram necessários para secar o gás comercial.

Tabela 1 - Principais solventes utilizados

Solvente	Fórmula Molecular	Procedência
Acetona	$C_3H_6O$	Cromoline
Acetonitrila	$CH_3CN$	Isofar
Clorofórmio	$CHCl_3$	Cromoline
Diclorometano	$CH_2Cl_2$	Isofar
Dimetilsulfóxido (DMSO)	$C_2H_6SO$	Ecibra
Etanol	$C_2H_5OH$	Ecibra
Éter Etílico	$C_4H_{10}O$	Ecibra
Metanol	$CH_3OH$	Impex
Tetrahidrofurano (THF)	$C_4H_8O$	Synth

Fonte: do autor.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nas sínteses

Reagentes	Fórmula Molecular	Procedência
3,4-dimetoxibenzaldeído	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich
4-dimetilaminobenzaldeído	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO	Vetec
Azida de Sódio	NaN <sub>3</sub>	Riedel
Brometo de Potássio	KBr	Vetec
Cianato de potássio	KCNO	Carlo Erba
Cloreto de Lítio	LiCl	Synth
Cloreto de Paládio (II)	PdCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
Dihidrocloridrato de <i>N,N</i> -dimetil-1,4-fenilenodiamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ·2HCl	Carlo Erba
Etilenodiamina	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Impex
Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Sigma
Hidróxido de Potássio	KOH	Vetec
Trietilamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	Vetec

Fonte: do autor.

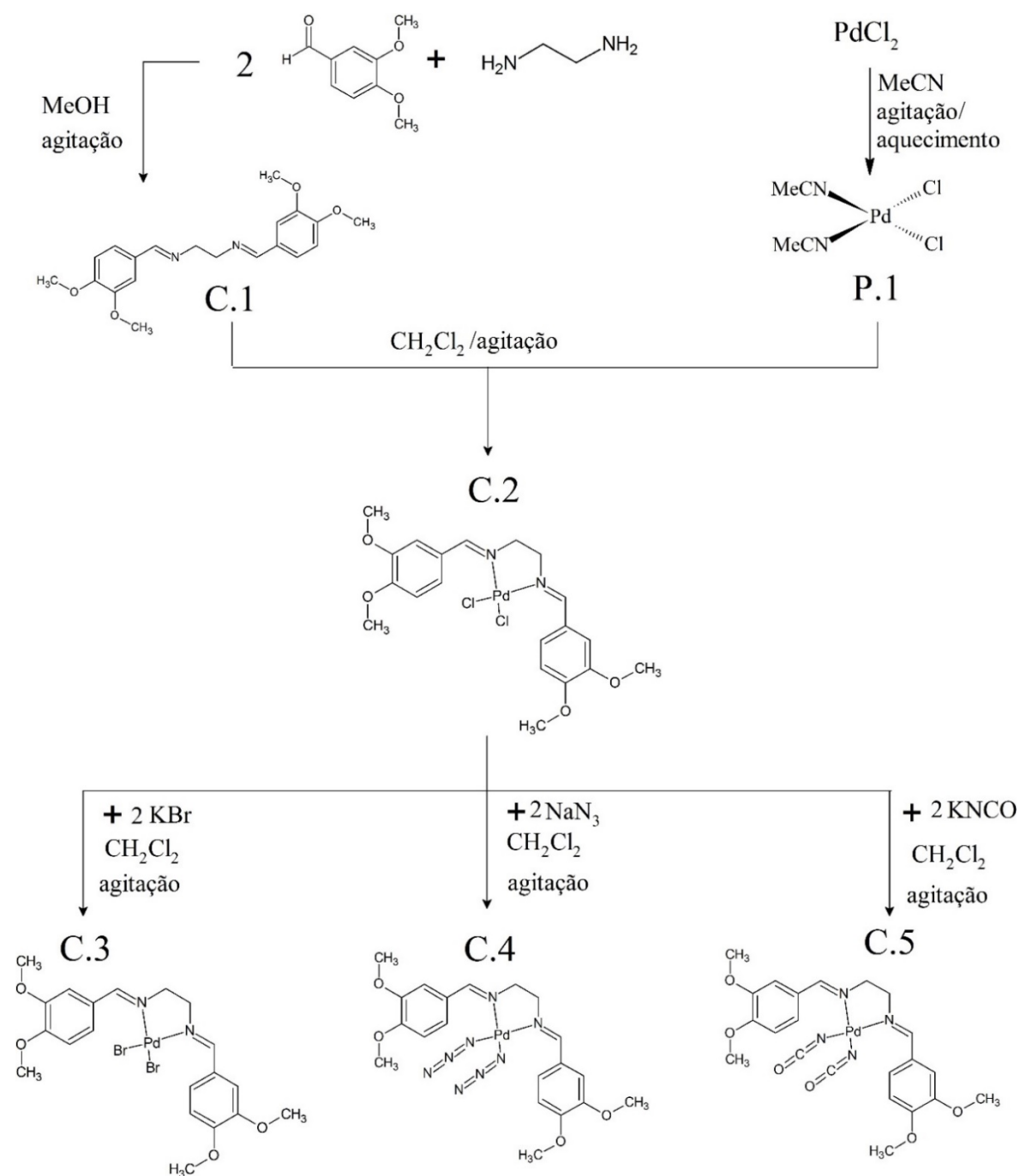
#### 4.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Os ligantes C.1 e C.6 foram sintetizadas através de reações de condensação. No caso de C.1 por meio de uma relação estequiométrica de (1:2) de etilenodiamina e 3,4 dimetoxibenzaldeído, e para C.6 usando uma relação (1:1) de dihidrocloridrato de *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina e 4-dimetilaminobenzaldeído.

Os precursores [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (P.1) e Li<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (P.2) foram obtidos a partir do cloreto de paládio (PdCl<sub>2</sub>), dissolvendo este sal aos poucos em acetonitrila quente para formação de P.1, e P.2 foi sintetizado pelo método de litição. Este método consiste na reação de cloreto de paládio(II) e cloreto de lítio na proporção de (1:2) (PdCl<sub>2</sub>/LiCl) e tendo o metanol como solvente. As condições necessárias para que ocorra a reação são agitação e aquecimento (50°C). O cloreto de paládio(II) é insolúvel em metanol mesmo sob aquecimento, mas com adição de cloreto de lítio forma-se tetracloropaladato(II) que é solúvel em metanol aquecido. Desse modo é possível separar o precursor P.2 por filtração (SARTO, 2014).

Ao reagir o precursor P.1 com o ligante C.1 formou-se o composto de coordenação C.2. Os compostos C.3, C.4 e C.5 foram sintetizados por reações de substituição dos cloretos do ligante C.1 pelo haleto  $\text{Br}^-$  e por pseudohalotos  $\text{NCO}^-$  e  $\text{N}_3^-$ , respectivamente. A Figura 7 representa um esquema reacional em que mostra a rota sintética dos compostos C.1 - C.5.

Figura 7 - Esquema reacional dos compostos, C.1-C.5



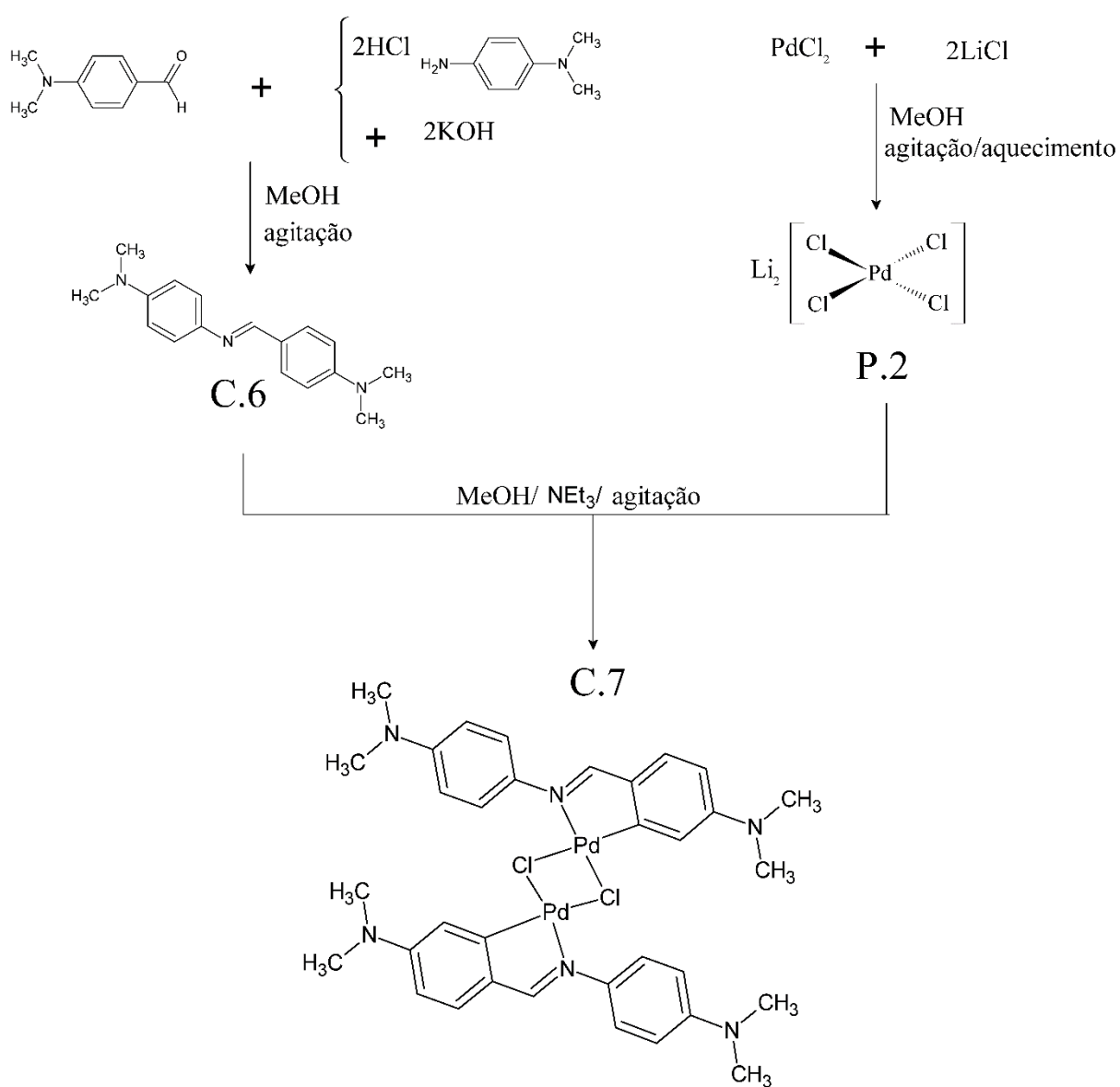
Fonte: do autor.



O composto de coordenação C.7 foi sintetizado reagindo o ligante imínico C.6 com o precursor P.2 com proporção estequiométrica de (1:1) em metanol pelo método de ciclometalação de Parshall.

A Figura 8 representa um esquema reacional em que mostra a rota sintética dos compostos C.6 e C.7.

Figura 8 - Esquema reacional dos compostos, C.6 e C.7



Fonte: do autor.

#### 4.2.1 Síntese do Ligante 3,4dm-1,2am (C.1)

Foi medida uma massa de 3,7257 g (22,42 mmols) do composto 3,4-dimetoxibenzaldeído, que em seguida foi solubilizado com aproximadamente 30,0 mL de etanol sob agitação magnética em balão de reação. O balão foi conectado a um funil de adição contendo 0,8 mL (11,84 mmols) de etilenodiamina solubilizada em aproximadamente 10,0 mL de etanol. O conteúdo do funil foi adicionado aos poucos ao balão de reação formando um precipitado branco. Posteriormente a reação foi mantida sob agitação magnética por uma hora. O precipitado foi filtrado e lavado com éter e seco em estufa a vácuo, e o rendimento da reação foi de aproximadamente 90%.

#### 4.2.2 Síntese do Composto Precursor [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (P.1)

Uma massa de 0,8295 g (4,7 mmol) de PdCl<sub>2</sub> foi adicionado aos poucos em um béquer contendo aproximadamente 50,0 mL de acetonitrila quente. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento até solubilização completa do PdCl<sub>2</sub>. Após a agitação e o aquecimento serem interrompidos formou-se um precipitado amarelo, o qual foi separado por decantação e o solvente remanescente foi evaporado naturalmente em ausência de luz. O rendimento reacional foi de aproximadamente 76%.

#### 4.2.3 Síntese do Composto [PdCl<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.2)

A síntese do composto [PdCl<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] ocorreu em atmosfera anidra e inerte. A quantidade de 0,300 g (1,16 mmol) do composto precursor [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] foi adicionada, sob agitação magnética, em 30,0 mL de diclorometano aerado com argônio. Em seguida com um funil de adição foram adicionados aos poucos 0,4134 g (1,16 mmol) do ligante 3,4dm-1,2am,

(C.1) solubilizado em 10,0 mL de diclorometano. Após 20 horas sob agitação a solução foi filtrada para remoção de impurezas e o solvente evaporado até quase a secura. O precipitado amarelo formou-se com a adição de pentano, apresentando um rendimento de aproximadamente 80%.

#### 4.2.4 Síntese dos Compostos $[PdX_1X_2(3,4dm-1,2am)]$ , para $X_1 = Br$ e $X_2 = Cl$ (C.3), $X_1 = X_2 = N_3$ (C.4) e $X_1 = X_2 = NCO$ (C.5)

Os compostos C.3-C.5 também foram sintetizados em atmosfera inerte e anidra. Para as três sínteses foram utilizadas uma massa aproximada de 0,300 g (0,56mmol) do composto C.2 adicionadas em 30,0 mL de diclorometano aerado com argônio, e sob agitação magnética. Posteriormente foram adicionadas massas necessárias dos sais KBr,  $NaN_3$  e KNCO, para uma relação estequiométrica de (1:2) do composto C.2 e dos sais respectivamente. A agitação foi mantida por 20 horas e em seguida as soluções foram filtradas, e o solvente evaporado até quase a secura, para então os precipitados serem formados ao ser adicionado pentano. A Tabela 3, mostra massas, molaridades e os rendimentos aproximados nas diferentes sínteses.

Tabela 3 - Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos (C.3), (C.4) e (C.5)

Compostos	C.3	C.4	C.5
Unidades	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)
C.2	0,3159 (0,59)	0,3012 (0,56)	0,2325 (0,43)
KBr	0,1419 (1,20)	-	-
$NaN_3$	-	0,0734 (1,13)	-
KNCO	-	-	0,0733 (0,90)
Rendimento	52%	60%	72%

Fonte: do autor.

#### 4.2.5 Síntese do Ligante 4dm-1,4fen (C.6)

Utilizando um balão de reação foi solubilizado uma massa de 1,054 g (5,039 mmol) de dicloridrato de *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina em metanol, sob agitação magnética, formando uma solução escura. Em seguida foi adicionado 0,5656 g (10,1 mmol) de KOH, quantia estequiométrica para neutralizar o ácido clorídrico presente no meio. Posteriormente adicionou-se lentamente 0,7498 g (5,026 mmol) de 4-dimetilaminobenzaldeído solubilizado em metanol. Após 20 horas a agitação foi interrompida e o solvente foi evaporado utilizando Rotaevaporador. O precipitado formado apresenta uma coloração verde escuro. O rendimento da reação foi de aproximadamente 42%.

#### 4.2.6 Síntese do Composto $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm-1,4fen})]_2$ (C.7)

Em béquer de 250 mL foi adicionado 0,5100 g (2,87 mmols) de  $\text{PdCl}_2$  juntamente com 50,0 mL de etanol. A mistura foi aquecida a 50 °C e mantida sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado aproximadamente 0,25 g de LiCl. Após a formação de P.2, solúvel em metanol aquecido, a suspensão foi filtrada para remoção de possíveis resíduo como  $\text{PdCl}_2$  que não tenha reagido. O filtrado foi então transferido para o balão de reação e sob agitação magnética adicionou-se aos poucos 0,7711 g (2,87 mmols) do ligante Base de Schiff C.6. Posteriormente foi adicionado 0,4 mL de trietilamina diluída em 10,0 mL de metanol. Após 20 horas de agitação o precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância e éter, com rendimento de aproximadamente 79%.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são apresentados os dados dos equipamentos e técnicas utilizados para caracterização utilizados.

#### 4.3.1 Ponto de fusão ou decomposição

Para a determinação do ponto de fusão foram realizadas medidas em triplicata utilizando equipamento Marte (PFM II). A medição foi realizada observando a primeira gota de líquido se formando até sua completa fusão, caso não ocorra a decomposição.

#### 4.3.2 Análise elementar

A técnica de análise elementar foi realizada no Analisador Elementar da LECO Instruments-modelo TruSpec CHNS-O utilizando cadinhos de prata e/ou estanho. Os compostos de referência foram a cistina, sulfametazina, acetanilida ou EDTA conforme os teores dos elementos calculados previamente.

#### 4.3.3 Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas pelo equipamento TA Instruments - TG-DTA-SDT – modelo Q 600, de modo que foram colocados em cadinho de alumina uma massa entre 10 a 20 mg de amostra, e seguida

aquecida sob atmosfera de ar sintético e fluxo de 100 mL min.<sup>-1</sup>. A rampa de aquecimento se iniciou em temperatura ambiente atingindo o topo em 1100 °C com razão de 20 °C min.<sup>-1</sup>. Foi utilizado atmosfera de nitrogênio, em específico, para efetuar a análise termogravimétrica de paládio(0).

#### **4.3.4 Espectroscopia de absorção na região infravermelho**

A espectroscopia de absorção na região do IV foi conduzida por meio de pastilhamento da amostra em prensa hidráulica após a amostra ser macerada em almofariz de ágata com brometo de potássio. Os espectros de absorção foram obtidos pelo espectrofotômetro Shimadzu – modelo IR Prestige 21.

#### **4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta**

Os espectros de absorção na região do Ultravioleta – Visível foram registrados no THERMO Cientific – Modelo Evolution 60, usando como solvente acetonitrila (MeCN). A faixa espectral utilizada foi de 200 – 1000nm, com uma resolução de 1 nm.

#### **4.3.6 Espectrometria de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN foram obtidos em um Espectrômetro Bruker DPX-300 operando a 300 MHz para RMN <sup>1</sup>H e 75 MHz para RMN <sup>13</sup>C/DEPT (*distortionless enhancement by polarization transfer* – DEPT) e utilizando como solventes o CDCl<sub>3</sub>, para os compostos **C.1** e **C.4**, e DMSO-d<sub>6</sub> para os demais compostos sintetizados (**C.2**, **C.3**, **C.5**, **C.6** e **C.7**).

#### 4.4 AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE ANTI-PROMOSTIGOTA

Formas promastigotas de *L. (L.) amazonensis* foram mantidas em meio LIT suplementado com 10% de soro fetal bovino em estufa a 25 °C. Para a realização dos testes foram transferidas à razão de  $1 \times 10^6$  células/mL para placas de 48 poços, onde então foram adicionadas as substâncias a serem avaliadas nas concentrações 40; 10; 5 e 0,1 µg/mL. Após 72 horas de incubação a 25 °C, foram adicionados 50 µL de resazurina em cada poço. Após 6 h de incubação, as placas foram lidas em 570 nm e 600 nm, utilizando um leitor de microplacas para a determinação do IC<sub>50</sub>, tendo como controle protozoários em meio de cultura sem a adição de drogas. Estes IC<sub>50</sub> foram então comparado ao IC<sub>50</sub> da droga padrão anfotericina B (PEREIRA et al., 2011).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados os resultados e caracterização dos complexos desenvolvidos neste trabalho.

### 5.1 COMPOSTOS OBTIDOS

Nas próximas seções estão descritos os resultados das análises preliminares dos compostos sintetizados, como por exemplo, solubilidade ponto de fusão e análise elementar.

#### 5.1.1 Ligante 3,4dm-1,2am (C.1)

O ligante obtido possui coloração branca. Funde-se em 155 °C e é solúvel em diclorometano, clorofórmio e DMSO. E insolúvel em etanol, metanol, éter e acetona. Com essas análises preliminares, é possível concluir que houve a formação de um novo composto, de modo que o ponto de fusão é bem distinto dos pontos de fusão dos reagentes, no caso 45 °C para 3,4-dimetoxibenzaldéido e 9 °C para etilenodiamina. A solubilidade também difere dos reagentes de partida sendo eles solúveis em etanol e metanol. Os dados da análise elementar foram 67,7% de C (valor calculado: 67,4%), 6,9% de H (valor calculado: 6,8%) e 7,9% de N (valor calculado: 7,9%).

#### 5.1.2 Composto [PdCl<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.2)



O composto C.2 formado possui coloração amarelada, é solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, muito pouco solúvel em acetonitrila e insolúvel em éter, acetona, etanol, metanol e água. Decompõe-se à 123 °C. Os dados da análise elementar foram 45,3% de C (valor calculado: 45,0%), 5,0% de H (valor calculado: 4,5%) e 5,3% de N(valor calculado: 5,3%).

### **5.1.3 Composto [PdClBr(3,4dm-1,2am)] (C.3)**

O composto C.3 obtido possui coloração amarelada. Apresentou solubilidade em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, pouca solubilidade em acetonitrila e apresentou ser insolúvel em éter, acetona, etanol, metanol e água. Seu ponto de decomposição ocorre próximo aos 118 °C. Os dados da análise elementar foram 42,5% de C (valor calculado: 41,6%), 4,0% de H (valor calculado: 4,2%) e 5,2% de N(valor calculado: 4,9%).

### **5.1.4 Composto [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.4)**

O composto C.4 obtido possui coloração amarelo com tonalidade mais forte que seu precursor C.2. Observa-se que é solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, muito pouco solúvel em acetonitrila e insolúvel em éter, acetona, etanol, metanol e água. Decompõe-se em temperaturas próximas a 98 °C. Os dados da análise elementar foram 44,2% de C (valor calculado: 43,9%), 4,9% de H (valor calculado: 4,4%) e 20,7% de N (valor calculado: 20,5%).

### **5.1.5 Composto [Pd(NCO)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.5)**

O composto C.5 obtido apresenta uma cor amarela. E assim como os composto C.2, C.3, e C.4, também é solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, muito pouco solúvel em acetonitrila e insolúvel em éter, acetona, etanol, metanol e água. Sua temperatura de decomposição é 124 °C. Os dados da análise elementar foram 48,6% de C (valor calculado: 48,3%), 4,8% de H (valor calculado: 4,4%) e 9,8% de N (valor calculado: 10,3%).

### 5.1.6 Ligante 4dm-1,4fen (C.6)

O ligante imínico C.6 apresenta uma coloração verde com tonalidade bem escura. Funde-se em 234 °C, é bastante solúvel em clorofórmio, diclorometano, etanol e metanol, pouco solúvel em éter, acetona, acetonitrila e DMSO. Apenas a análise de ponto de fusão e a alteração na cor do ligante formado C.6 em comparação com seus reagentes 4-dimetilaminobenzaldeído e dihidrocloridrato de *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina já são indícios de formação de um novo composto. O reagente 4-dimetilaminobenzaldeído apresenta coloração esbranquiçada e ponto de fusão em 67 °C, e o reagente dihidrocloridrato de *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina apresentam uma coloração preta acinzentada e funde-se em 202 °C. Os dados da análise elementar foram 75,8% de C (valor calculado: 76,4%), 7,7% de H (valor calculado: 7,9%) e 15,7% de N (valor calculado: 15,7%).

### 5.1.7 Composto [Pd( $\mu$ -Cl)(4dm-1,4fen)]<sub>2</sub> (C.7)

O composto C.7 possui uma cor marrom, sua decomposição térmica inicia em temperaturas próximas aos 118 °C. observa-se alta solubilidade em clorofórmio, diclorometano, acetonitrila e dimetilsulfóxido, baixa solubilidade em éter, acetona, etanol e metanol e observa-se insolubilidade em água. Os dados da análise elementar foram 49,0% de C (valor calculado: 50,0%), 4,6% de H (valor calculado: 4,9%) e 9,7% de N (valor calculado: 10,3%).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão apresentadas a caracterização e discussão dos resultados obtidos para os compostos C.1 - C.7.

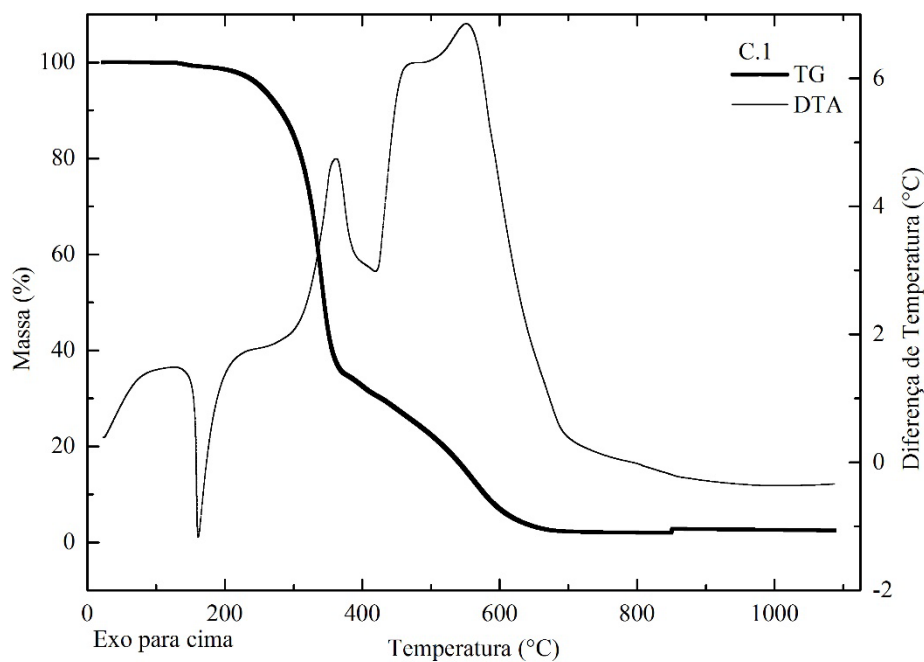
### 5.2.1 Análise Térmica

Nas seções seguintes estão expostos os dados da análise térmica dos compostos sintetizados.

#### 5.2.1.1 Análise térmica do ligante C.1

Pelas curvas TG e DTA do ligante C.1, representadas na Figura 9 pode-se observar que sua estabilidade térmica chega aproximadamente aos 176 °C, temperatura que se inicia perdas de massa. A primeira perda de massa no valor de -65,11% ( $\Delta m$  calculado: -65,73%) foi atribuída a eliminação de  $-\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  e  $-\text{CH}_3$  observada no intervalo de 176-381 °C, em uma segunda etapa ocorre a perda de -9,24% ( $\Delta m$  calculado: -8,71%) no intervalo de 381-473 °C atribuída a eliminação de  $-\text{OCH}_3$  além da perda de massa de -23,50% ( $\Delta m$  calculado: -25,56%) entre as temperaturas 473 e 844 °C atribuída a eliminação de  $-\text{C}_6\text{H}_3(-\text{O})-$ . Por se tratar de um composto orgânico, observa-se a não formação de uma massa residual considerável. Através da curva DTA é possível a identificação de um pico endotérmico em aproximadamente 160 °C, que corresponde a fusão do composto, pois não há variação de massa do analito, típico de fenômeno físico. Este dado é condizente com os valores obtidos nas análises de ponto de fusão. Também é possível perceber que os picos exotérmicos na DTA, acompanham as decomposições na TG como é mostrado na Figura 9 e listado na Tabela 4.

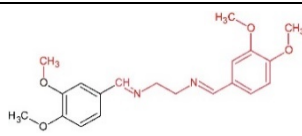
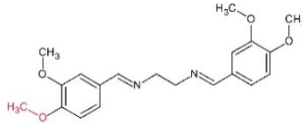
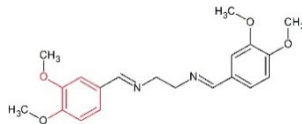
Figura 9 - Curvas TG e DTA para o Ligante C.1



Fonte: do autor

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de 12,4440 g.

Tabela 4 - Dados da Análise Térmica para o ligante C.1

Etapa	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta m$ (%)		DTA picos ( $^\circ\text{C}$ )		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	25-176				160	Fusão
2	176-381	-65,11	-65,73	365		
3	381-473	-9,24	-8,71	468		
4	473-844	-23,50	-25,56	552		
Resíduo		2,15	0,00			

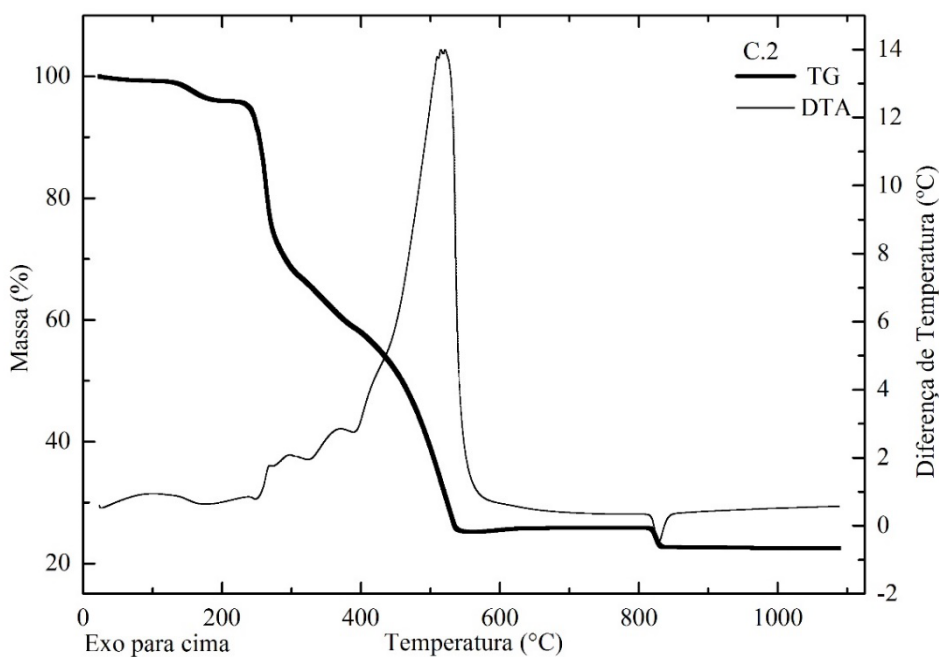
Fonte: do autor

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.2 Análise térmica do complexo C.2

Como pode ser observado pela curva TG representada na Figura 10 o composto C.2 é termicamente estável até 123 °C. Temperatura em que nota-se o início das seguintes etapas: perda de massa de 3,08% ( $\Delta m$  calculado: -2,82%) no intervalo 123-191 °C; perda de massa de 29,63% ( $\Delta m$  calculado: -31,96%) no intervalo 191-316 °C; e perda de massa de 6,72% ( $\Delta m$  calculado: -6,64%) no intervalo 316-376 °C, atribuídas a eliminação de  $-\text{CH}_3$ ,  $=\text{CHC}_6\text{H}_3(-\text{O})\text{OCH}_3$  juntamente com  $-\text{Cl}$ , e  $-\text{Cl}$  respectivamente. Em seguida no intervalo de 376-544 ocorre a perda de 35,02% que pode ser referente à eliminação de  $=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  além da incorporação de 0,47  $\text{O}_2$ , devido a oxidação do paládio(0),  $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{PdO}$  ( $\Delta m$  calculado: -35,82%). A curva DTA mostra três picos exotérmicos, em 298 °C, 372 °C e 521 °C, referentes a estas perdas. Há ainda um ganho de massa de 0,59% referente à incorporação de mais 0,03  $\text{O}_2$  ( $\Delta m$  calculado: +0,18%), e uma perda de massa no

Figura 10 - Curvas TG e DTA para o complexo C.2

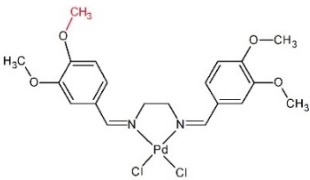
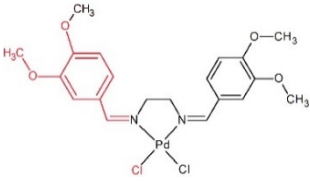
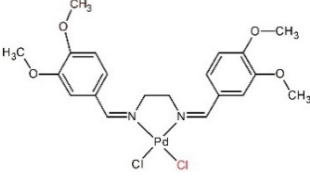
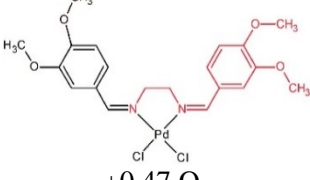


Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$  e massa inicial de 10,3980 g.

valor de 3,50% iniciada em 809 °C mostrada na curva TG ( $\Delta m$  calculado: -3,00%), que em conjunto com o pico endotérmico em 828 °C mostrado na curva DTA indicam a redução do óxido de paládio em paládio(0) ( $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$ ) eliminando 0,5  $\text{O}_2$ . Na Tabela 5 são mostradas as etapas de perda de massa e os intervalos de temperatura retirados da curva TG-DTA. O resíduo de 22,64% obtido referente ao paládio(0) é um valor próximo do valor esperado de 19,94%.

Tabela 5 - Dados da Análise Térmica para o complexo C.2

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	123-191	-3,08	-2,82			
2	191-316	-29,63	-31,96	298		
3	316-376	-6,72	-6,64	372		
4	376-544	-35,02	-35,82	521		 +0,47 $\text{O}_2$
5	544-809	+0,59	+0,18			+0,03 $\text{O}_2$
6	809-1078	-3,50	-3,00		828	-0,5 $\text{O}_2$
Resíduo		22,64	19,94			$\text{Pd}(0)$

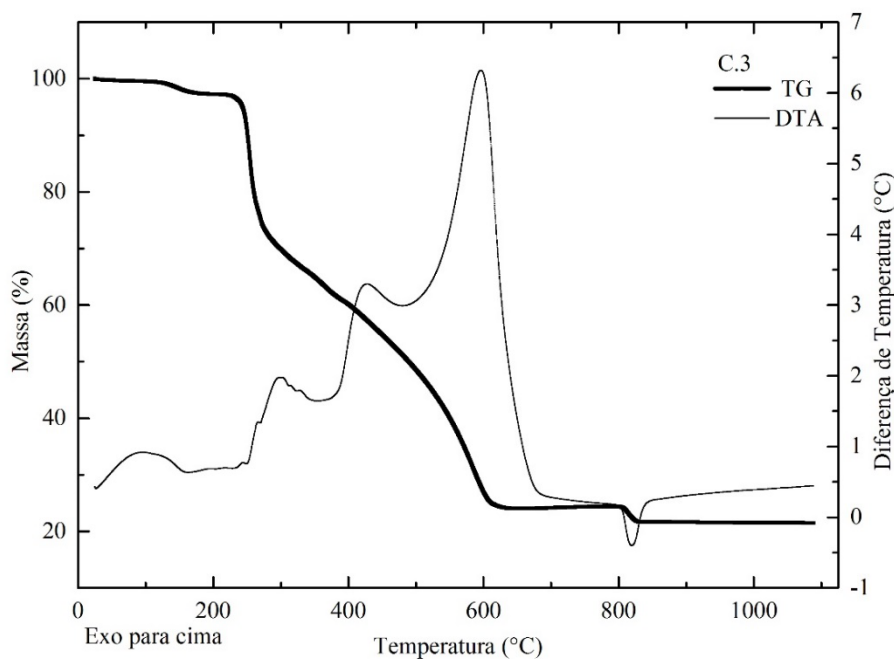
Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.3 Análise térmica do complexo C.3

De acordo com as curvas TG e DTA mostradas na Figura 11, a decomposição térmica do complexo C.3 inicia-se aos 118 °C, temperatura onde observa-se o início das seguintes perdas de massa: de 2,49% ( $\Delta m$  calculado: -2,60%) no intervalo de 118 a 228 °C atribuída à eliminação de  $-\text{CH}_3$ ; de -32,97% ( $\Delta m$  calculado: -34,35%) no intervalo 228 a 358 °C atribuída à eliminação de  $-\text{H}_2\text{CN}=\text{CHC}_6\text{H}_3(-\text{O})\text{OCH}_3$  e  $-\text{Cl}$ ; de 13,09% ( $\Delta m$  calculado: -13,92%) no intervalo de 358 a 480 °C atribuída à eliminação de  $-\text{Br}$ ; de 27,14% ( $\Delta m$  calculado: -28,27%) no intervalo de 480 a 631 °C atribuída à eliminação de  $-\text{H}_2\text{CN}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  e a incorporação de 0,46  $\text{O}_2$  pela oxidação do paládio metálico. Há ainda um acréscimo de 0,22% de massa no intervalo de 631-797 °C corresponde a absorção de mais 0,04  $\text{O}_2$  ( $\Delta m$  calculado: +0,23%). A partir de 797 °C nota-se outra perda de massa de 2,92% referente a eliminação de 0,5  $\text{O}_2$  pela redução do óxido de paládio formado durante a decomposição térmica do composto

Figura 11 - Curvas TG e DTA para o complexo C.3



Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de 10,8810 g.

( $\Delta m$  calculado: -2,77%). Os picos exotérmicos em 302 °C, 428 °C e 596 °C presentes na curva DTA são referentes às perdas dos ligantes e oxidação do paládio, e o pico endotérmico em 820 °C referente a redução do óxido de paládio. A massa residual de 21,61% equivalente ao paládio(0) possui valor próximo ao valor esperado de 18,41% (Bozza, et al.,2014). Na tabela 6 estão organizados os dados obtidos da análise térmica deste composto.

Tabela 6 - Dados da Análise Térmica para o complexo C.3

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	118-228	-2,49	-2,60			
2	228-358	-32,97	-34,35	302		
3	358-480	-13,09	-13,92	428		
4	480-631	-27,14	-28,27	596		
5	631-797	+0,22	+0,23			+0,04 O <sub>2</sub>
6	797-1082	-2,92	-2,77		820	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		21,61	18,41			Pd(0)

Fonte: do autor.

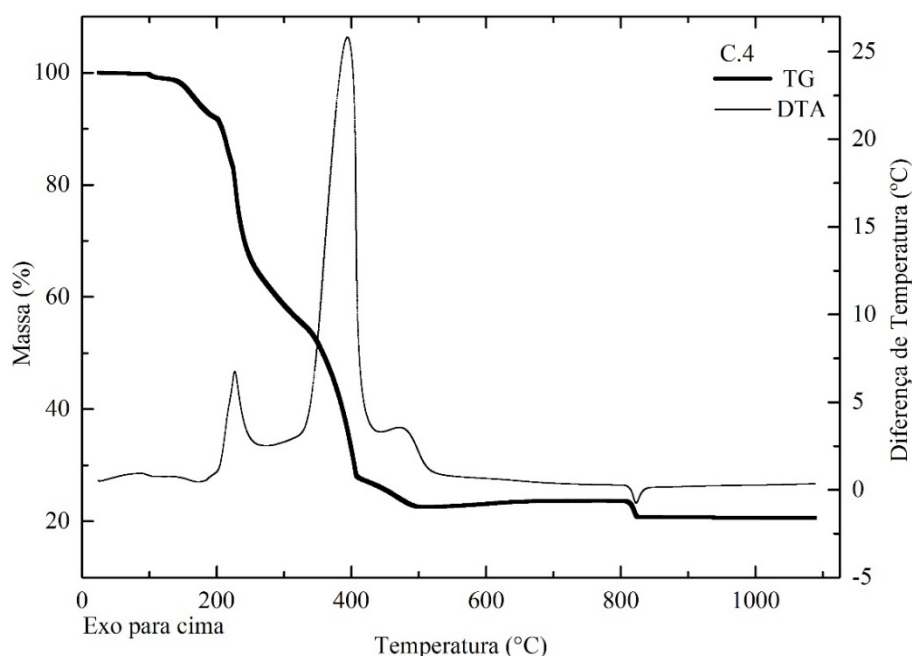
Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.



#### 5.2.1.4 Análise térmica do complexo C.4

Na Figura 12 estão representadas as curvas TG-DTA para o composto C.4. De acordo com a curva TG sua degradação térmica se inicia em 98 °C. Após atingir essa temperatura ocorre perdas de massa consecutivas, são elas: perda de 7,82% ( $\Delta m$  calculado: -7,68%) no intervalo de 98 a 198 °C atribuída à eliminação de  $-\text{N}_3$ ; perda de 28,94% ( $\Delta m$  calculado: -29,47%) no intervalo de 198 a 269 °C atribuída à eliminação de  $-\text{N}_3$  e  $=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-$ ; perda de 35,31% ( $\Delta m$  calculado: -34,96%) no intervalo de 269 a 410 °C atribuída à eliminação de  $=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_3(-\text{O})\text{OCH}_3$ ; perda de 5,33% ( $\Delta m$  calculado: -6,55%) no intervalo de 410 a 508 °C atribuída à eliminação de  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{OCH}_3$  e também a incorporação de 0,32  $\text{O}_2$ . No intervalo 508 a 808 °C ocorre um acréscimo em massa de 1,08% também referente a captação de 0,18  $\text{O}_2$  ( $\Delta m$  calculado: +1,06%). Na curva DTA são mostrados três picos

Figura 12 - Curvas TG e DTA para o complexo C.4

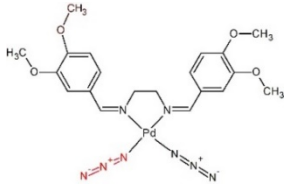
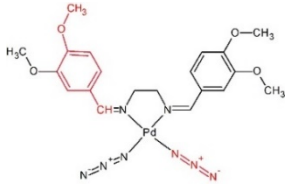
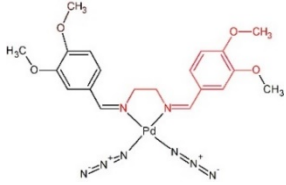
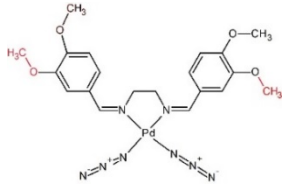


Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de 10,3060 g.

exotérmicos em 227 °C, 394 °C e 471 °C, condizentes com estes eventos. A partir de 808 °C o óxido de paládio começa a reduzir em paládio(0), como é indicado pela perda de massa de 3,06% na curva TG e também pelo pico endotérmico em 823 °C na curva DTA ( $\Delta m$  calculado: -2,93%). O resíduo de 20,62%, refere-se ao paládio(0) (Calculado: 19,48% proposto) (de SOUZA, et al., 2011). Na Tabela 7 estão organizados os dados obtidos pelas curvas TG e DTA do composto C.4.

Tabela 7 - Dados da Análise Térmica para o complexo C.4

Etapa	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta m$ (%)		DTA picos ( $^{\circ}C$ )		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	98-198	-7,82	-7,68			
2	198-269	-28,94	-29,47	227		
3	269-410	-35,31	-34,96	394		
4	410-508	-5,33	-6,55	471		 +0,32 O <sub>2</sub>
5	508-808	+1,08	+1,06			+0,18 O <sub>2</sub>
6	808-1173	-3,06	-2,93		823	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		20,62	19,48			Pd(0)

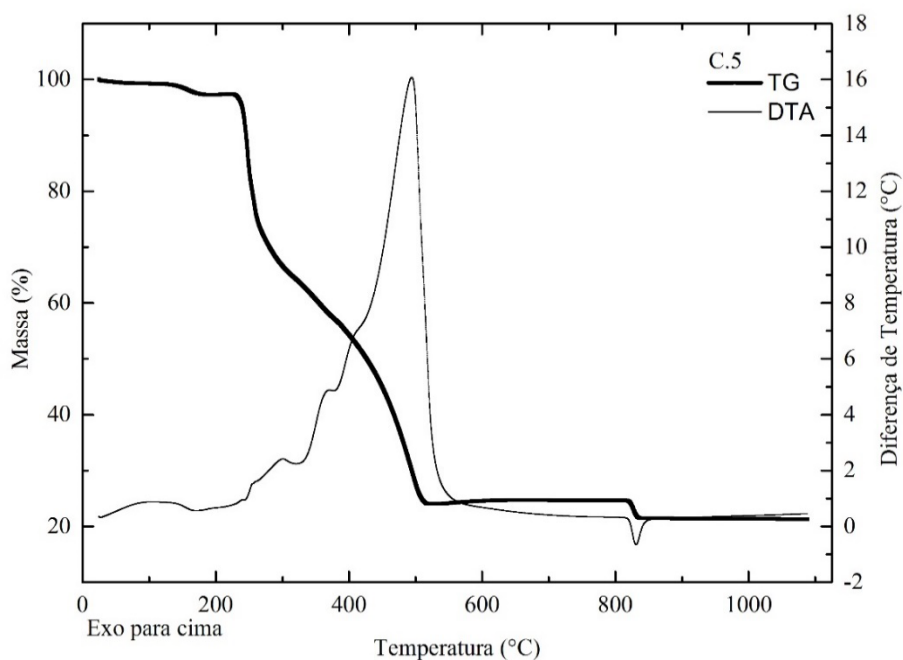
Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.5 Análise térmica do complexo C.5

O composto C.5 decompõe-se a partir de 124 °C de acordo com as curvas TG e DTA (Figura 13). No intervalo de 124 a 233 °C ocorre uma perda de massa no valor de 2,49% relacionada à eliminação de  $-\text{CH}_3$  ( $\Delta m$  calculado: -2,75%), em seguida no intervalo de 233 a 320 °C ocorre a perda de massa no valor de 32,72% que foi atribuída à saída de  $=\text{CHC}_6\text{H}_3(-\text{O})\text{OCH}_3$  e  $-\text{NCO}$  ( $\Delta m$  calculado: -32,39%). Entre 320 e 376 °C ocorre a perda de 6,99% atribuída à eliminação de  $-\text{NCO}$  ( $\Delta m$  calculado: -7,68%). Já no intervalo de 376 a 520 °C com uma perda de massa de 33,58% foi relacionada à saída de  $=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  e a entrada de 0,41  $\text{O}_2$ ; ( $\Delta m$  calculado: -35,31%). Os picos exotérmicos presentes na curva DTA em 301, 371 e 494 °C correspondem a esses eventos. Posteriormente, no intervalo de 520 a 808 °C ocorre um acréscimo de massa no valor de 0,63% ( $\Delta m$  calculado: +0,53%) ainda relacionado à entrada de mais 0,09  $\text{O}_2$ . Em 808 °C inicia-se a

Figura 13 - Curvas TG e DTA para o complexo C.5

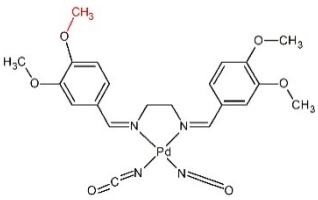
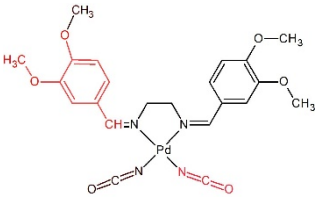
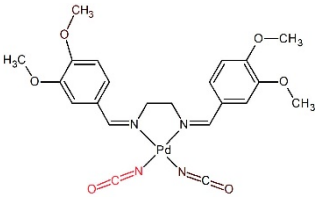
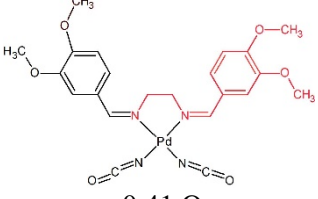


Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min.}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ °C min.}^{-1}$  e massa inicial de 10,7580 g.

redução do óxido de paládio em paládio(0) com perda de 3,37% referente a eliminação de 0,5 O<sub>2</sub> ( $\Delta m$  calculado: -2,93%). A massa residual ao final da curva possui o valor de 21,48% (Calculado: 19,46%) como exposto na Tabela 8, onde também pode ser encontrado outros dados obtidos através das curvas TG e DTA (SOUZA, et al., 2011).

Tabela 8 - Dados da Análise Térmica para o complexo C.5

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	124-233	-2,49	-2,75			
2	233-320	-32,72	-32,39	301		
3	320-376	-6,99	-7,68	371		
4	376-520	-33,58	-35,31	494		 +0,41 O <sub>2</sub>
5	520-808	+0,63	+0,53			+0,09 O <sub>2</sub>
6	815-1088	-3,37	-2,93		831	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		21,48	19,47			Pd(0)

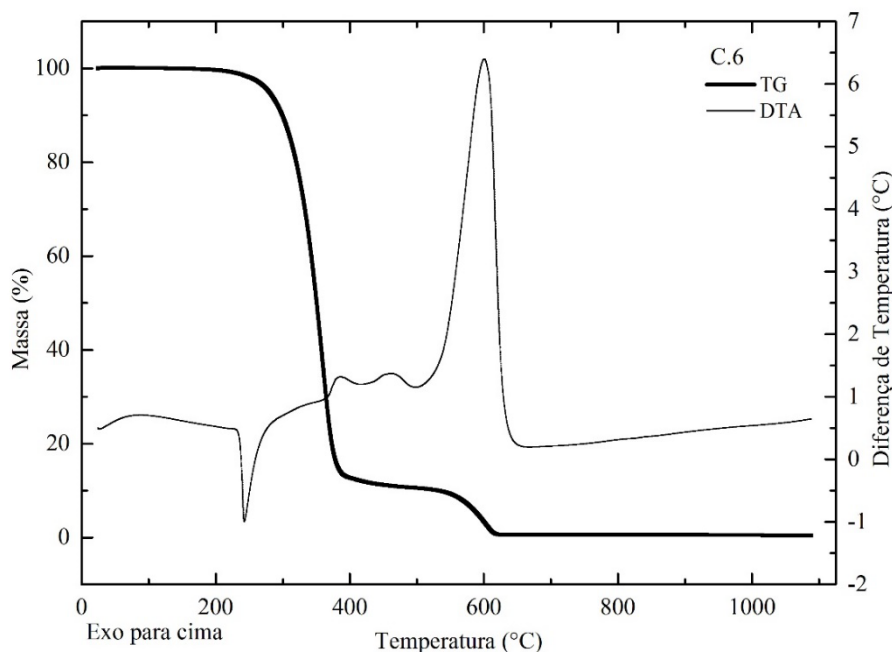
Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.6 Análise térmica do ligante C.6

As curvas TG/DTA do ligante iminico C.6, mostrada na Figura 14 é típica de um composto orgânico. Observa-se que sua estabilidade térmica chega aproximadamente aos 246 °C, após atingir essa temperatura o composto é degradado e não há formação de resíduo, semelhante ao que ocorre com o ligante C.1. As perdas de massa ocorrem nos intervalos: de 246 a 389 °C com perda de massa de 86,28% ( $\Delta m$  calculado: -84,26%) atribuída à remoção de  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)-$  e  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; no intervalo de 389 a 538 °C com perda de massa de 3,12% ( $\Delta m$  calculado: -4,86%) foi atribuída à saída de  $-\text{HC}=\text{C}-$ ; e no intervalo de 538 a 1068 °C ocorre a perda de 10,14% ( $\Delta m$  calculado: -10,86%) atribuída a eliminação de  $=\text{N}-$  e  $-\text{CH}_3$ . O pico endotérmico na DTA em 242 °C é referente à fusão do composto e os picos em 387, 461 e 601 °C são referentes à decomposição térmica. Na Tabela 9 são mostrados os dados da análise térmica para o ligante C.6.

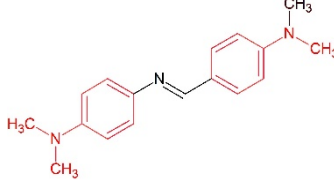
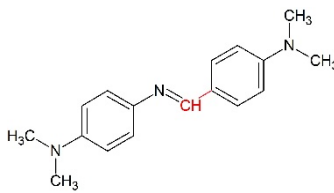
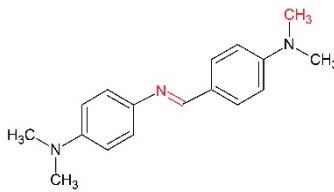
Figura 14 - Curvas TG e DTA para o ligante C.6



Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$  e massa inicial de 10,3830 g.

Tabela 9 - Dados da Análise Térmica para o ligante C.6

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	25-246				242	Fusão
2	246-389	-86,28	-84,26		387	
3	389-538	-3,12	-4,86		461	
4	538-1068	-10,14	-10,86		601	
Resíduo		0,46	0,00			

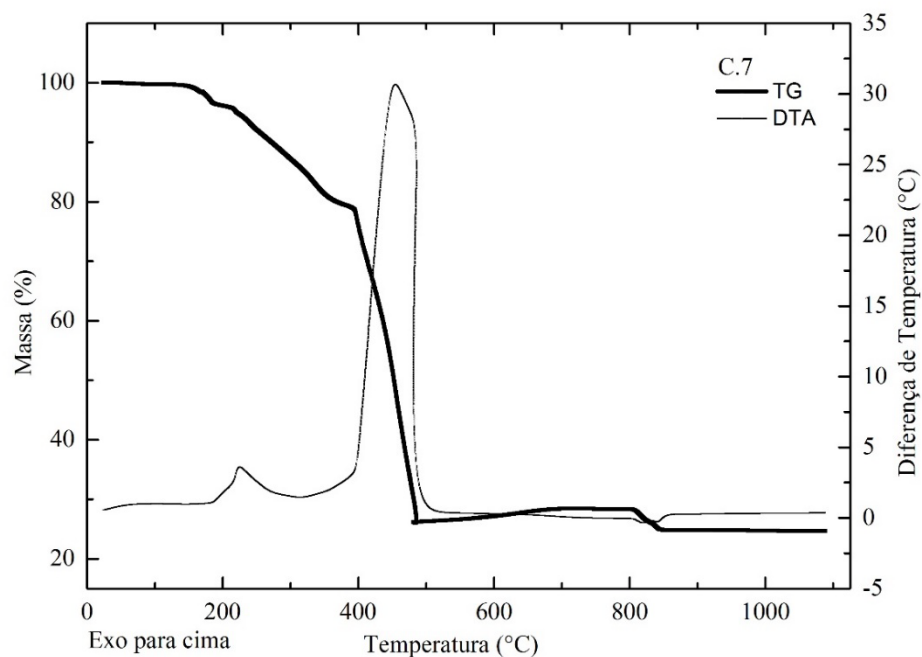
Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa. Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.7 Análise térmica do complexo C.7

As curvas TG/DTA do composto C.7 estão apresentadas na Figura 15. O composto é estável termicamente até atingir 117 °C. O primeiro evento de termodecomposição ocorre na faixa de temperatura de 117 a 200 °C com a perda de massa de 3,57% ( $\Delta m$  calculado -3,56%) equivalente à saída do fragmento  $-(\text{---})\text{NCH}_3$ , seguido de mais quatro eventos consecutivos, são eles: perda de massa de 18,08% ( $\Delta m$  calculado -18,03%) na faixa de temperatura de 200 a 393 °C equivalente a saída de três fragmentos  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  e mais um fragmento  $-\text{CH}_3$ ; perda de massa de 52,22% ( $\Delta m$  calculado -50,76%) na faixa de temperatura de 393 a 484 °C atribuída à eliminação de dois fragmentos  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{---})-$ , mais dois fragmentos  $-\text{Cl}$  e o ganho

Figura 15 – Curvas TG e DTA para o complexo C.7

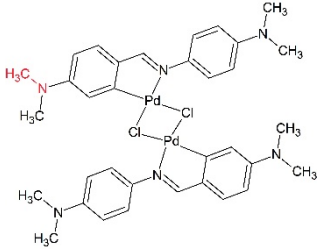
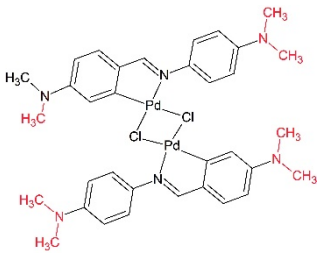
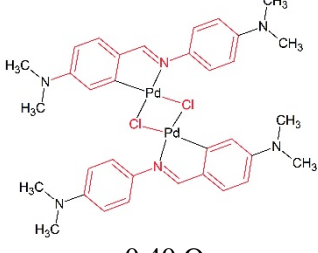


Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de 10,2730 g.

de  $0,40 \text{ O}_2$  devido a oxidação do paládio(0); ganho de massa de 2,39% ( $\Delta m$  calculado +2,35%) na faixa de temperatura de 484 a  $718 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuída à incorporação de mais  $0,60 \text{ O}_2$ ; perda de massa de 3,79% ( $\Delta m$  calculado -3,92%) na faixa de temperatura de 718 a  $1085 \text{ }^\circ\text{C}$  referente à redução de óxido de paládio com saída de  $1 \text{ O}_2$ . Na curva DTA são mostrados picos exotérmicos em 225 e  $455 \text{ }^\circ\text{C}$  correspondentes à saídas dos ligantes e o pico endotérmico refere-se à redução do óxido de paládio formando a massa residual de 24,73% (Calculado 26,08%) composta de paládio(0). Na Tabela 10 são listados os dados destes eventos observados nas curvas TG e DTA.

Tabela 10 - Dados da Análise Térmica para o complexo C.7

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	117-200	-3,57	-3,56			
2	200-393	-18,08	-18,03	225		
3	393-484	-52,22	-50,76	455		
4	484-718	+2,39	+2,35			+0,40 O <sub>2</sub>
5	718-1085	-3,79	-3,92	820		-.O <sub>2</sub>
Resíduo		24,73	26,08			2 Pd(0)

Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa.  
Destacados em vermelho encontram-se os fragmentos propostos.

### 5.2.1.8 Considerações

Analisando as curvas de TG e DTA de todos os compostos que contém paládio pode-se observar a presença de um ganho de massa que ocorre simultaneamente com as perdas referentes a eliminação de compostos orgânicos, haletos e pseudohaletos, e posteriormente uma



perda de massa acima de 800 °C que é acompanhada de um pico endotérmico na DTA, devido respectivamente, a formação de óxido de paládio durante o aquecimento das amostras e seguido de sua redução a paládio(0).

A formação de óxidos sólidos com aquecimento que contenham os metais do grupo da platina, já foram estudados há vários anos, Bayler e Wiedemann publicaram um estudo em 1975 em que constatam que há formação de óxido de paládio e sua degradação no tratamento térmico de amostras de paládio metálico. Os primeiros vestígios de óxido de paládio são formados a 200 °C, a oxidação completa-se por volta de 700 °C, e a redução do mesmo ocorre na faixa de 820 a 850 °C. Eles ainda chegaram à conclusão que as temperaturas em que ocorrem esses eventos podem variar de acordo com o tamanho dos grãos do pó metálico, pela taxa de aquecimento e pela atmosfera (BAYER; WIEDEMANN, 1975).

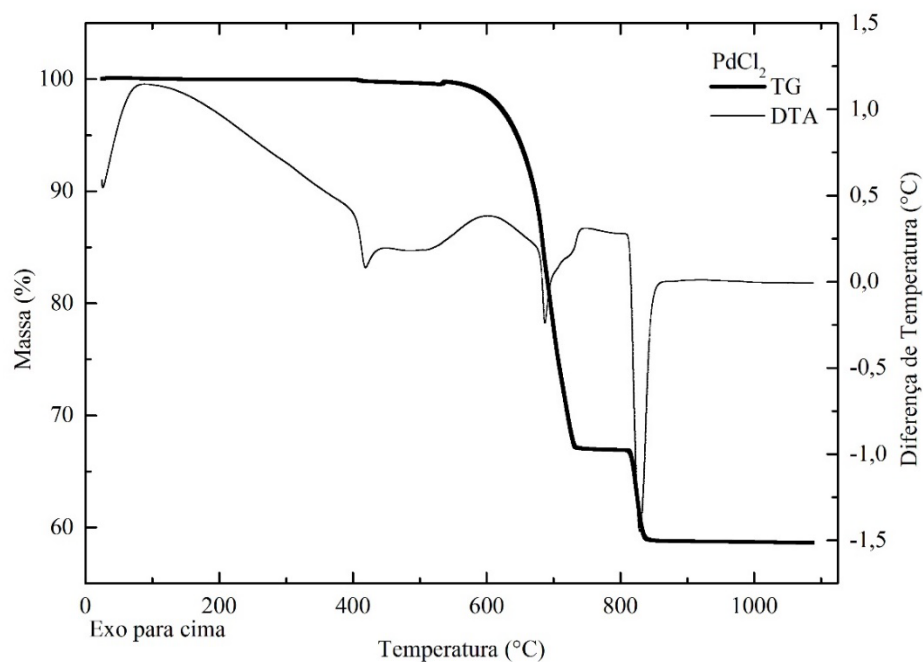
A seguir (Figura 16) são mostradas as curvas TG e DTA do composto PdCl<sub>2</sub> onde percebe-se comportamento análogo. A degradação inicia-se a aproximadamente 547 °C. No intervalo de 547-806 °C há uma perda de massa no valor de 32,91% equivalentes a eliminação dos ligantes cloretos e a captação de 0,5 O<sub>2</sub> devido a formação de óxido de paládio ( $\Delta m$  calculado: -31,64%). Repare que neste caso a incorporação 0,5 O<sub>2</sub> parece ocorrer de forma simultânea com a eliminação de 2Cl<sup>-</sup>, isso ocorre porque o composto PdCl<sub>2</sub> decompõe-se em temperaturas mais elevadas em comparação aos composto **C.2-C.5**. No intervalo de 806-1081 °C ocorre uma outra perda de massa no valor de 8,30% equivalentes a redução do oxido de paládio formado ( $\Delta m$  calculado-8,36%). O resíduo existente de 58,79% está dentro do erro instrumental de  $\pm 3\%$  (Calculado: 60,0%), como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados da Análise Térmica para o reagente PdCl<sub>2</sub>

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)		DTA picos (°C)		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	547-806	-32,91	-31,64		418/688	-2Cl <sup>-</sup> .+0,5 O <sub>2</sub>
2	806-903	-8,30	-8,36		829	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		58,79	60,00			Pd(0)

Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa.

Figura 16 - Curvas TG e DTA para PdCl<sub>2</sub>

Fonte: do autor.

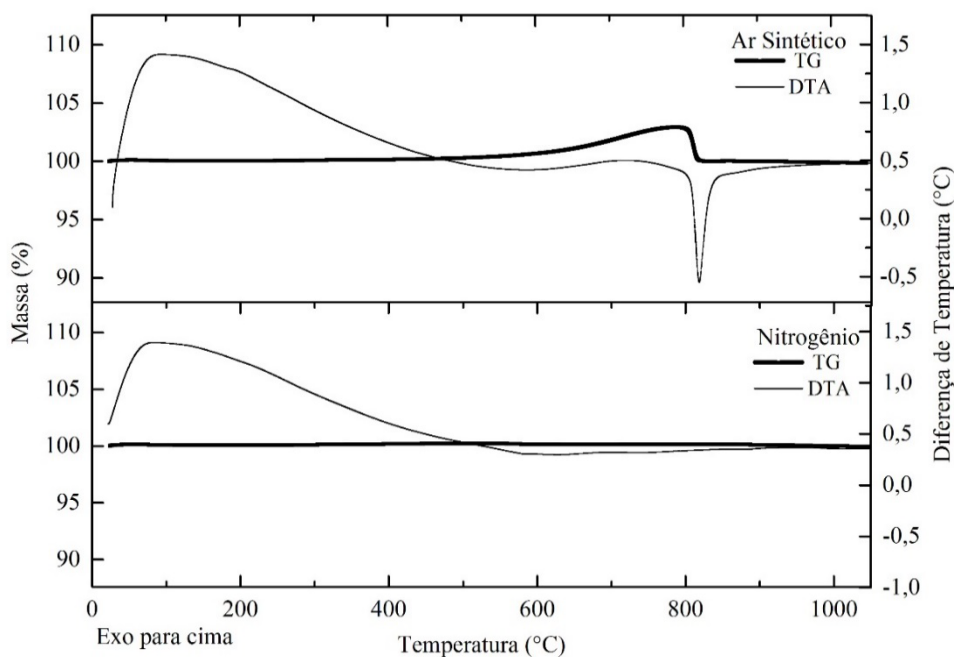
Notas: Análise realizada em ar sintético (100 mL min.<sup>-1</sup>), com taxa de aquecimento de 20 °C min.<sup>-1</sup> e massa inicial de 10,7680 g.

Além desses dados foram realizadas análises térmicas do paládio metálico nas mesmas condições de taxa de aquecimento (20°C/min) e atmosfera (ar sintético) das análises realizadas para os compostos obtidos e também em atmosfera de Nitrogênio. Esses dados estão representados nas Figura 17.

Como esperado e de acordo com dados da literatura nas curvas TG e DTA do paládio metálico em ar sintético são constatados um ganho de massa referente a formação de óxido de paládio e sua rápida degradação referente à perda de massa em temperaturas próximas a 800 °C e a presença do pico endotérmico em 818 °C na DTA. Eventos estes, que não são observados nas curvas TG e DTA do paládio(0) em atmosfera de N<sub>2</sub>, já que sem a presença de O<sub>2</sub> não é possível a formação de óxido de paládio.

Para confirmação da formação de óxido de paládio durante o aquecimento das amostras dos compostos obtidos ainda foram realizados estudos utilizando o composto C.7 (devido ao

Figura 17 - Curvas TG e DTA para paládio(0) em ar sintético e em nitrogênio

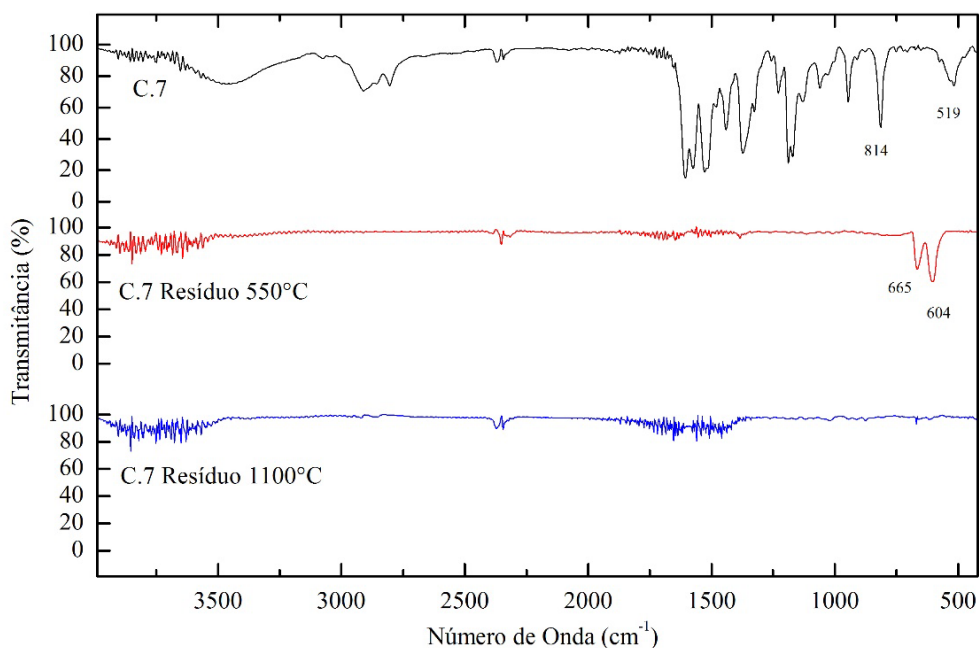


Fonte: do autor.

Notas: Análise realizada em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de  $10,3640 \text{ g}$ . Análise realizada em nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa inicial de  $10,5340 \text{ g}$ .

fato de possuímos maior massa desse composto em relação aos outros), o qual foi submetido ao aquecimento de análise térmica seguindo mesmas condições de atmosfera (ar sintético) e taxa de aquecimento ( $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) e no mesmo equipamento TA Instruments - TG-DTA-SDT – modelo Q 600. Porém o aquecimento foi interrompido em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e com o resíduo realizou-se análise de espectrometria na região do infravermelho. O mesmo foi realizado com o resíduo após a curva ser completada aos  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 18 são mostrados os espectros do composto C.7, do resíduo deste composto após aquecimento à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e do resíduo após aquecimento  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . E o que pode ser constatado é que após  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  não se observa nenhuma banda do composto C.7 confirmando sua degradação. Porém pode ser visto que bandas em  $665$  e  $604 \text{ cm}^{-1}$  que não aparecem no espectro do composto C.7, são observadas no resíduo após aquecimento até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e que são referentes a absorções do óxido de paládio (CHAUSSE; REGULL; VICTORI, 1987). Já o espectro de IV do resíduo após  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  não apresenta nenhuma absorção, indicando a redução do óxido de paládio a paládio metálico.

Figura 18 – Espectro de IV do complexo C.7 e resíduos obtidos a 500 e 1100 °C



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV realizada do complexo C.7 e de seus resíduos gerados por Termogravimetria após atingir 550 e 1100 °C, conduzidas por meio de pastilhamento usando brometo de potássio.

## 5.2.2 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises de Ressonância Magnética Nuclear.

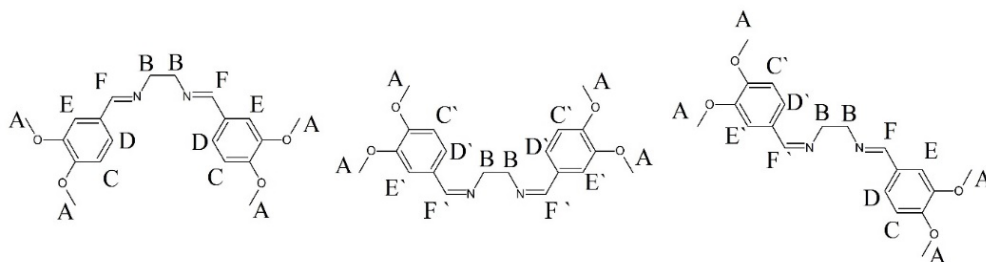
### 5.2.2.1 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o ligante C.1

A partir do espectro de RMN de <sup>1</sup>H foi possível atribuir os sinais obtidos aos prótons contidos na estrutura do ligante 3,4dm-1,2am (C.1). A Figura 20 mostra os valores dos sinais ( $\delta$  ppm) e seus respectivos prótons.

Sabe-se que hidrogênios em ambientes químicos distintos geram no espectro sinais com deslocamentos diferentes, onde se espera menores deslocamentos para hidrogênios mais blindados. Desse modo o singlete em 3,90 ppm refere-se aos hidrogênios da metila dos grupos metoxi representado por A na Figura 20, os sinais em 3,92, 3,94 e 3,97 ppm referem-se aos hidrogênios metilenos ( $-\text{NCH}_2-$ ) representado por B. Os sinais na região de 6,80 a 7,40 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos representados por C, D e E. (LAYE, 2007). O acoplamento entre esses hidrogênios gerou um duplete em 6,84 ppm com  $J=8,25\text{Hz}$  EM condizente com acoplamento entre hidrogênios em posição orto, um duplo duplete em 7,10 ppm com  $J= 1,89$  e  $8,24$  Hz referentes aos acoplamentos entre hidrogênios nas posições meta e orto respectivamente (D) e outro duplete em 7,38 ppm com  $J=1,86$  Hz referente ao acoplamento entre hidrogênios em posição meta (E). O singlete em 8,19 ppm representado por F refere-se ao hidrogênio fortemente desblindado pelo grupo imínico ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ). O sinal em 7,26 ppm refere-se ao solvente  $\text{CDCl}_3$  (LAYE, 2007; PAVIA; et al., 2013).

Ainda na Figura 20, nota-se a presença de outros sinais de baixíssimas intensidades. A presença de tais sinais são indícios de isomerização E/Z (Figura 19) com respeito as ligações ( $\text{C}=\text{N}$ ), sendo o produto majoritário o que possui a conformação EE, devido a efeitos estéricos. Desse modo o sinal em 9,85 ppm pode ser referente ao H do grupo imínico na conformação Z (F') e na região de deslocamento químico de hidrogênio aromáticos, onde em 6,98 ppm com  $J=8,15$  Hz (C') condizente com acoplamento entre hidrogênios em posição orto, um duplo duplete em 7,46 ppm com  $J= 1,87$  e  $8,15$  Hz referentes aos acoplamentos entre hidrogênios nas posições meta e orto respectivamente (D') e outro duplete em 7,41 ppm com  $J=1,94$  Hz referente ao acoplamento entre hidrogênios em posição meta (E').

Figura 19 – Representações das conformações possíveis (EE, ZZ e EZ) para o ligante 3,4dm1,2am (C.1) livre e nos compostos de paládio(II)

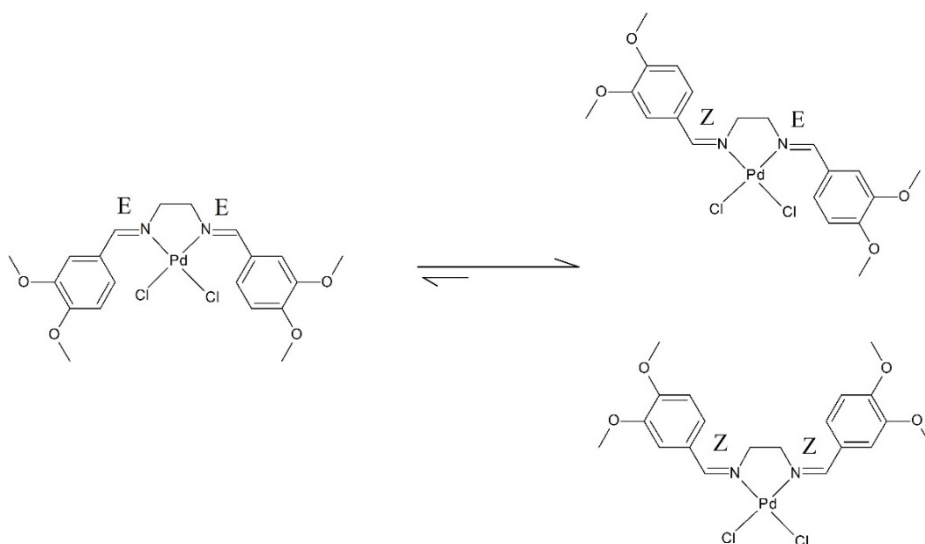


Fonte: do autor.



desloca sua densidade eletrônica para formar a ligação coordenativa desblindando ainda mais os núcleos mais próximos e provocando um aumento no deslocamento químico do hidrogênio da imina ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) de 8,19 ppm (F) para 8,62 ppm (F) (SARTO et al., 2014). Em outros compostos de coordenação, por exemplo, de Zn e Hg contendo como ligantes o composto C.1 e halogenetos ( $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ), o deslocamento químico para este próton são próximos ao obtido para C.2, variando de 8,22 a 8,40 ppm (KHALAJI, et al., 2010; KHALAJI, et al., 2013). No entanto similar ao espectro do ligante, um sinal em 9,82 ppm também aparece no espectro de C.2, este sinal é referente ao hidrogênio da imina ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) na conformação Z representado na Figura 19 por F'. O fato deste sinal em 9,82 ppm ser mais intenso que o sinal em 8,62 ppm também corrobora com a formação do composto de coordenação, visto que a geometria do paládio(II) é quadrado plana deixando-o em uma posição muito próxima aos anéis aromáticos, o que torna os produtos contendo o ligante nas conformações ZZ ou EZ mais estáveis (Figura 21). Diferente dos compostos de zinco e mercúrio que possuem geometria tetraédrica e mantém a conformação EE do ligante, pois nessa geométricas os efeitos estéricos são amenizados.

Figura 21 – Representação das conformações E/Z que o complexo C.2 pode adotar



Fonte: do autor.

Os produtos com diferentes conformações são possíveis devido ao enfraquecimento das ligações ( $\text{C}=\text{N}$ ) quando o paládio se coordena com o ligante o que acarreta em um aumento da liberdade de rotação (ALBERT, et al., 1997).

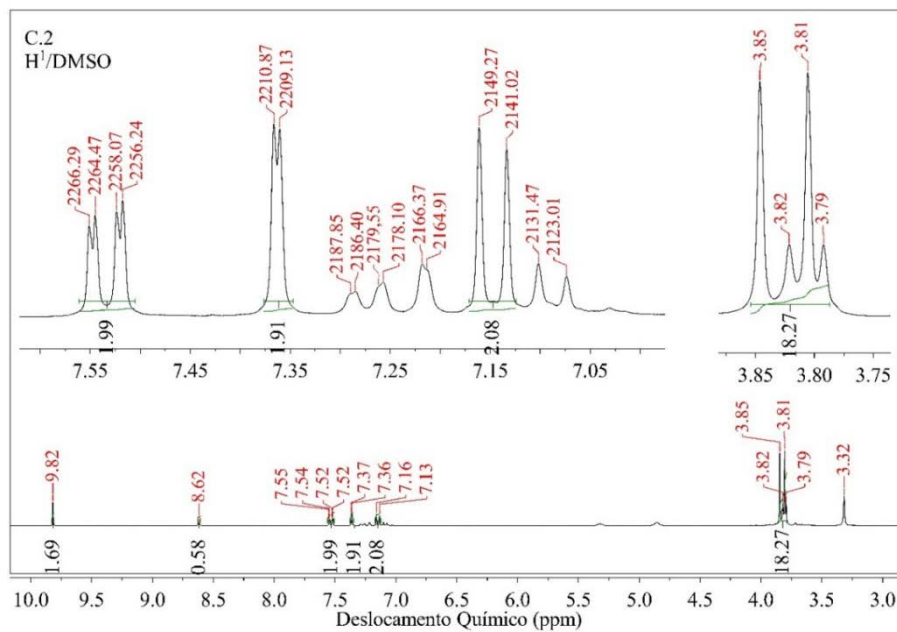
Nos sinais dos hidrogênios aromáticos observa-se pequenas variações nos deslocamentos químicos com a coordenação com paládio, que também é observado nos sinais referentes aos prótons das metilas e metilenos. O sinal em 3,85 ppm refere-se aos prótons das metilas ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) (A), e diferentemente do ligante a Figura 22 mostra um tripleto em 3,81 ppm com  $J=4,36$  Hz referente aos metilenos ( $-\text{NCH}_2-$ ) (B). Os sinais mais intensos referentes aos hidrogênios aromáticos na conformação Z em relação a ( $\text{C}=\text{N}$ ) no ligante, são observados como um duplete em 7,15 ppm com  $J=8,25$  Hz ( $\text{C}^{\backslash}$ ), um duplo duplete em 7,53 ppm com  $J=1,82$  e 8,22 Hz ( $\text{D}^{\backslash}$ ), e outro duplete em 7,36 ppm com  $J=1,84$  Hz ( $\text{E}^{\backslash}$ ). Já os sinais com menor intensidade são atribuídos aos hidrogênios aromáticos na conformação E em relação a ( $\text{C}=\text{N}$ ) no ligante e são observados como um duplete em 7,09 ppm com  $J=8,46$  Hz (C), um duplo duplete em 7,28 ppm com  $J=1,45$  e 8,30 Hz (D) e outro duplete em 7,22 com  $J=1,46$  Hz (E).

A Figura 23 contém o espectro de RMN de  $\text{H}^1$  para o composto  $[\text{PdBrCl}(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  (C.3) onde mostra um singlete em 3,85 ppm atribuídos aos prótons das metilas ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) (A), um tripleto em 3,81 ppm com  $J=3,82$  Hz referente aos metilenos ( $-\text{NCH}_2-$ ) (B). Os sinais mais intensos referentes aos hidrogênios aromáticos na conformação Z em relação a ( $\text{C}=\text{N}$ ) no ligante, são mostrados como um duplete em 7,15 ppm com  $J=8,25$  Hz ( $\text{C}^{\backslash}$ ), um duplo duplete em 7,54 ppm com  $J=1,89$  e 8,25 Hz ( $\text{D}^{\backslash}$ ), e outro duplete em 7,37 ppm com  $J=1,84$  Hz ( $\text{E}^{\backslash}$ ), e os sinais de menor intensidade são atribuídos aos hidrogênios aromáticos na conformação E em relação a ( $\text{C}=\text{N}$ ) no ligante aparecem como um duplete em 7,09 ppm com  $J=8,42$  Hz (C), um duplo duplete em 7,28 ppm com  $J=1,69$  e 8,42 Hz (D) e outro duplete em 7,22 com  $J=1,68$  Hz (E). Os sinais 8,62 ppm (F) e 9,82 ppm ( $\text{F}^{\backslash}$ ) são referentes, respectivamente, aos prótons da imina ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) nas conformações E e Z no ligante.

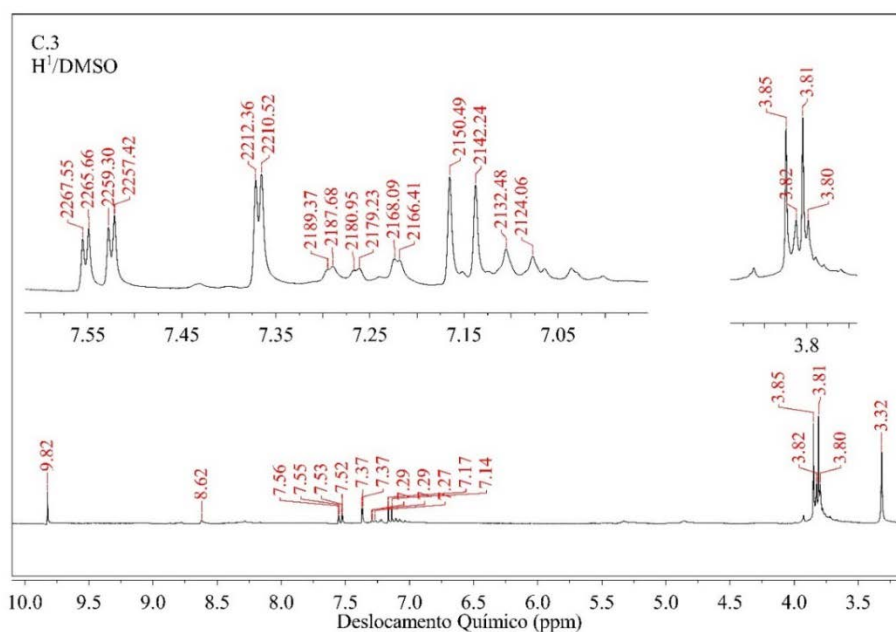
Os espectros dos compostos C.2 e C.3 são bem semelhantes em relação aos deslocamentos químicos dos prótons. Entretanto as variações nas constantes de acoplamento ( $J$ ) tanto nos hidrogênios aromáticos quanto nos hidrogênios metilenos respalda a proposta de substituição de um dos cloretos por um brometo, já que o ambiente químico de tais prótons foi modificado.

Na Tabela 12 são expostos os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e as constantes de acoplamento ( $J$ ) para os compostos C.1 – C.5, e juntamente com a Figura 26 onde mostra os espectros de C.1 a C.5 facilitam a percepção das semelhanças e das variações nos dados obtidos por RMN de  $\text{H}^1$ .



Figura 22 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.2

Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em DMSO-d<sub>6</sub>.Figura 23 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.3

Fonte: do autor.

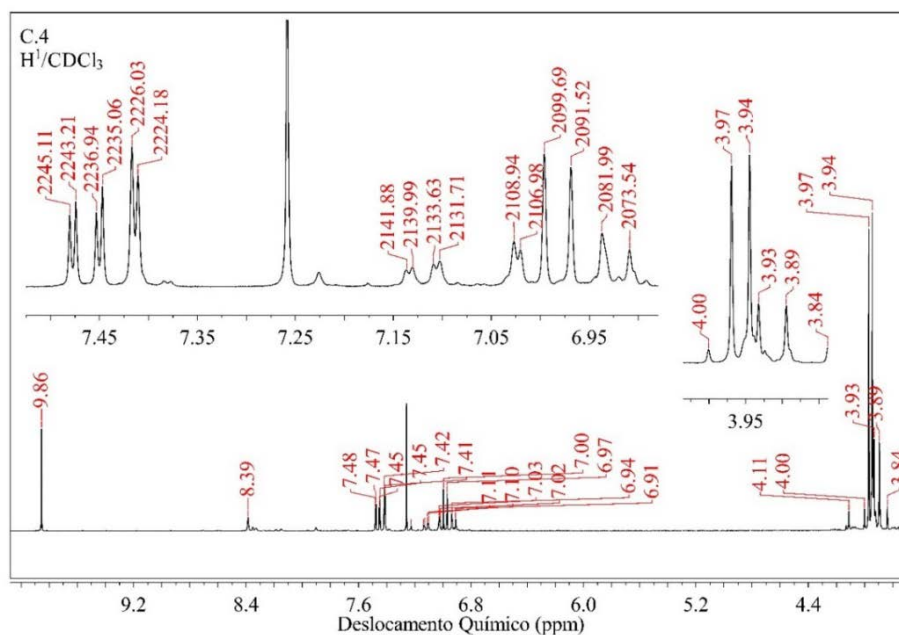
Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em DMSO-d<sub>6</sub>.

O composto (C.4), se mostrou mais solúvel em  $\text{CDCl}_3$  do que os demais compostos, de modo que os espectros de RMN apresentados foram obtidos neste solvente. Pela Figura 24 nota-se a presença de um multipletto centrado em 3,96 ppm referente aos hidrogênios das metilas e metilenos (A) e (B). E as mesmas características observadas nos sinais referentes aos prótons do anel aromático dos compostos discutidos anteriormente também são observadas para C.4. Os sinais mais intensos referentes aos hidrogênios aromáticos na conformação Z em relação a (C=N) no ligante, são mostrados como um dupletto em 6,98 ppm com  $J=8,17$  Hz (C'), um duplo dupletto em 7,46 ppm com  $J=1,90$  e  $8,17$  Hz (D'), e outro dupletto em 7,41 ppm com  $J=1,85$  Hz (E'), e os sinais com menor intensidade são atribuídos aos hidrogênios aromáticos na conformação E em relação a (C=N) no ligante aparecem como um dupletto em 6,92 ppm com  $J=8,45$  Hz (C), um duplo dupletto em 7,12 ppm com  $J=1,92$  e  $8,28$  Hz (D) e outro dupletto em 7,02 ppm com  $J=1,96$  Hz (E).

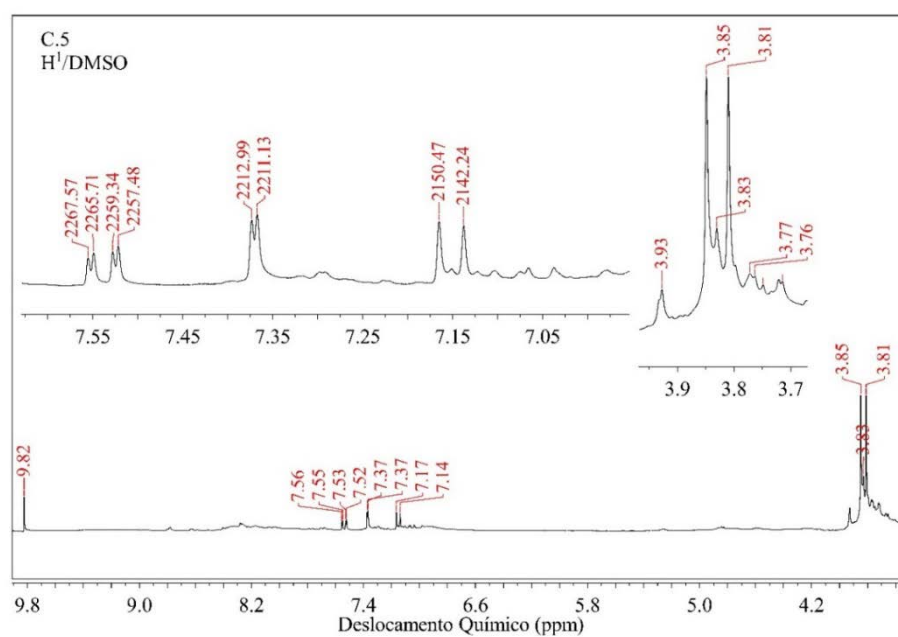
A substituição dos íons cloretos por íons azida gera pequenas modificações nos deslocamentos químicos referentes aos prótons das iminas, de 8,62 ppm para 8,39 ppm (F) e 9,82 ppm para 9,86 ppm (F') que são referentes, respectivamente, aos prótons da imina ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) nas conformações E e Z no ligante.

Diferente dos espectros de RMN de  $\text{H}^1$  dos compostos C.2, C.3 e C.4, para o composto  $[\text{Pd}(\text{NCO})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  (C.5), como representado pela Figura 25 e Figura 26, possui um espectro com um número de sinais consideravelmente menor. Os sinais multipletos centrados em 3,83 ppm são atribuídos aos hidrogênios das metilas (A) e aos hidrogênios metilenos (B). Os deslocamentos dos hidrogênios aromáticos aparecem como um dupletto em 7,15 ppm com  $J=8,23$  Hz referente a C', um duplo dupletto em 7,54 ppm com  $J=1,86$  e  $8,23$  Hz atribuído a D' e outro dupletto em 7,37 ppm com  $J=1,86$  Hz. Os prótons das iminas ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) aparecem apenas em 9,82 ppm (F').

As ausências de sinais referentes aos prótons atribuídos no ligante com conformação E no composto C.5 é coerente com a substituição dos íons cloretos por íons cianatos, já que devido a introdução deste grupo volumoso, o produto majoritário exibe estrutura tendo o ligante na conformação ZZ.

Figura 24 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.4

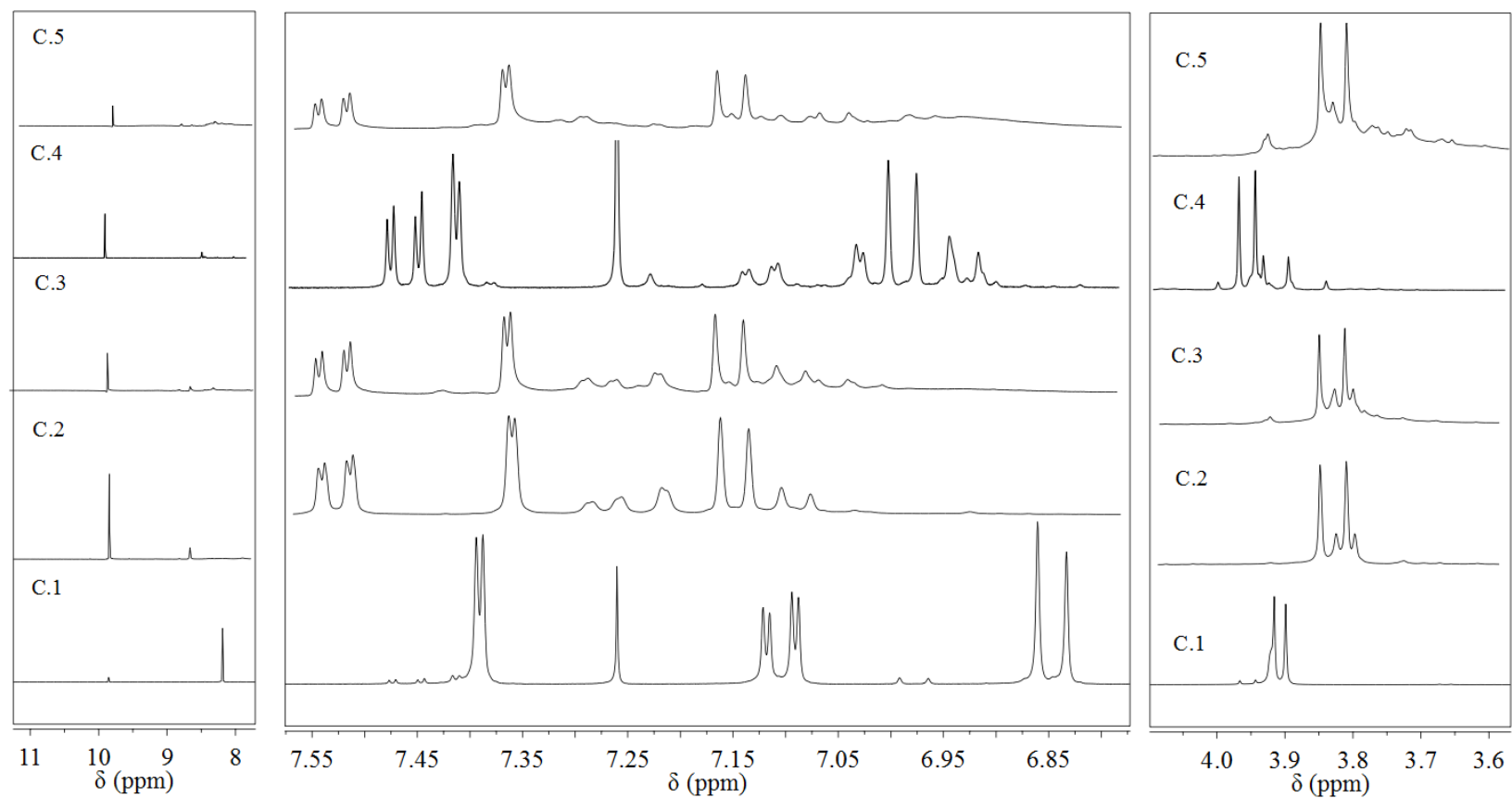
Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em CDCl<sub>3</sub>.Figura 25 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.5

Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em DMSO-d<sub>6</sub>.

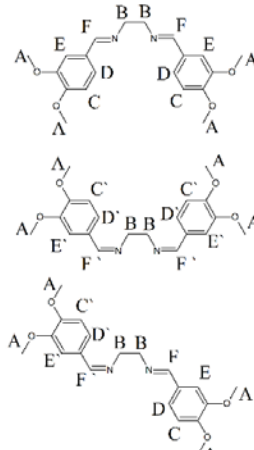
Figura 26 - Espectro de RMN H1 para o ligante C.1 e complexos C.2-C.5



Fonte: do autor.

Notas: Espectros obtidos operando a 300 MHz, amostras C.1 e C.4 solubilizadas em CDCl<sub>3</sub> e C.2, C.3 e C.5 solubilizadas em DMSO-d<sub>6</sub>.

Tabela 12 -  $\delta$ (ppm) de  $^1\text{H}$  e  $J$ (Hz) para C.1 – C.5

Atribuições	C.1		C.2		C.3	
	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)
–O–CH <sub>3</sub> (A)	<b>3,90</b>	s	<b>3,85</b>	s	<b>3,85</b>	s
–NCH <sub>2</sub> – (B)	<b>3,94</b>	m	<b>3,81</b>	t-4,36	<b>3,81</b>	t- 3,82
Ar–H EM	<b>6,84</b>	d-8,25	7,09	d-8,46	7,09	d-8,42
Ar–H (D)	<b>7,10</b>	dd-1,89; 8,24	7,28	dd-1,45; 8,30;	7,28	dd-1,69; 8,42;
Ar–H (E)	<b>7,38</b>	d-1,86	7,22	d-1,46	7,22	1,68
–HC=N– (F)	<b>8,19</b>	s	8,62	s	8,62	s
Ar–H (C')	6,98	d-8,15	<b>7,15</b>	d-8,25	<b>7,15</b>	d-8,25
Ar–H (D')	7,46	dd-1,87; 8,15;	<b>7,53</b>	dd-1,82; 8,22;	<b>7,54</b>	dd-1,89; 8,25;
Ar–H (E')	7,41	d-1,94	<b>7,36</b>	d-1,74	<b>7,37</b>	d-1,84
–HC=N– (F')	9,85	s	<b>9,82</b>	s	<b>9,82</b>	s
Atribuições	C.4		C.5		Conformações (EE, ZZ e EZ)	
	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)		
–O–CH <sub>3</sub> (A)	<b>3,96</b>	m	<b>3,83</b>	m		
–NCH <sub>2</sub> – (B)						
Ar–H EM	6,92	d-8,45				
Ar–H (D)	7,12	dd-1,92; 8,28;				
Ar–H (E)	7,02	d-1,96				
–HC=N– (F)	8,39	s				
Ar–H (C')	<b>6,98</b>	d-8,17	<b>7,15</b>	d-8,23		
Ar–H (D')	<b>7,46</b>	dd-1,90; 8,17;	<b>7,54</b>	dd-1,86; 8,23;		
Ar–H (E')	<b>7,41</b>	d-1,85	<b>7,37</b>	d-1,86		
–HC=N– (F')	<b>9,86</b>	s	<b>9,82</b>	S		

Fonte: do autor.

Notas: Os valores destacados são referentes aos sinais mais intensos observados nos espectros. Na última coluna são apresentadas as conformações EE, ZZ e ZE, referentes ao ligante, as quais a nomenclatura foram mantidas para os compostos de coordenação para simplificação.

### 5.2.2.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para o ligante C.1

O espectro de RMN  $C^{13}$  do ligante 3,4dm-1,2am, de forma análoga ao que ocorre no espectro de  $^1H$ , o ambiente químico interfere nos valores dos deslocamentos químicos. É possível notar na Figura 27 pelos sinais na faixa de 108,66 a 151,30 ppm, que a combinação de dos grupos substituintes do anel aromático geram uma blindagem crescentes dos carbonos aromáticos na ordem de  $c > d > e > f > g > h$ .

A presença de substituintes nos anéis aromáticos altera as propriedades da Base de Schiff, podendo modificar suas estruturas eletrônica e conformacional e conseqüentemente o deslocamento químico na espectrometria de RMN (HANSEN; ROZWADOWSKI; DZIEMBOWSKA, 2009). O deslocamento para  $^{13}C$  no benzeno é 128,5 ppm onde os seis carbonos são equivalentes. A equivalência deixa de existir nas diferentes posições do anel (ipso, orto, meta e para) quando têm-se um substituinte no anel. Na Tabela 13 são mostrados incrementos, ou seja, variações obtidas empiricamente no deslocamento químico para benzenos monosubstituídos, contendo o substituinte (OCH<sub>3</sub>) e o substituinte CH=NCH<sub>2</sub>Ph que se assemelha com o substituinte do anel aromático que constitui o ligante C.1 (EWING, 1979). Desse modo somando as variações nos deslocamentos químicos que os três substituintes nas posições 1,3 e 4 causam nos carbonos do anel, e usando esses cálculos como um modelo, os resultados nos fornecem valores próximos aos obtidos para o ligante C.1, e auxiliam nas atribuições de sinais. Na Tabela 14 mostra os valores dos deslocamentos químicos calculados para o modelo e os deslocamentos para o ligante C.1.

Ainda na Figura 27, nota-se sinais (a) em 55,91 ppm (—OCH<sub>3</sub>), (b) em 61,64 ppm (—CH<sub>2</sub>—), e (i) em 162,19 ppm (—HC=N—). No espectro  $C^{13}$ /Dept-135 o sinal referente ao (—CH<sub>2</sub>—) aparece invertido em relação aos sinais CH e CH<sub>3</sub> e no espectro  $C^{13}$ /Dept-90 aparecem somente os sinais que possuem um próton. Assim como os sinais do espectro de RMN de  $^1H$  o os sinais do espectro de  $^{13}C$  estão de acordo com a literatura (LAYE, 2007; KHALAJI, et al., 2013).

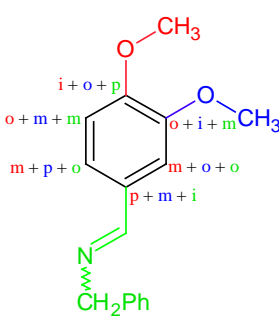
Tabela 13 - Incrementos de Substituintes de  $C^{13}$  para anéis benzênicos

Substituintes	C ipso	C orto	C meta	C para <sup>n</sup>	Referência
OCH <sub>3</sub>	+33,5	-14,4	+1	-7,7	(p.652) <sup>1</sup>
CH=NCH <sub>2</sub> Ph	+7,6	-	-	+2,2	(p. 513) <sup>2</sup>

Fonte: do autor.

Notas: <sup>1</sup>(PAVIA, et al., 2013); <sup>2</sup>(EWING, 1979).

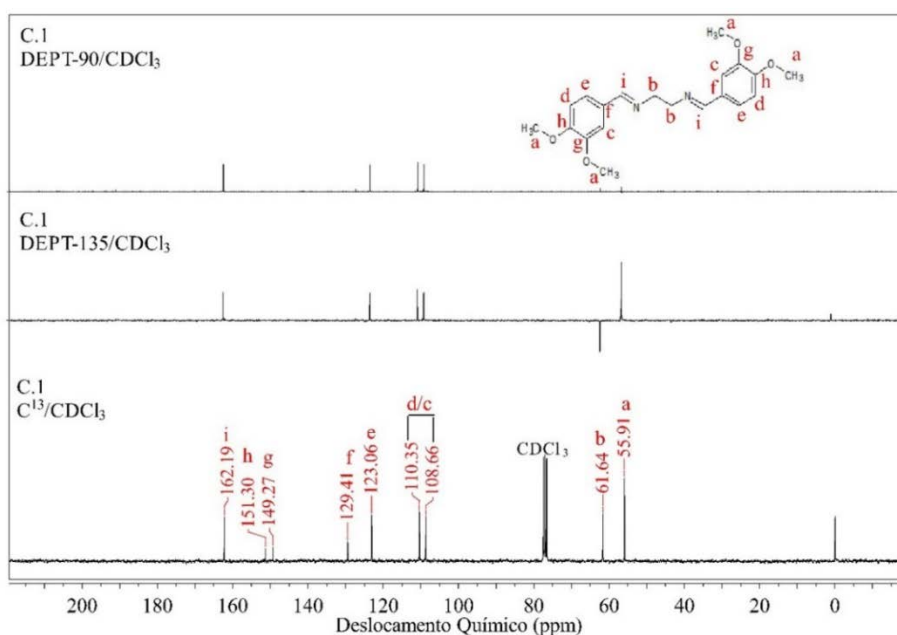
Tabela 14 – Cálculos dos efeitos causados pelos substituintes  $\delta$  (ppm) de  $^{13}\text{C}$  para anéis benzênicos comparados os  $\delta$  (ppm) obtidos para C.1

	$\delta$ (ppm) Calculados para C Ar de $(\text{OCH}_3)_2\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$	$\delta$ (ppm) Obtido para C.1	Atribuições para C.1
	$128,5 + i + o + p = 149,8$	151,3	h
	$128,5 + o + m + m = 115,1$	108,66 ou 110,35	c ou d
	$128,5 + m + p + o = 121,8$	123,06	e
	$128,5 + p + m + i = 129,4$	129,41	f
	$128,5 + m + o + o = 115,1$	108,66 ou 110,35	c ou d
	$128,5 + o + i + m = 147,6$	149,27	g

Fonte: do autor.

Nota: i, o, m e p são posições ipso, orto, meta e para respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER, KIEMLE, 2007).

Figura 27 – Espectro de RMN  $\text{C}^{13}$ /DEPT para ligante C.1



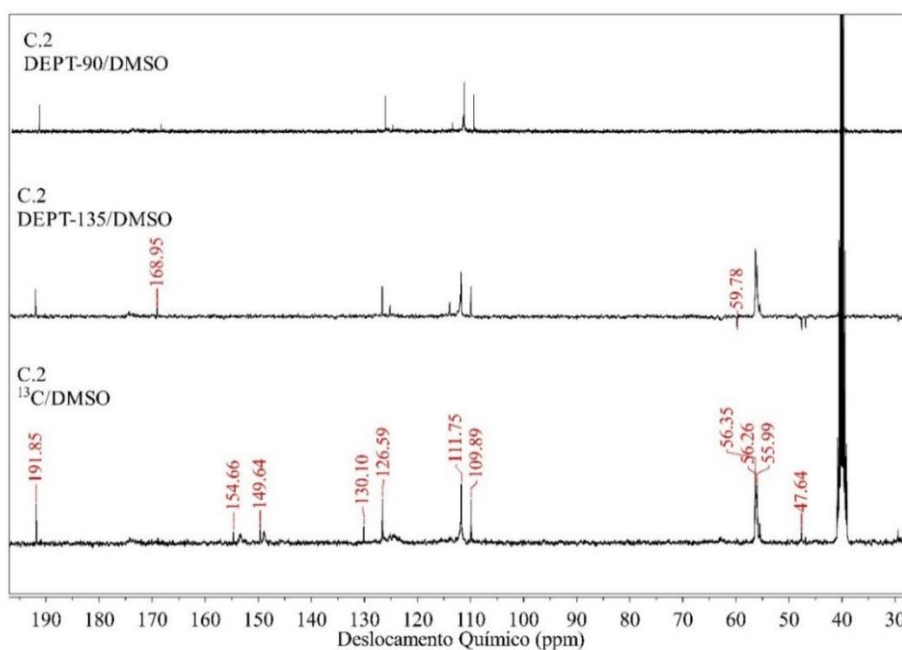
Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.2.2.4 Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para os complexos C.2 – C.5

Os dados dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os compostos **C.1-C.5** (Figura 27 - 32) indicam a formação dos compostos de coordenação. Na região de 162-192 ppm aparece o sinal em 162,19 ppm em **C.1** que desloca para 168,95 ppm no espectro do composto **C.2** (Figura 28), e para 168,95 e 170,07 ppm no espectro do composto **C.3** (Figura 29) que são referentes aos carbonos da imina ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) na conformação E. Os sinais mais intensos em 191,85 ppm nos espectros dos compostos **C.2**, **C.3** e **C.5** (Figuras 28, 29 e 31 respectivamente), assim como o sinal em 190,93 ppm no espectro do composto **C.4** (Figura 30) são atribuídos aos carbonos da imina na conformação Z. Através dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN dos compostos C.1-C.5 (Figura 32) mostram muitos sinais próximos aos valores atribuídos ao ligante, composto C.1, na região de carbonos aromáticos de 108,66 a 151,30 ppm, e também na região 45 a 65 ppm referentes aos carbonos dos grupos metilas ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) e metilenos ( $-\text{NCH}_2-$ ), que contribuem para a interpretação de misturas de produtos com diferentes conformações (EE, ZZ, ZE). Na Tabela 15 estão organizados todos os sinais observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos C.1-C.5.

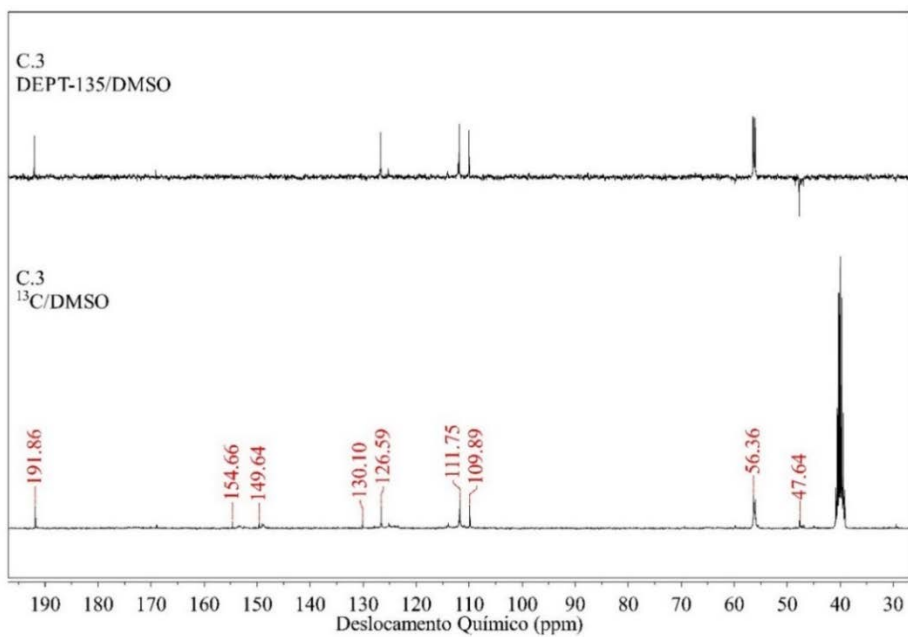
Figura 28 – Espectro de RMN  $\text{C}^{13}$ /DEPT para o complexo C.2



Fonte: do autor.

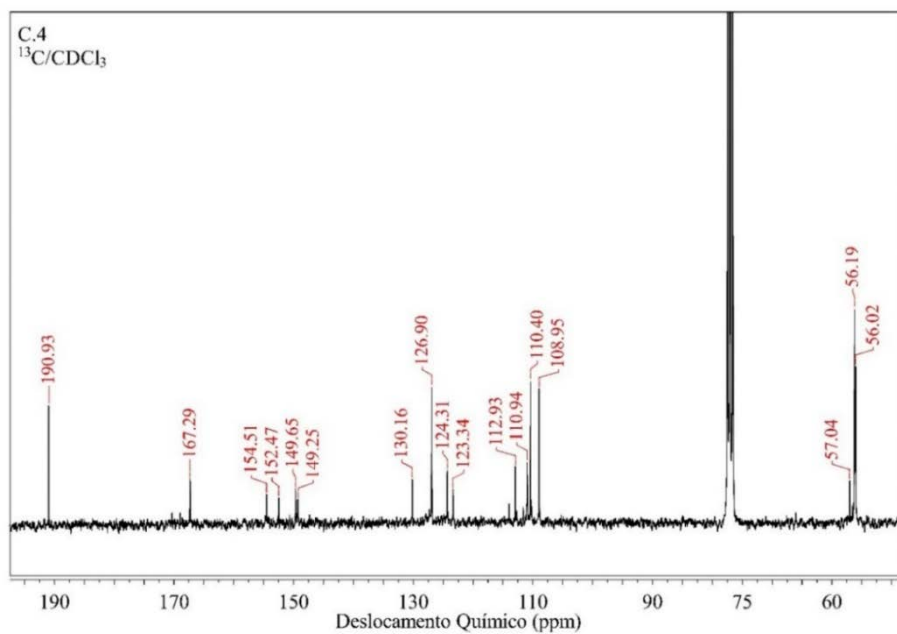
Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Figura 29- Espectro de RMN  $C^{13}$ /DEPT para C.3

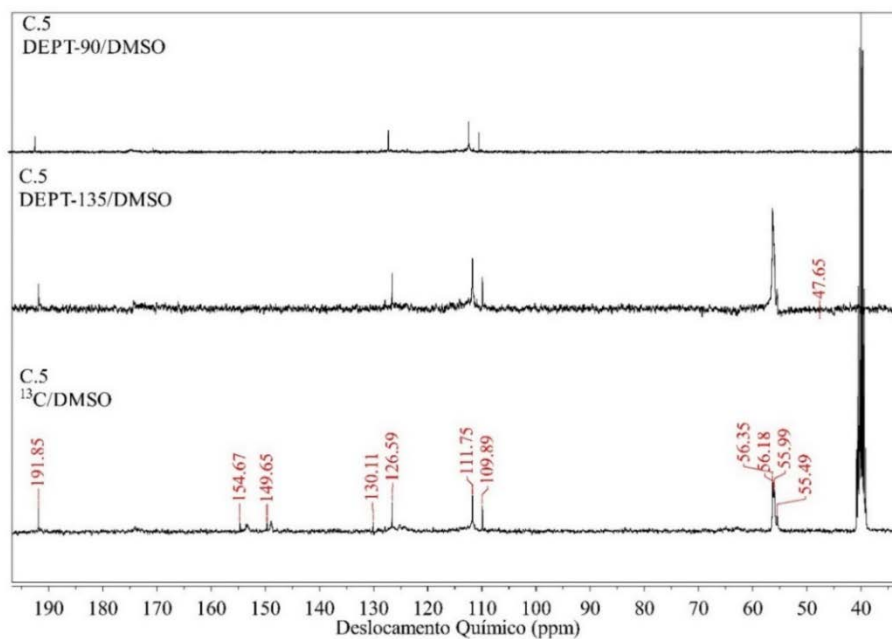
Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $DMSO-d_6$

Figura 30 – Espectro de RMN  $C^{13}$  para C.4

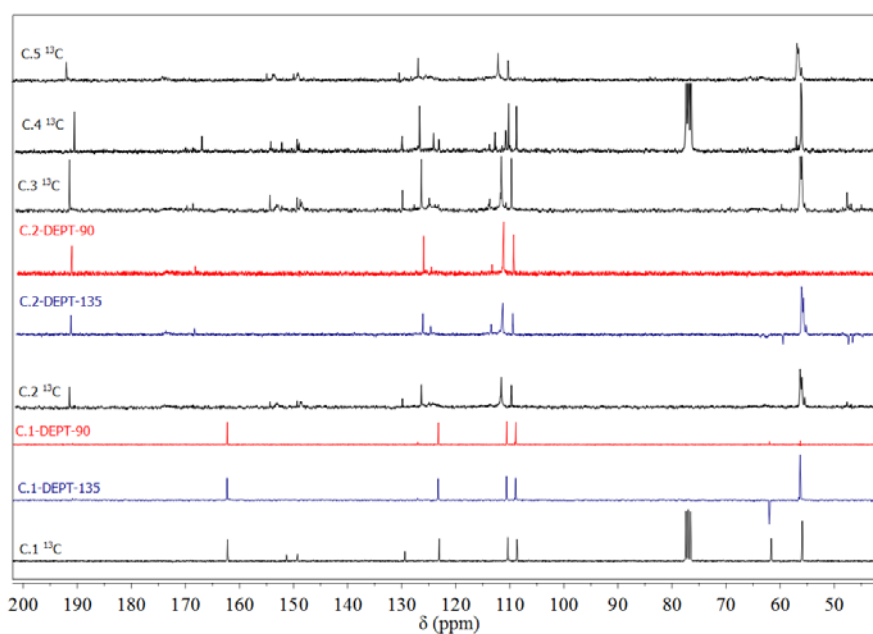
Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $CDCl_3$ .

Figura 31 – Espectro de RMN  $C^{13}$ /DEPT para C.5

Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $DMSO-d_6$

Figura 32– Espectros de RMN  $C^{13}$  para C.1 a C.5 e DEPT para C.1 e C.2

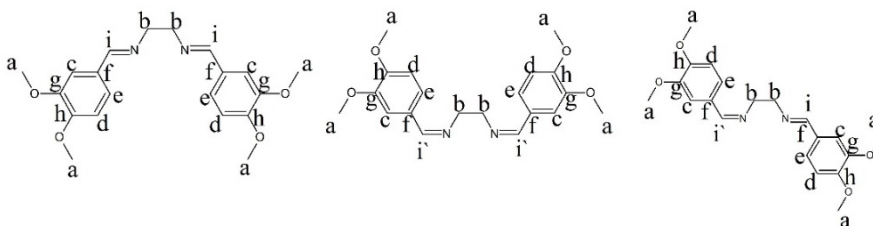
Fonte: do autor.

Notas: Espectros obtidos operando a 75 MHz, amostras C.1 e C.4 solubilizadas em  $CDCl_3$  e C.2, C.3 e C.5 solubilizadas em  $DMSO-d_6$ .

Tabela 15 -  $\delta(\text{ppm})$  de  $^{13}\text{C}$  para C.1, C.2, C.3, C.4 e C.5

Carbonos	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5
	$\delta(\text{ppm})$				
a	55,91	55,52	55,99	56,02	55,49
		55,99	56,26	56,19	55,99
		56,26	56,36		56,18
		56,35			56,35
b		46,87	46,87		
		47,67	47,64		
	64,64	59,78	59,78	66,07	
c ou d	108,66	109,89	109,89	108,95	109,89
	110,35	111,75	110,91	110,40	111,75
		113,91	111,75	110,94	
			11,93	111,62	
			113,91	113,97	
e	123,06	125,14	125,14	123,34	126,59
		126,59	126,59	124,31	
				126,90	
f	129,41	130,10	127,89	130,16	130,59
			130,10		
g	149,27	148,81	148,77	149,25	149,65
		149,64	148,99	149,65	
			149,64		
h	151,30	153,54	153,48	152,47	154,67
		154,66	154,66	154,47	
i	162,19	168,95	168,95	167,29	
			170,07		
i`		191,85	191,86	190,93	191,85

Conformações  
EE, ZZ, ZE



Fonte: do autor.

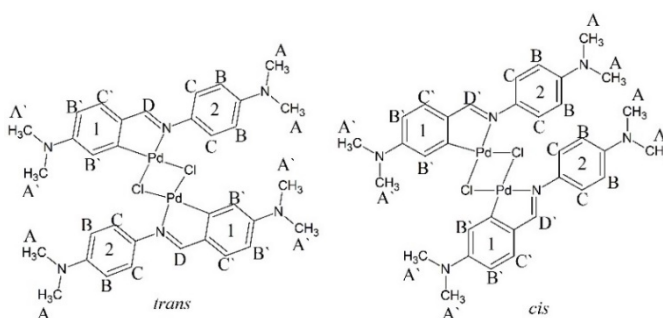
#### 5.2.2.5 Espectros de RMN de $^1\text{H}$ para o ligante C.6 e para o complexo C.7

Na Figura 34 é exibido o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante imínico (C.6), onde nota-se dois singletos em 2,96 e 3,04 ppm referentes aos hidrogênios das metilas do grupo

amino (A/A'). Entre 6,5 a 8 ppm percebe-se sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, o tripleto centrado em 6,75 ppm com  $J = 9,28$  Hz refere-se aos hidrogênios na posição meta em relação a imina (B/B') e os dubletos centrados em 7,22 e 7,66 ppm com  $J = 9,28$  e 8,89 Hz respectivamente foram atribuídos aos hidrogênios nas posições orto em relação a imina (C/C'). O singlete na região de campo baixo em 8,38 ppm foi atribuído ao hidrogênio da imina (D) (AKABA; SAKURAGI; TOKUMARU, 1985).

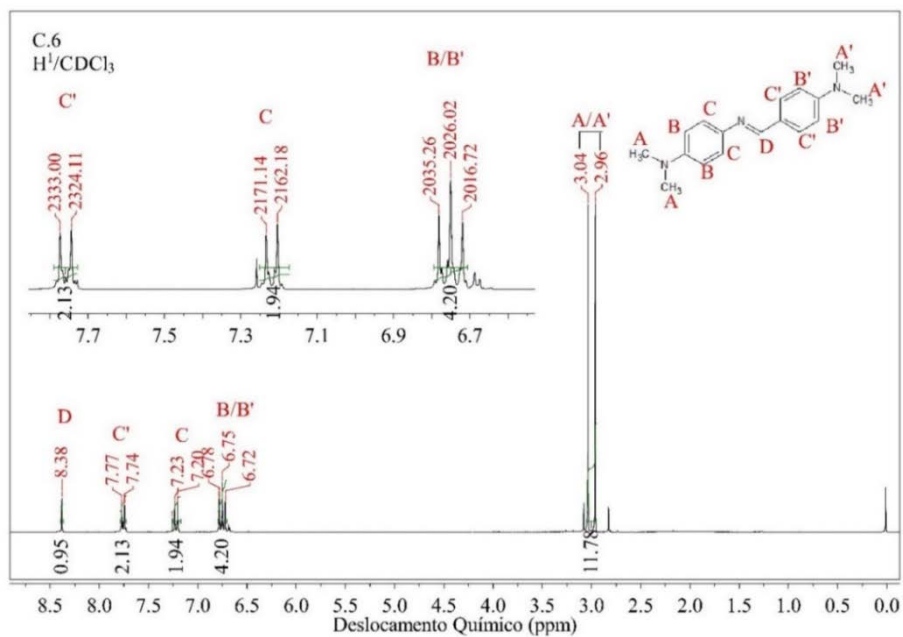
Ao realizar a espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  para o produto (C.7) da reação entre o ligante C.6 e o precursor (P.2) obteve-se um espectro com muitos sinais como pode ser constatado pela análise da Figura 35. A presença de muitos sinais no espectro de C.7 em regiões próximas aos sinais do observados para C.6, pode ser indício de formação de isômeros cis/trans (Figura 33) (TJOSAAS; FIKSDAHL, 2007).

Figura 33 – Isômeros cis/trans do complexo C.7

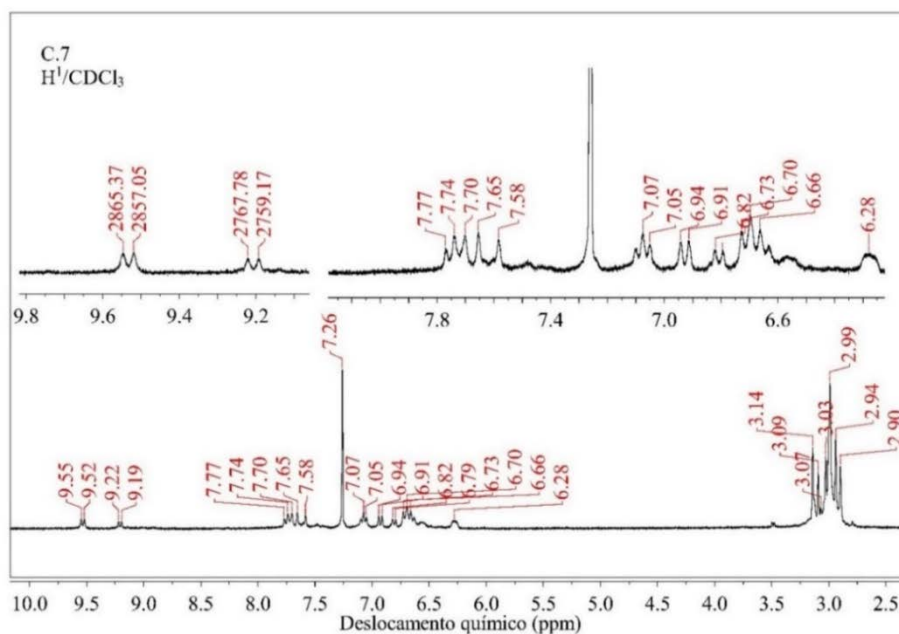


Fonte: do autor.

Na região de campo alto os sinais em 2,90 ppm, 2,94 ppm, 3,03 ppm 3,14 ppm, 3,07 ppm e 3,09 ppm foram atribuídos aos hidrogênios das metilas nos diferentes isômeros (A/A'). Os dubletos em 6,65 ppm com  $J = 8,70$  Hz, 6,71 ppm com  $J = 8,91$  Hz, 6,81 ppm com  $J = 9,21$  Hz e 6,93 ppm com  $J = 7,67$  Hz foram atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono na posição meta no anel aromático em relação a imina (B/B'). O tripleto em 7,08 ppm com  $J = 7,16$  Hz e o multipletto em 7,69 ppm foram atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos na posição orto em relação a imina (C/C'). Os hidrogênios fortemente desblindados da imina (D/D') aparecem no espectro como dois dubletos centrados em 9,21 ppm com  $J = 8,61$  Hz e 9,53 ppm

Figura 34 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.6

Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em  $CDCl_3$ .Figura 35 – Espectro de RMN  $H^1$  para C.7

Fonte: do autor.

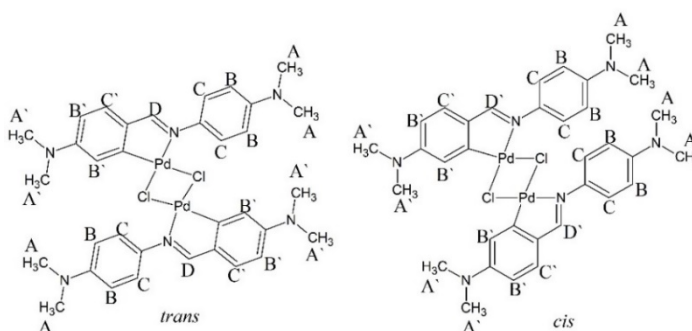
Notas: Espectro obtido operando a 300 MHz e amostra solubilizada em  $DMSO-d_6$ .

com  $J = 8,32$  Hz. Os sinais duplicados podem ser origem do acoplamento dos hidrogênios orto D e C no isômero *trans* e D' e C no isômero *cis*, devido ao paládio(II) formar estruturas planas no anel 1 (Figura 33) tende a permanecer no plano, desse modo diferentemente dos hidrogênios na posição orto em relação a imina do anel 2 nos isômeros de C.7 ou no ligante C.6 os hidrogênios D/D' estão muito próximos aos hidrogênios C. Na Tabela 16 estão expostos os sinais observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  de C.6 e C7.

Tabela 16 -  $\delta$ (ppm) de  $^1\text{H}$  e  $J$ (Hz) para o ligante C.6 e o complexo C.7

Atribuições	C.6		C.7	
	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J$ (Hz)
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (A/A')	2,96	S	2,90	S
	3,04	S	2,94	S
			3,03	S
			3,14	S
			3,07	S
Ar-H (B/B')	6,75	t-9,28	6,65	d-8,70
			6,71	d-8,91
			6,81	d-9,21
			6,93	d-7,67
Ar-H (C/C')	7,22	d-9,28	7,08	t-7,16
	7,66	d-8,89	7,69	M
-HC=N- (D/D')	8,38	S	9,21	d-8,61
			9,53	d-8,32

Isômeros



Fonte: do autor.

### 5.2.2.6 Espectros de RMN de $\text{C}^{13}$ para o ligante C.6 e para o complexo C.7

No espectro de RMN de  $C^{13}$ /DEPT-45 do composto C.6 que está representado na Figura 34, verifica-se os sinais de campo alto em 40,23 ppm e 40,96 ppm que foram atribuídos aos carbonos das metilas (a/a'), e como esperado não estão presentes no espectro  $C^{13}$ /DEPT-90. O sinal em 156,81 ppm presentes nos espectros  $^{13}C$ /DEPT-90 e 45 foram atribuídos ao carbono fortemente desblindado da imina (f). Já os sinais observados na faixa entre 111 a 153 ppm foram atribuídos aos carbonos aromáticos.

Da mesma maneira realizada na análise dos sinais referentes aos carbonos aromáticos do composto C.1, foi também empregada para o composto C.6. Na Tabela 17 são mostrados incrementos, ou seja, variações obtidas empiricamente no deslocamento químico para benzenos monosubstituídos, agora contendo o substituinte ( $NCH_3$ ) em ambos os anéis, e os substituintes  $CH=NPh$  e  $N=CHPh$  que se assemelha com o substituinte dos anéis aromático 1 e 2 respectivamente (Figura 33) constituintes do ligante C.6. (EWING, 1979). Somando as variações nos deslocamentos químicos que os dois substituintes nas posições 1 e 4 causam nos carbonos de cada anel, e usando esses cálculos como modelos, os resultados nos fornecem valores próximos aos obtidos para C.6, e auxiliam nas atribuições de sinais. Na Tabela 18 mostra os valores dos deslocamentos químicos calculados para o modelo e os deslocamentos químicos para C.6.

Deste modo os sinais observados nos espectros RMN  $C^{13}$ /DEPT-90 e 45 na Figura 34 em 111,69 e 113,23 ppm foram atribuídos aos carbonos b/b', o sinal em 121,95 ppm atribuído ao carbono c e o sinal em 129,95 ppm atribuídos ao carbono c'. Já os sinais referentes aos carbonos não protonados e que são observados somente no espectro RMN  $C^{13}$  são notados em 125,12 ppm atribuído a d', em 142,26 ppm atribuído a d, em 148,93 ppm atribuído a e, 152,09 atribuído a e'.

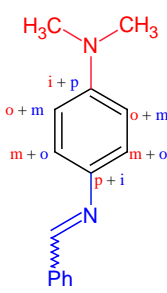
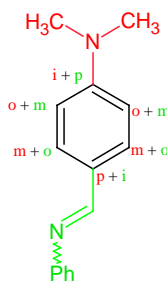
Tabela 17 - Incrementos de Substituintes de  $C^{13}$  para anéis benzênicos

Substituintes	C ipso	C orto	C meta	C para	Referência
$N(CH_3)_2$	22,4	-15,7	0,8	-11,8	(p. 216) <sup>1</sup>
$CH=NPh$	8,9	1,7	1,3	3,9	(p.513) <sup>2</sup>
$N=CHPh$	24,7	-6,5	1,3	-1,5	(p.516) <sup>2</sup>

Fonte: do autor.

Nota: <sup>1</sup>(SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2007), <sup>2</sup>(EWING, 1979).

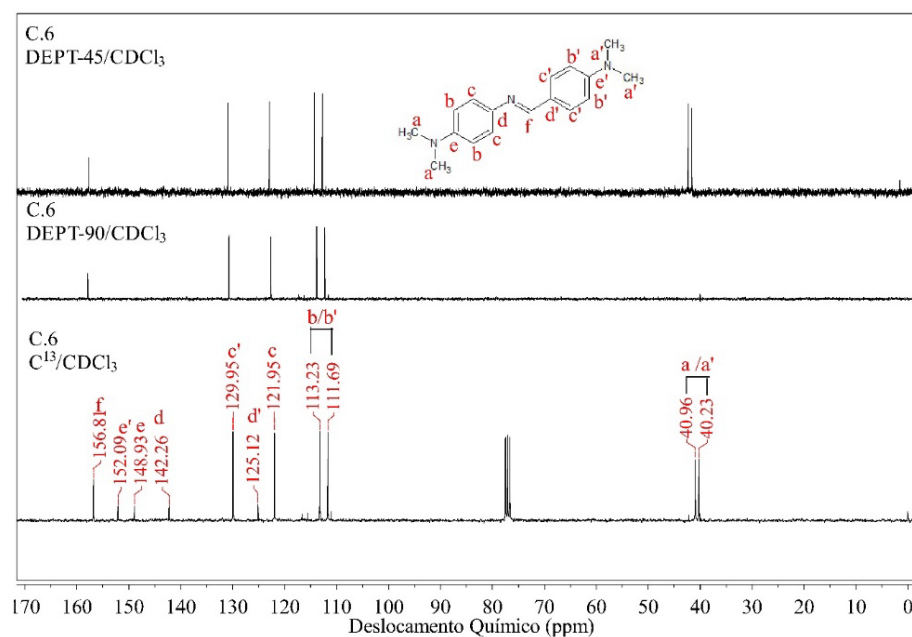
Tabela 18 – Cálculos dos efeitos causados pelos substituintes no  $\delta$  (ppm) de  $^{13}\text{C}$  para anéis benzênicos, comparados com os  $\delta$  (ppm) obtidos para C.6

	$\delta$ (ppm) Calculados para C Ar de $(\text{CH}_3)_2\text{NPhN}=\text{CHPh}$	$\delta$ (ppm) Obtido para C.6	Atribuições para C.6
	$128,5 + i + p = 149,4$	148,93	E
	$128,5 + o + m = 114,1$	111,69 ou 113,23	b ou b'
	$128,5 + m + o = 122,8$	121,95	C
	$128,5 + p + i = 141,4$	142,26	D
	$128,5 + m + o = 122,8$	121,95	C
	$\delta$ (ppm) Calculados para C Ar de $(\text{CH}_3)_2\text{NPhCH}=\text{NPh}$	$\delta$ (ppm) Obtido para C.6	Atribuições para C.6
	$128,5 + i + p = 154,8$	152,09	e'
	$128,5 + o + m = 114,1$	111,69 ou 113,23	b ou b'
	$128,5 + m + o = 131$	129,95	c'
	$128,5 + p + i = 125,6$	125,12	d'
	$128,5 + m + o = 131$	129,95	c'
$128,5 + o + m = 114,1$	111,69 ou 113,23	b ou b'	

Fonte: do autor.

Nota: i, o, m e p são posições ipso, orto, meta e para respectivamente, (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2007).

Figura 36 – Espectro de RMN de  $\text{H}^1$  para o composto C.6



Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $\text{CDCl}_3$ .

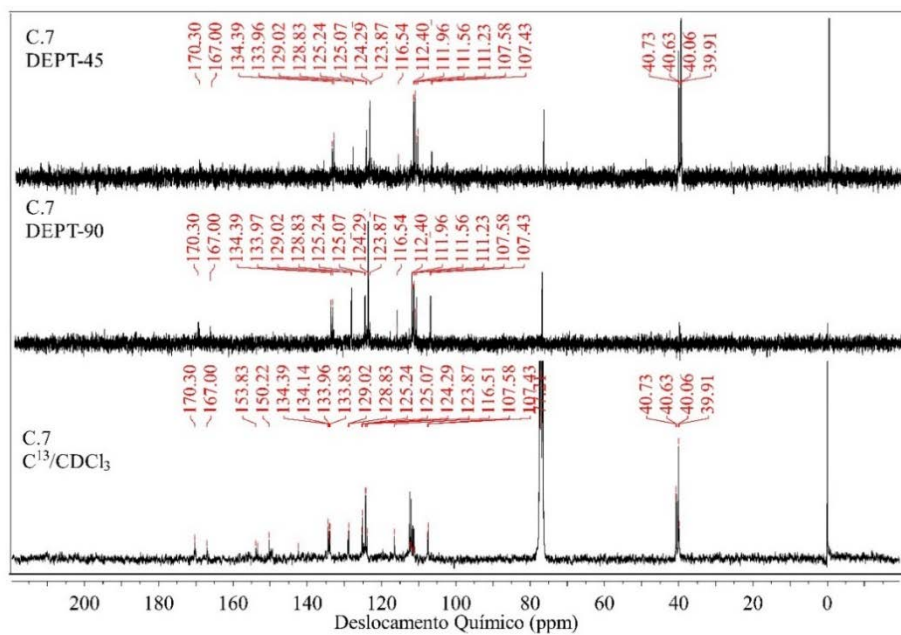


Os espectros de RMN  $C^{13}$ /DEPT do composto C.7 estão representados na Figura 37 e podem ser interpretados de maneira semelhante ao espectro de RMN  $^1H$  para C.7, onde também se observa a presença de muitos sinais nos espectros de RMN  $C^{13}$ /DEPT próximos aos sinais atribuídos para os carbonos no espectro para C.6 corroborando com a hipótese de formação de isômeros cis/trans de C.7. Os sinais em 39,91 ppm, 40,06 ppm, 40,63 ppm e 40,73 ppm dos espectros RMN  $C^{13}$ /DEPT-45 foram atribuídos aos carbonos das metilas (a/a'). Os sinais em 107,43 ppm, 107,58 ppm, 111,23 ppm, 111,56 ppm, 111,97 ppm 112,40 ppm e 116,54 ppm presentes nos espectros RMN  $C^{13}$ /DEPT-90 e 45 foram atribuídos aos carbonos (b/b'), onde também são observados os sinais 123,87 ppm, 124,29 ppm, 125,07 ppm 125,24 ppm, 128, 08 ppm 129, 02 atribuídos aos carbonos em, além dos sinais em 133, 96 ppm e 134,29 ppm atribuídos aos carbonos (c') que não estão ligados ao paládio(II). Já os sinais em 133,83 ppm e 134,14 ppm que estão presentes somente do espectro de RMN  $C^{13}$  e não nos espectros DEPT-90 e 45, que referem-se a carbonos não protonados, são atribuídos ao carbonos (c') ligados ao paládio(II) sendo estas observações fortes indícios da formação do composto ciclometalado como proposto. Outros sinais notados somente no espectro de RMN  $^{13}C$  são: 142,36 ppm atribuído aos carbonos (d), 150,22 ppm atribuídos aos carbonos (e), 153,37 ppm e 153,83 ppm atribuídos aos carbonos (e'). A Figura 38 mostra em destaque (100-160ppm) os sinais que aparecem na região de carbonos aromáticos.

Ainda na Figura 37 verifica-se sinais em 167,00 ppm e 170,32 ppm referente aos carbonos da iminas nos diferentes isômeros (f/f'), que estão deslocados para campos mais baixos em relação ao carbono da imina do composto C.6 que aparece em 156,81 ppm. Esse deslocamento assim como outros que podem ser constatados analisando a Tabela 19 também fortes indícios da formação do composto ciclometalado C.7.

Na Tabela 19 encontra-se os dados dos espectros RMN  $^{13}C$ /DEPT-90 e 45 para C.6 e C.7 de forma comparativa facilitando a compreensão da interpretação aplicada para os sinais obtidos em seus espectros.

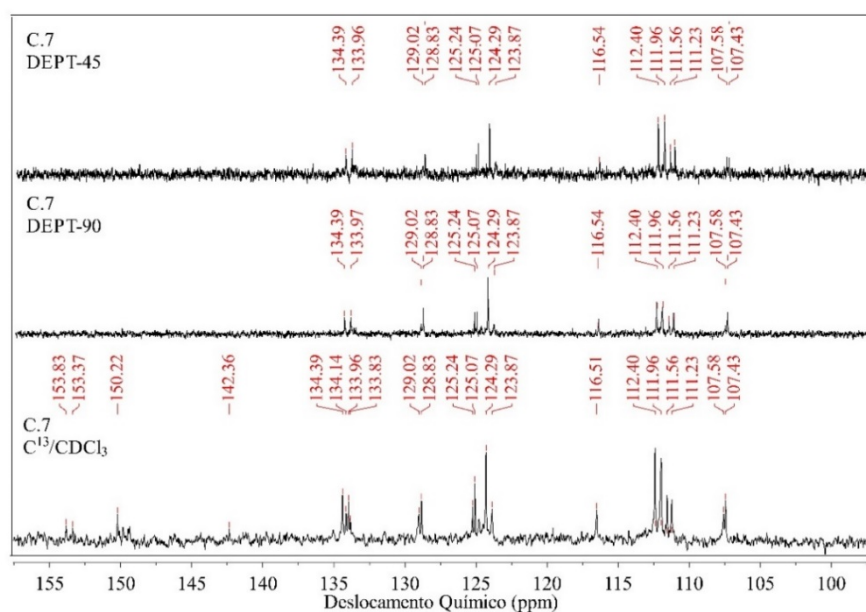
Figura 37 – Espectro de RMN de  $C^{13}$ /DEPT para o composto C.7



Fonte: do autor.

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $CDCl_3$ .

Figura 38 – Destaque na região 95 a 160 ppm do espectro de RMN  $C^{13}$ /DEPT para o composto C.7



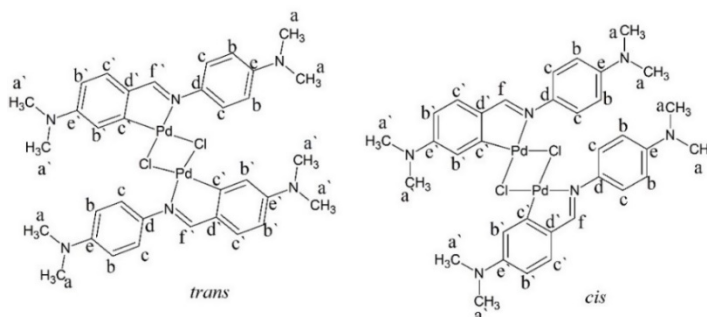
Fonte: do autor

Notas: Espectro obtido operando a 75 MHz e amostra solubilizada em  $CDCl_3$ .

Tabela 19 -  $\delta$ (ppm) de  $C^{13}$ /DEPT para C.6 e C.7

Carbonos	$C^{13}$		DEPT-90		DEPT-45	
	C.6	C.7	C.6	C.7	C6	C.7
a/a`	40,23	39,91			40,96	39,93
	40,96	40,06			40,23	40,07
		40,73				40,64
		40,63				40,74
b/b`	111,69	107,43	111,69	107,43	111,69	107,43
	113,23	107,58	113,23	107,58	113,23	107,58
		111,23		111,23		111,23
		111,55		111,56		111,56
		111,97		111,97		111,97
		112,40		112,40		112,40
		116,51		116,54		116,54
c	121,95	123,87	121,95	123,87	121,95	123,87
		124,29		124,29		124,29
		125,07		125,07		125,07
		125,24		125,24		125,24
		128,083		128,083		128,083
		129,02		129,02		129,02
d`	125,12	*				
c`	129,95	133,83	129,95	**	129,95	**
		133,96		133,96		133,96
		134,14		**		**
		134,39		134,39		134,39
d	142,26	142,36				
e	148,93	150,22				
e`	152,09	153,37				
		153,83				
f/f`	156,81	167,00	156,81	167,00	156,81	167,00
		170,32		170,32		170,32

Isômeros



Fonte: do autor.

Notas: \* Os sinais referentes ao carbono (d`) podem estar sobrepostos aos sinais de carbono em.

\*\* A ausência desses sinais nos DEPT-90 e 45 indicam a perda de H pela ciclometalação.

### 5.2.3 Espectrometria na região do Infravermelho

Nesta seção serão apresentados os espectros de infravermelho dos ligantes e dos complexos sintetizados, assim como de seus reagentes.

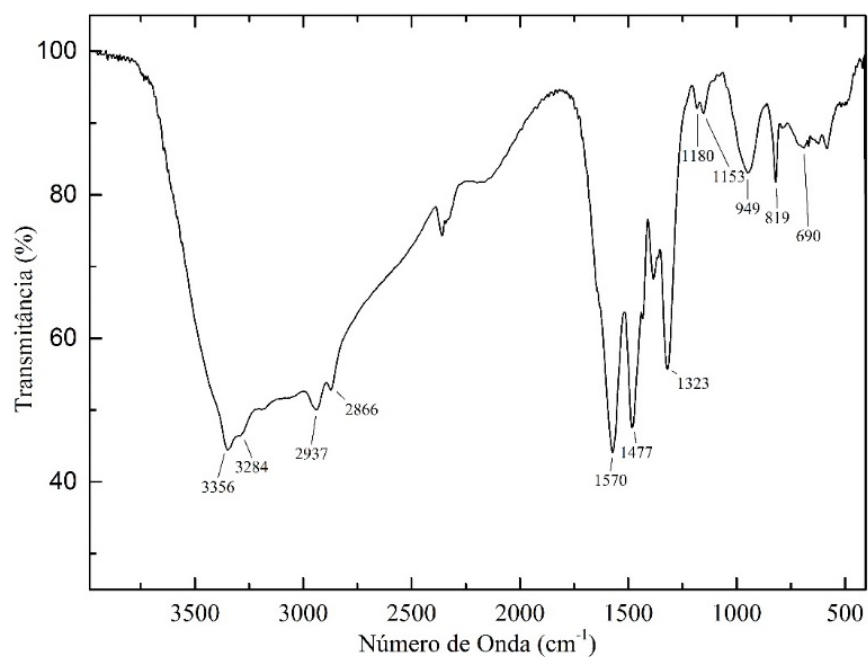
#### 5.2.3.1 Espectro de Infravermelho do ligante C.1

A espectroscopia de radiação no infravermelho é, sem dúvida, uma das técnicas instrumentais mais importantes e de ampla utilização. Os espectros permitem a identificação de grupos funcionais que constituem a estrutura das substâncias.

Analisando o espectro de absorção na região IV do reagente etilenodiamina representado na Figura 39, pode-se constatar que duas bandas em 3356 e 3284  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibração de deformação axial assimétrica e simétrica de (N—H) em amins primárias, não são observadas no espectro do ligante C.1 representado na Figura 41. Assim como uma banda forte de deformação axial do grupo carbonila (C=O) conjugada com um grupo aromático em 1680  $\text{cm}^{-1}$ , mostrada no espectro do reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído na Figura 40, também não é observada no espectro do ligante, indicando que houve a formação de um novo produto (PAVIA, et al., 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Outras bandas de vibração como de deformação angular (N—H) no plano e fora do plano presentes em amins primárias, observadas no espectro de etilenodiamina em 1570 e 690  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, também não estão presentes no espectro do ligante 3,4dm-1,2am. E ocorre o mesmo com o duplete em 2839 e 2762  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibração de deformação axial (C—H) de aldeídos conjugados com grupos aromáticos observados no espectro do 3,4-dimetoxibenzaldeído. Essas observações juntamente com a presença de uma banda intensa e estreita em 1637  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a deformação axial da (C=N) são indícios de que houve a formação de uma Base Shiff como pretendido (KHALAJI, et al., 2013; ALBERT, et al., 1997; ARANHA, et al., 2007).

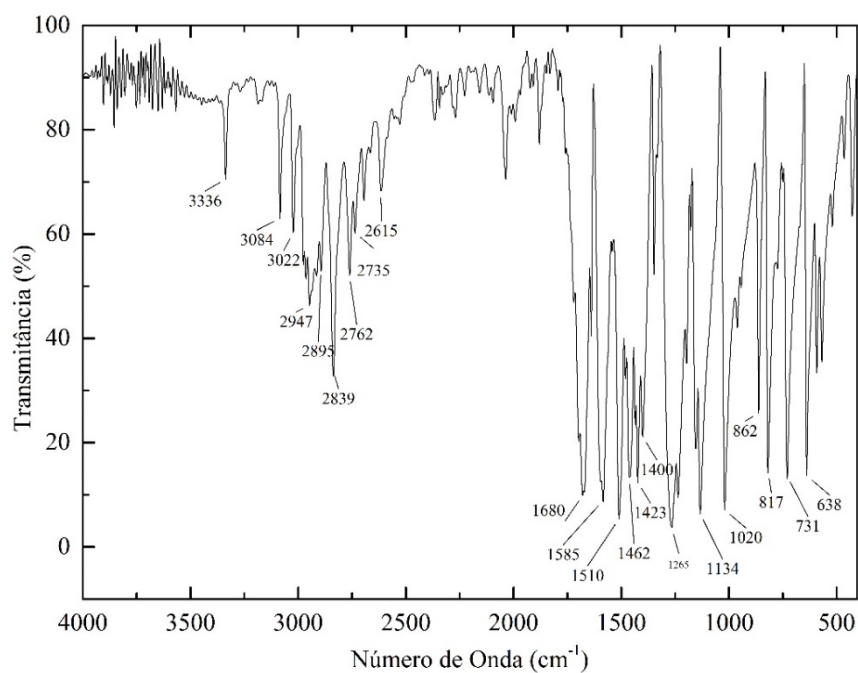
Figura 39 – Espectro de IV do reagente etilediamina



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

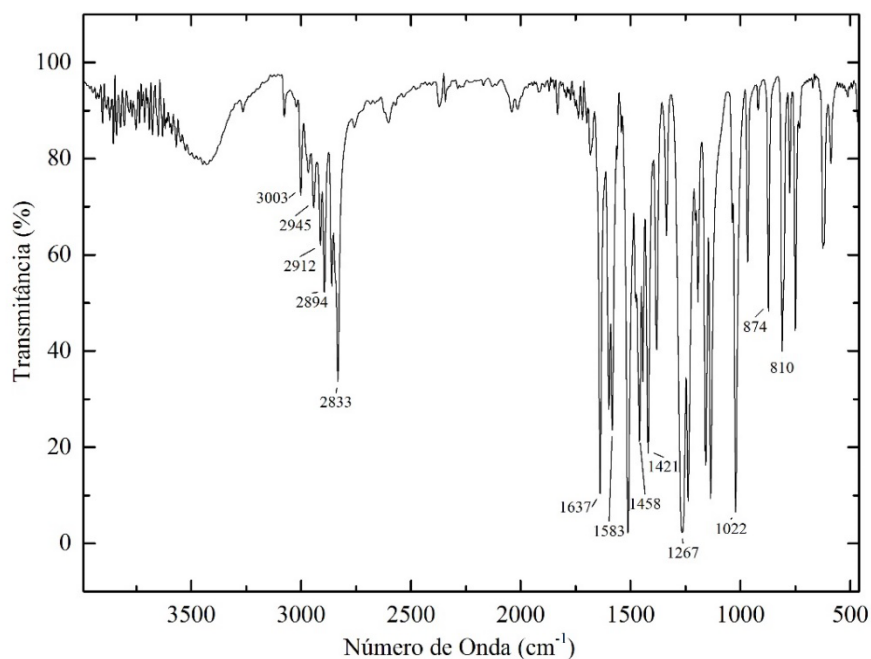
Figura 40 - Espectro de IV do reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Figura 41 – Espectro de IV do ligante C.1



Fonte: do autor.

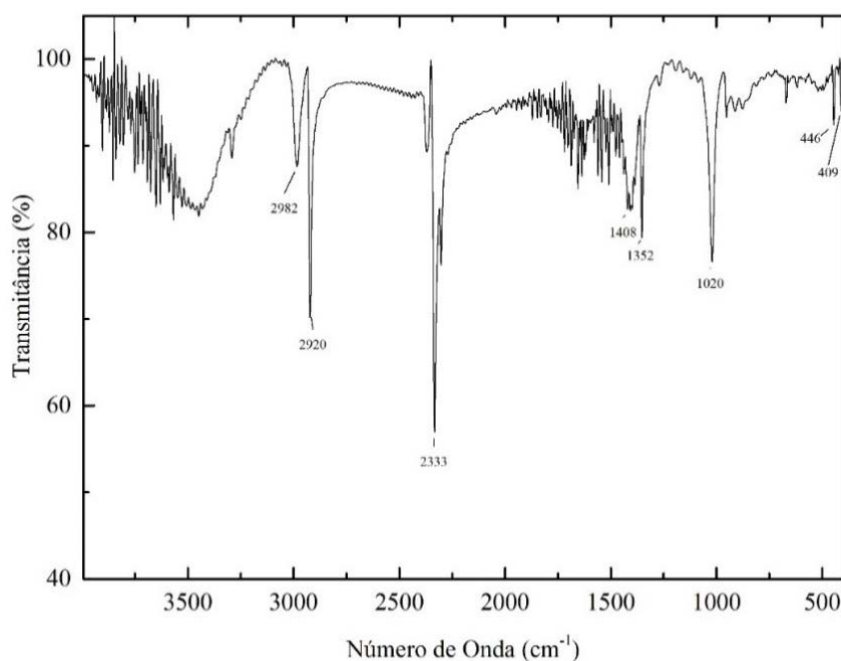
Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

### 5.2.3.2 Espectros de Infravermelho dos complexos C.2 – C.5

O espectro de absorção na região do IV para composto precursor P.1,  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ , (Figura 42) utilizado na síntese de C.2, mostra bandas de absorção em  $2982$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica e também em  $1408$  e  $1352\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a deformação angular assimétricas e simétrica C—H em grupo metila (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). A banda de deformação axial  $\text{C}\equiv\text{N}$  em nitrilas alifáticas geralmente aparece na faixa de  $2260$  a  $2240\text{ cm}^{-1}$ , no composto sintetizado a banda se desloca para  $2328\text{ cm}^{-1}$  caracterizando a formação do complexo de paládio(II) (NETTO, et al., 2001; WALTON, 1965). Em  $446$  e  $409\text{ cm}^{-1}$  mostram bandas atribuídas deformação angular para  $\text{C}\equiv\text{N}$  (SILVA, et al., 2014). Percebe-se no espectro de absorção do IV dos compostos C.1 e C.2 (Figura 43) a existência de muitas bandas comuns em relação as bandas do ligante C.1 no espectro do composto obtido e a ausência das bandas em  $2328$ ,  $446$  e  $409\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a  $\text{C}\equiv\text{N}$  do precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ , que indicam a formação do composto  $[\text{PdCl}_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$ .

Nota-se que a banda de deformação axial C=N no espectro do ligante 3,4dm-1,2am é deslocada de 1637 para 1626  $\text{cm}^{-1}$ , esse deslocamento ocorre devido ao paládio coordenar-se ao nitrogênio do ligante imínico, provocando uma diminuição da densidade eletrônica nas ligações já existentes para então formar a ligação coordenativa com o paládio. Desse modo a ligação C=N se enfraquece e conseqüentemente absorve em menores frequências (SARTO, et al., 2014).

Figura 42 – Espectro de IV do Precursor P.1

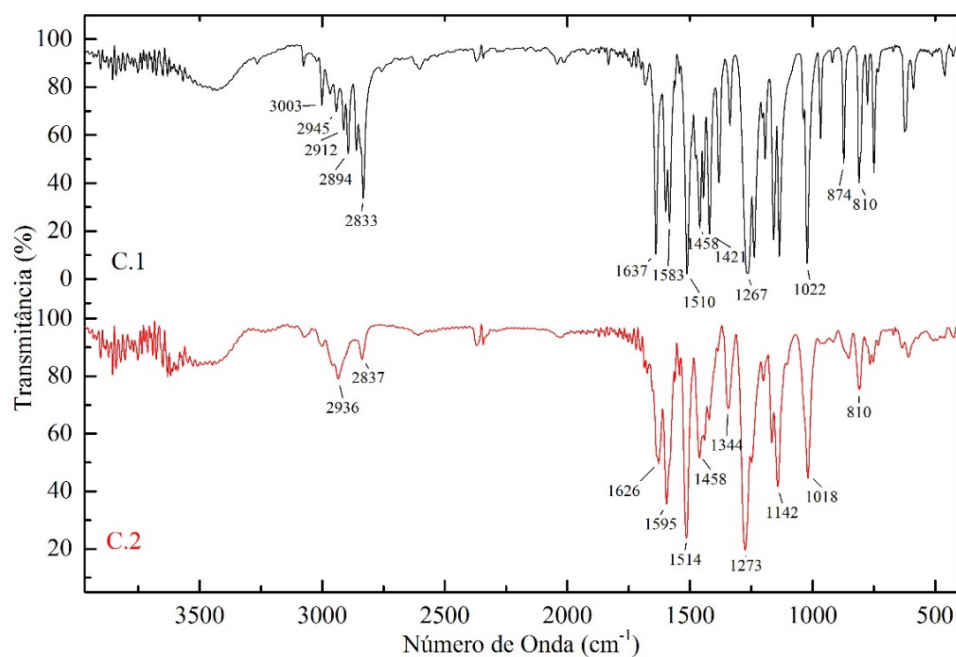


Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Os espectros dos compostos C.2 e C.3, como é mostrado na Figura 44, são muito semelhantes e, portanto, não é possível constatar a substituição de um íon cloreto por um íon brometo por espectrometria de IV (BOZZA, et al., 2014). Devido a vibração das ligações entre paládio(II) e os íons cloretos e brometos não serem evidências na região comum da espectrometria de infravermelho.

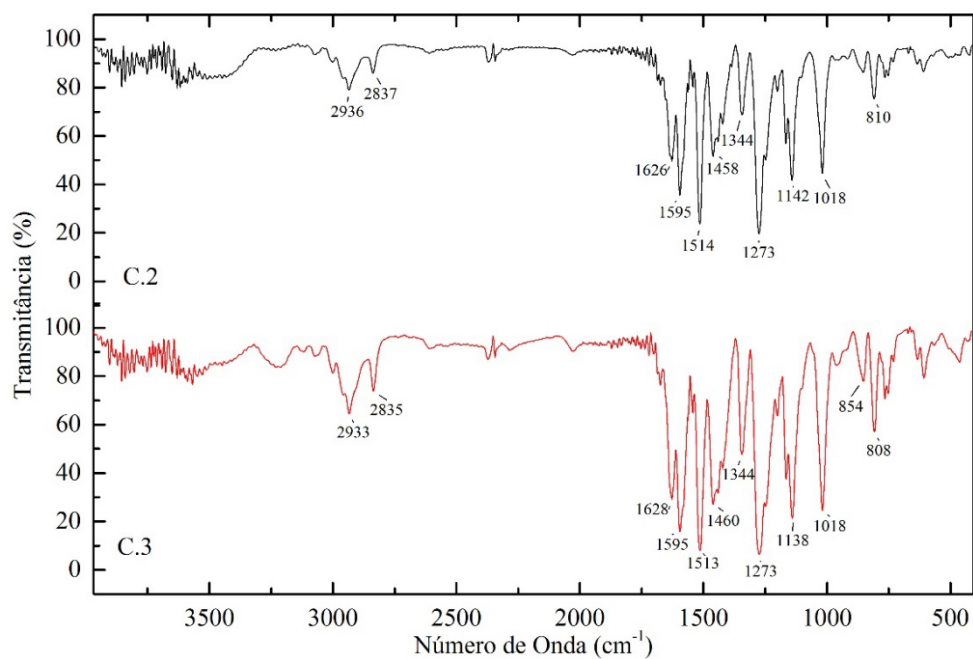
Figura 43 – Espectro de IV do ligante C.1 e do complexo C.2



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Figura 44 – Espectro de IV dos complexos C.2 e C.3



Fonte: do autor

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.



O íon azida pode coordenar-se a um átomo metálico de diferentes maneiras, como por exemplo, o modo terminal, em ponte entre dois átomos metálicos coordenados ao mesmo nitrogênio do íon (end on) e em ponte entre dois átomos metálicos, mas coordenados a nitrogênios diferentes no íon (end to end). A espectrometria de absorção na região do IV permite identificar de que maneira o íon  $\text{N}_3^-$  está coordenado aos metais de acordo com as frequências das bandas referentes, principalmente as relacionadas a vibração de deformação axial assimétrica, que variam na faixa de 2100 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , (NAKAMOTO, 1986). Na Tabela 20 é mostrado uma representação dos modos de coordenação do íon azida, representação dos modos vibracionais e a localização das bandas no espectro infravermelho. Diante disso é possível atribuir a banda em 2019  $\text{cm}^{-1}$  observada no espectro do composto C.4 (Figura 45), com modo de coordenação terminal (NETTO, et al., 2004; SARTO, et al., 2014). As demais bandas como pode ser constatado pela Figura 45 são originadas das características estruturais do C.2 que mantêm-se no composto C.4.

De forma semelhante ao íon azida, e também exposto na Tabela 20 o modo de coordenação do grupo cianato pode ocorrer de diferentes formas, por exemplo, modo terminal pelo átomo de nitrogênio (N-terminal) e também pelo oxigênio (O-terminal), em ponte entre dois átomos metálicos coordenados ao nitrogênio (N-end on), e assim como observado esses modos de coordenação podem ser identificados principalmente pelas bandas de vibração de estiramento assimétrico que aparecem na faixa 2260-2170  $\text{cm}^{-1}$ . Através do espectro de infravermelho do compostos C.5 (Figura 46) percebe-se a presença de uma banda em 2172  $\text{cm}^{-1}$  indicando coordenação do modo N-terminal (ALMEIDA, et al., 2005; NETTO, et al., 2004; SARTO, et al., 2014). A Figura 46 mostra que muitas bandas comuns ao espectro de C.2.

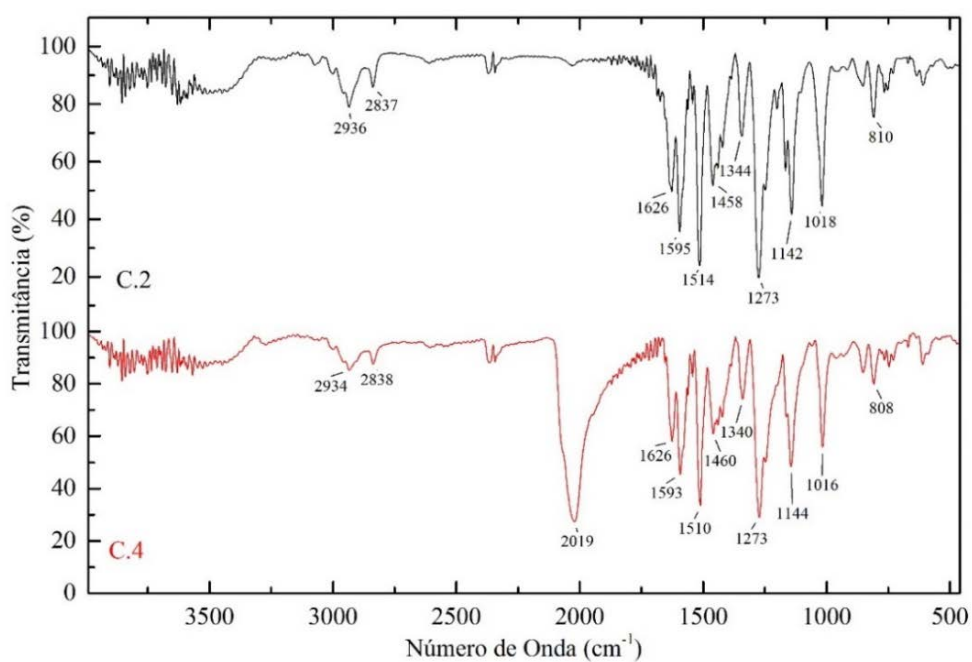
As vibrações de estiramento simétrico e de deformação angular para os íons azida e cianato apresentam bandas entre 1200-1355  $\text{cm}^{-1}$  e 550-670  $\text{cm}^{-1}$ , são regiões coincidentes com outras bandas de funções orgânicas, não sendo possível analisá-las. Na Tabela 21 são expostos as principais bandas e suas atribuições dos compostos C.1-C.5 e também de seus reagentes.

Tabela 20 - Modos de coordenação e região de bandas no IV para NNN e NCO

Modos vibracionais	$v_{as}(NNN)$ 	$v_s(NNN)$ 	$\delta(NNN)$ 	
Livre	2041	1344	645	
Terminal	2050-2010	1304-1285	590-570	
End on	2080-2050	1290-1200	570-550	
End to end	2100-2080	1290-1200	570-550	
Modos de Coordenação	NNN livre	NNN-M terminal	NNN-M end on	M-NNN-M end to end
Modos vibracionais	$v_{as}(NCO)$ 	$v_s(NCO)$ 	$\delta(NCO)$ 	
Livre	2165	1207	630	
N-terminal	2260-2170	1355-1310	620-580	
O-terminal	2240-2190	1300-1210	640-595	
N-end on	2220-2170	1350-1300	670-650	
Modos de Coordenação	NCO livre	OCN-M N-terminal	NCO-M O-terminal	OCN-M N-end on

Fonte: do autor.

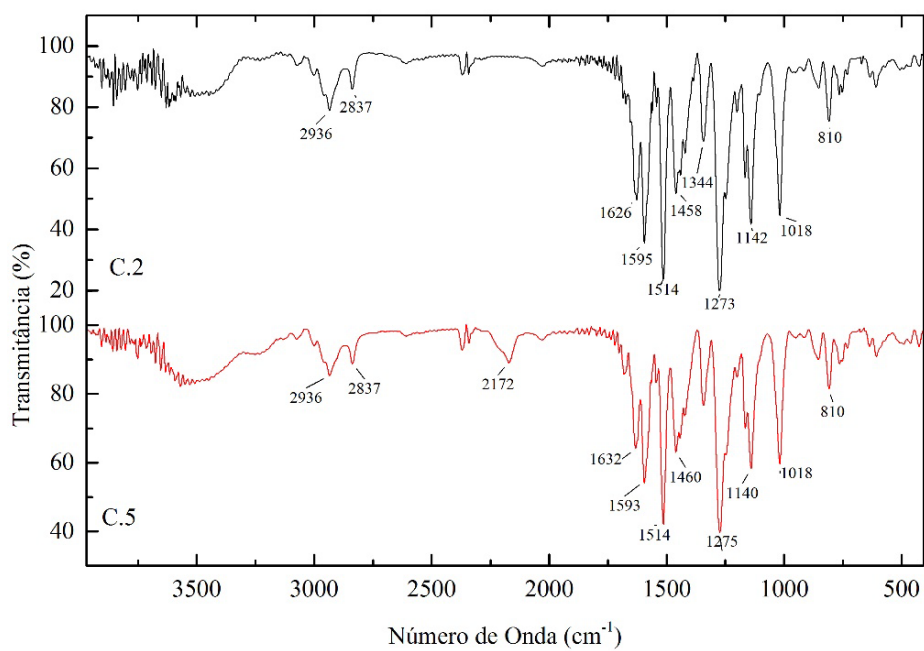
Figura 45 – Espectro de IV dos complexos C.2 e C.4



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Figura 46 – Espectro de IV dos complexos C.2 e C.5



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Tabela 21 - Atribuições das principais frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibracionais presentes do espectro de Infravermelho para 3,4-dimetoxibenzaldeído (R.1), etilenodiamina (R.2) e para os compostos sintetizados C.1 – C.5

(Continua)

Atribuições	R.1	R.2	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	Literatura	Referência (página)
	Número de Onda Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )								
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	-	3356(F)	-	-	-	-	-	3400-3300 <sup>b</sup>	(73) <sup>a</sup> , (97) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$	-	3284(F)	-	-	-	-	-	3330-3250 <sup>b</sup>	(73) <sup>a</sup> , (97) <sup>b</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-C (sp <sup>2</sup> )	3022 (f)	-	3003(f)	2999 (f)	3003 (f)	2999 (f)	2999 (f)	3100-3000 <sup>b</sup>	(42) <sup>a</sup> e (84) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ C (sp <sup>3</sup> )	2947(m)	-	2945(f)	2956 (f)	2957 (f)	2957 (f)	2957 (f)	$\approx 2962^{\text{a}}$	(36) <sup>a</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (—CH <sub>2</sub> —)		2937(F)	2912(f)	2936(f)	2933 (f)	2934 (f)	2936 (f)	$\approx 2926^{\text{b}}$	(37) <sup>a</sup> e (80) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ C (sp <sup>3</sup> )	2895(f)	-	2894(f)	-	-	-	-	$\approx 2872^{\text{a}}$	(36) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (—CH <sub>2</sub> —)	-	-	2833(f)	2837 (f)	2835 (f)	2838 (f)	2837 (f)	$\approx 2853^{\text{b}}$ 2833 <sup>c</sup>	(80) <sup>b</sup> , (441) <sup>c</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	-	-	-	-	-	2019 (F)		2015 <sup>d</sup> ; 2021 <sup>e</sup>	(184) <sup>d</sup> (497) <sup>e</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	-	-	-	-	-	-	2172 (f)	2196 <sup>c</sup> 2209 <sup>f</sup>	(497) <sup>e</sup> (407) <sup>f</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-Aldeído	2839(m)	-	-	-	-	-	-	2860-2800 <sup>a</sup>	(57) <sup>a</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-Aldeído	2762(m)	-	-	-	-	-	-	2760-2700 <sup>a</sup>	(57) <sup>a</sup>
$\nu(\text{C=O})$ Aril-Aldeído	1680(F)	-	-	-	-	-	-	1700-1680 <sup>a</sup>	(56) <sup>a</sup>
$\nu(\text{C=N})$ Aril-imínas	-	-	1637 (F)	1626 (m)	1628 (m)	1626 (m)	1632 (m)	1638 <sup>c</sup> 1636 <sup>g</sup>	(441) <sup>c</sup> (540) <sup>g</sup>

Tabela 21 - Atribuições das principais frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibracionais presentes do espectro de Infravermelho para 3,4-dimetoxibenzaldeído (R.1), etilenodiamina (R.2) e para os compostos sintetizados C.1 – C.5

(continuação)

Atribuição	R.1	R.2	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	Literatura	Referência (página)
	Número de Onda Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )								
$\delta_{s, \beta}$ ( $\text{NH}_2$ )	-	1570(F)	-	-	-	-	-	1650-1580 <sup>b</sup>	(97) <sup>b</sup>
$\nu$ ( $\text{C}=\text{C}$ ) Aril	1585(F)	-	1583(F)	1595(F)	1595 (F)	1593 (F)	1593 (F)	1600-1585 <sup>b</sup> 1584 <sup>c</sup>	(42) <sup>a</sup> e (84) <sup>b</sup> , (441) <sup>c</sup>
$\delta_{s, \beta}$ ( $\text{CH}_2$ )	-	1477(F)	-	-	-	-	-	$\approx$ 1465	(37) <sup>a</sup> , (81) <sup>b</sup>
$\nu$ ( $\text{C}=\text{C}$ ) Aril	1462(F) e 1423(F)	-	1458(F) e 1421(F)	1458(m) e 1421 (m)	1460(m) e 1421(m)	1460(m) e 1421(m)	1460(m) e 1421(m)	1500-1400 <sup>b</sup> 1459 <sup>c</sup> e 1420 <sup>c</sup>	(42) <sup>a</sup> e (84) <sup>b</sup> (441) <sup>c</sup>
$\nu_{as}$ ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )	1265(F)	-	1267(F)	1273(F)	1273 (F)	1273 (F)	1275 (F)	1275-1200 <sup>b</sup> 1266 <sup>c</sup>	(88) <sup>b</sup> (441) <sup>c</sup>
$\nu_s$ ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )	1020(F)	-	1022(F)	1018(F)	1018 (F)	1016 (F)	1018 (F)	1075-1020 <sup>b</sup> 1021 <sup>c</sup>	(88) <sup>b</sup> (441) <sup>c</sup>
$\delta_{s, \gamma}$ ( $\text{C}-\text{H}$ ) Aril	862(m) e 817(F)	-	874(f) e 810 (m)	854(f) e 810(m)	854 (f) e 808(m)	854 (f) e 808(m)	854 (f) e 810(m)	900-690 <sup>a</sup> 873 <sup>c</sup> e 811 <sup>c</sup>	(44) <sup>a</sup> (441) <sup>c</sup>
$\nu$ ( $\text{C}-\text{H}$ ) (alifática)	-	1153(f)	-	-	-	-	-	1250-1000 <sup>a</sup>	(74) <sup>a</sup> , (97) <sup>b</sup>
$\delta_{s, \gamma}$ ( $\text{N}-\text{H}$ )	-	690(f)	-	-	-	-	-	909-666 <sup>a,b</sup>	(72) <sup>a</sup> , (97) <sup>b</sup>

Fonte: do autor.

Nota: a (PAVIA, et al., 2013); b (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007); c (LAYE, 2007); d (NETTO, et al., 2004); e (SARTO, et al., 2014); f (de ALMEIDA, et al., 2005); g (KHALAJI, et al., 2010).

F = forte; m = média; f = fraca; s = simétrica; as = assimétrica;  $\nu$  - designa uma vibração de deformação axial;  $\delta$ - designa uma vibração de deformação angular; -,  $\gamma$  designa uma vibração de deformação fora do plano;  $\beta$ - designa uma vibração de deformação no plano.

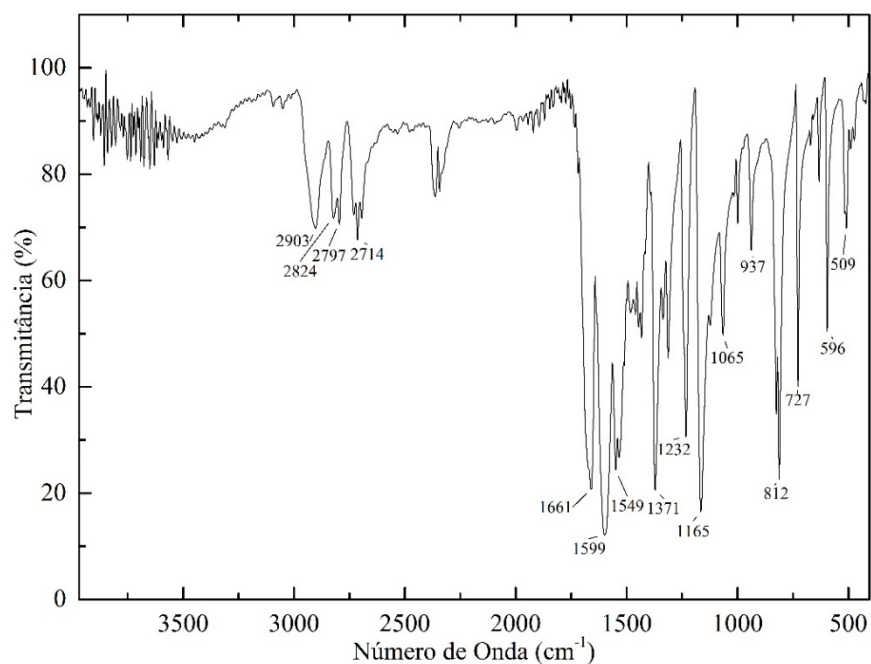
### 5.2.3.3 Espectro de Infravermelho do ligante C.6

Como iminas são formadas pela reação entre um aldeído e uma amina primária é importante observar as bandas que caracteriza esses grupos funcionais nos espectros dos reagentes e verificar se elas não estão presentes, no espectro do ligante imínico, como foi feito para o ligante C.1.

As principais bandas no espectro de IV do reagente 4-dimetilaminobenzaldeído (Figura 47) nessa discussão são a banda em  $1661\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento da ligação (C=O), e as bandas em  $2824$  e  $2714\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento (C-H) em aldeído, conjugadas ao anel aromático (KUSHTO; JAGODZINSKI, 1998). No espectro de IV do reagente *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina (Figura 48), que foi obtido mediante neutralização de dicloridrato de *N,N*-dimetil-1,4-fenilenodiamina com KOH, as bandas de interesse são as de estiramento assimétrico e simétrico (N-H) em  $3437$  e  $3327\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além das bandas de vibração de deformação no plano (NH<sub>2</sub>) em  $1626\text{ cm}^{-1}$  e fora do plano em  $698\text{ cm}^{-1}$ .

Já no espectro de absorção no IV do ligante C.6 exposto na Figura 49, não observa-se as bandas citadas, que são características dos grupos funcionais dos reagentes. Ademais a presença de uma banda intensa em  $1611\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento de C=N em iminas é uma forte evidência da formação de C.6. Outras bandas relacionadas aos grupos metilas e anel aromático estão presentes tanto nos reagentes quanto no ligante C.6, algumas delas constitui a Tabela 22.

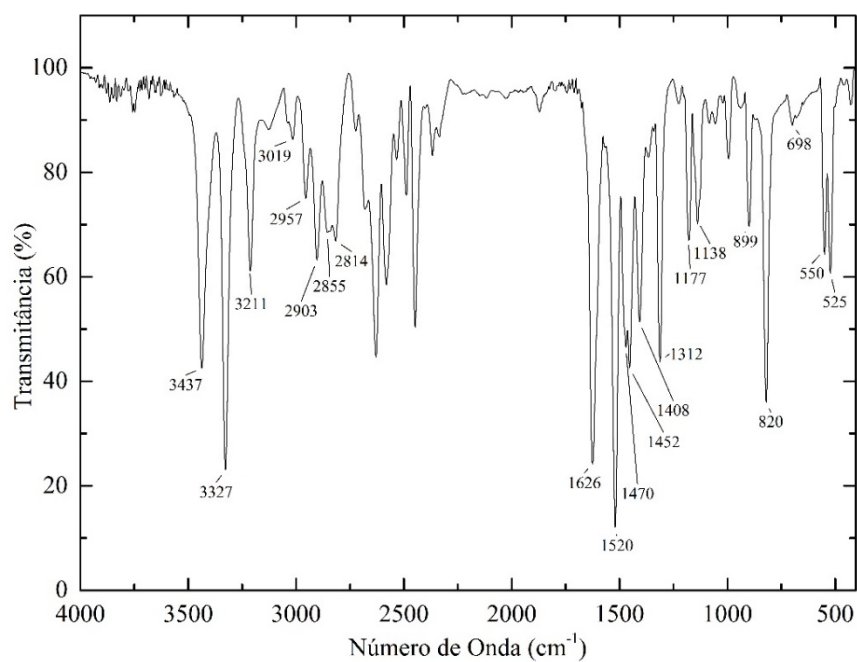
Figura 47 – Espectro de IV do reagente 4-dimetilaminobenzaldeído



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

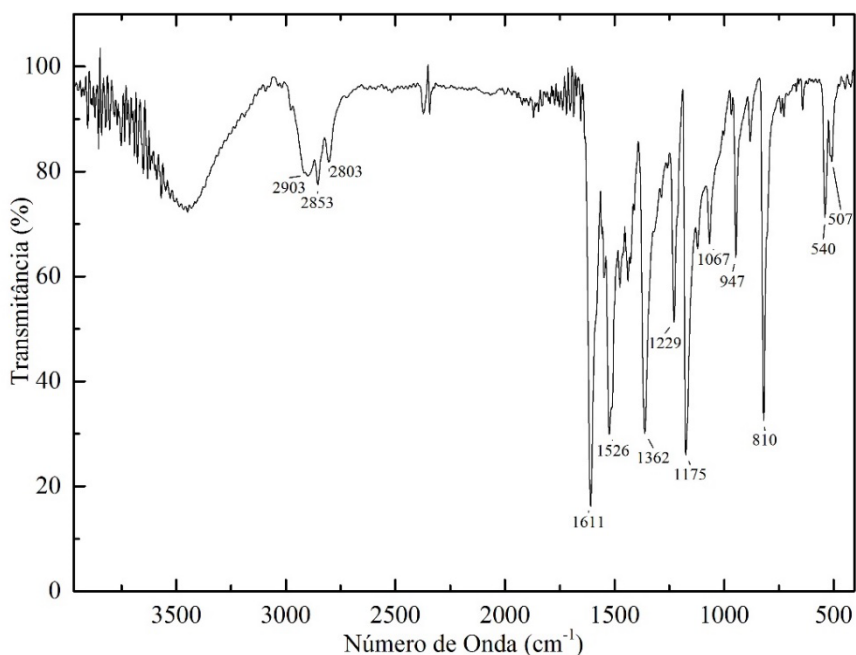
Figura 48 – Espectro de IV do reagente N,N-dimetil-1,4-fenilenodiamina



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.  
 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  foi tratado previamente com KOH.

Figura 49 – Espectro de IV do ligante 4dm-1,4fen (C.6)



Fonte: do autor.

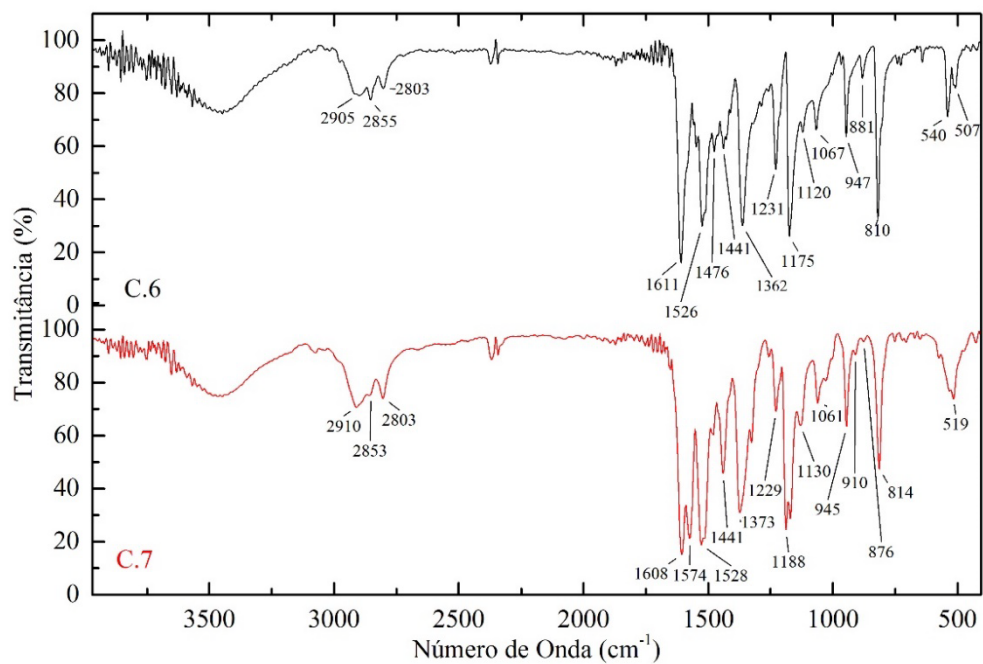
Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

#### 5.2.3.4 Espectro de Infravermelho do complexo C.7

O espectro obtido do complexo C.7 (Figura 50), mostra que muitas bandas são derivadas do ligante C.6. Ambos os anéis aromáticos que constitui o ligante C.6 são dissustituídos nas posições 1,4, gerando uma banda de absorção entre 900 e 690  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibração de deformação fora do plano de ligações (C–H) em anéis aromáticos. No ligante C.6 essa banda aparece em 810  $\text{cm}^{-1}$ , já no complexo C.7 a banda desloca para 814  $\text{cm}^{-1}$  e é acompanhada de uma banda fraca em 910  $\text{cm}^{-1}$ , característico de anéis trissustituídos (PAVIA, et al., 2013). O que pode ser uma evidência de formação do composto proposto ciclometalado, já que o paládio(II) liga-se a posição orto a imina em um dos anéis do ligante. A Figura 51 mostra de forma destacada essa observação. E na Tabela 20 é apresentado as principais bandas observadas nos espectro do complexo C.7, do ligante C.6 e de seus reagentes.



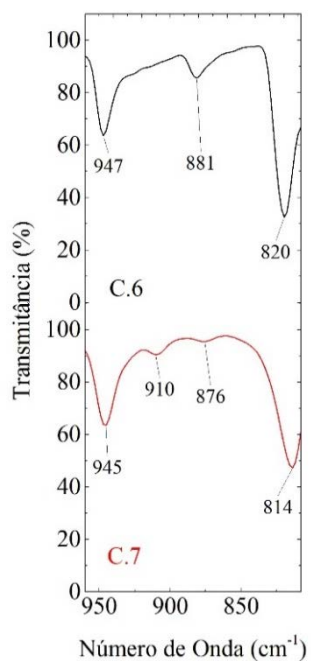
Figura 50 – Espectro de IV do composto C.7



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Figura 51 – Destaque para bandas atribuídas à deformação angular H- Aril para C.6 e C.7



Fonte: do autor.

Tabela 22 - Atribuições das principais frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibracionais presentes do espectro de Infra vermelho para ,4-dimetilaminobenzaldeído (R.1), N,N- (dimetil)-p-fenilediamina (R.2) e para os compostos sintetizados C.6 e C.7

Atribuições	R.1	R.2	C.6	C.7	Literatura	Referência (página)
	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )					
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	-	3437(F)			3400-3300 <sup>b</sup>	(73) <sup>a</sup> e (97) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$	-	3327(F)			3330-3250 <sup>b</sup>	(73) <sup>a</sup> e (97) <sup>b</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-C ( $\text{sp}^2$ )	3096(f) e 3050(f)	3019(f)			3100-3000/f <sup>b</sup>	(42) <sup>a</sup> , (84) <sup>b</sup>
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ C ( $\text{sp}^3$ )	2903(f)	2903(f)	2903(f)	2910	$\approx 2872^{\text{a}}$	(36) <sup>a</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-Aldeído	2824 (f)	-	-	-	2860-2800 <sup>a</sup>	(57) <sup>a</sup> (805) <sup>d</sup>
$\nu(\text{C-H})$ Aril-Aldeído	2714 (f)	-	-	-	2760-2700 <sup>a</sup>	(57) <sup>a</sup> (805) <sup>d</sup>
$\nu(\text{C=O})$ Aril-Aldeído	1661(F)	-	-	-	1661 <sup>c</sup>	(808) <sup>c</sup>
$\delta_{\text{s}, \beta}(\text{NH}_2)$		1626(F)			1650-1580 <sup>b</sup>	(97) <sup>b</sup>
$\nu(\text{C=N})$ Aril-imínas	-	-	1611(F)	1608(F)	1613 <sup>d</sup>	(97) <sup>d</sup>
$\nu(\text{C=C})$ Aril	1599 (F) e 1549(F)	1520(F)	1526(F)	1574(F) e 1528(F)	1598 e 1551 <sup>c</sup> 1600-1585 <sup>b</sup>	(808) <sup>c</sup> (84) <sup>b</sup>
$\nu(\text{C=C})$ Aril	1433(m)	1452(m)	1441(f)	1441(m)	1500-1400 <sup>b</sup>	(808) <sup>c</sup> (84) <sup>b</sup>
$\delta_{\text{s}, \beta}(\text{C-C})$ Aril	1371(F)	1408(m)	1362(F)	1373(F)	1369 <sup>c</sup>	(808) <sup>c</sup>
$\nu(\text{C-N})$	1232(F) e 1335(m)	1312(m)	1231(m)	1229(f)	1350-100 <sup>a</sup> 1232 e 1334 <sup>c</sup>	(72) <sup>a</sup> (808) <sup>c</sup>
$\delta_{\beta^-}(\text{C-H})$ Aril-C	1165(F)	1177 (f)	1175(F)	1188(F)	1160 <sup>c</sup>	(808) <sup>c</sup>
$\delta_{\beta^-}(\text{C-H})$ Aril	1065(m) e 999(f)	1094 e 1054(f)	1067(f)	1061(f)	1065 e 1002 <sup>c</sup>	(808) <sup>c</sup>
$\delta_{\gamma}(\text{C-H})$ Aril	812(F)	820(f)	810(F)	814(m) e 910(f)	900-690 <sup>a</sup>	(44) <sup>a</sup>
$\delta_{\gamma}(\text{N-H})$	-	698(f)	-	-	800-666 <sup>b</sup>	(97) <sup>b</sup>

Fonte: do autor.

Notas: <sup>a</sup>(PAVIA, et al., 2013); <sup>b</sup>(SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007); <sup>c</sup>(KUSHTO; JAGODZINSKI, 1998); <sup>d</sup>(MARGERUM; SOUSA, 1965).

**F** = muito forte; **m** = média; **f** = fraca; **s** = simétrica; **as** = assimétrica; **v** - designa uma vibração de deformação axial;  **$\delta$** - designa uma vibração de deformação angular;  **$\gamma$**  - designa uma vibração de deformação fora do plano;  **$\beta$**  - designa uma vibração de deformação no plano.

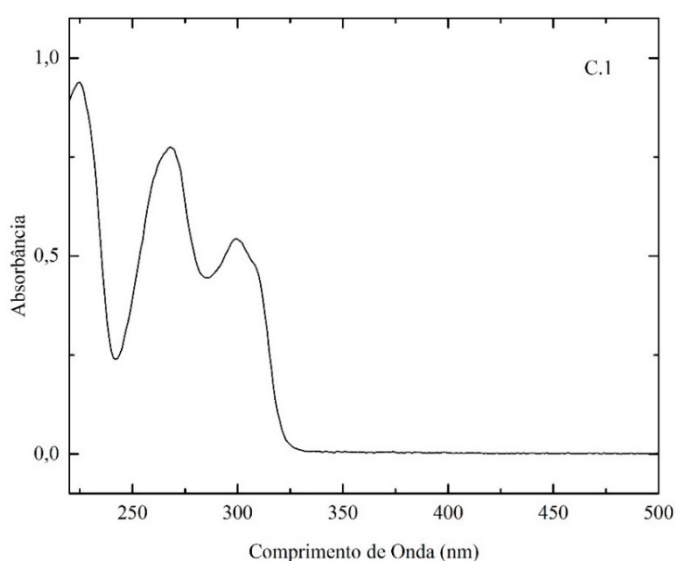
## 5.2.4 Espectrometria na região do Ultravioleta e visível

Nesta seção serão mostrados os dados de análise de espectrometria na região do ultravioleta e visível.

### 5.2.4.1 Espectro de Ultravioleta-Vis do ligante C.1 e dos complexos C.2-C.5

Nos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível de bases de Schiff aromáticas são encontrados geralmente transições eletrônicas de orbitais  $\pi$  para orbitais  $\pi^*$  tanto para orbitais do anel aromático quanto para os orbitais da imina, e transições de orbitais  $n$  para  $\pi^*$  para iminas. Na Figura 52 pontos de máxima absorbância são observados em 225 nm referente a transição  $\pi - \pi^*$  das conjugações do anel aromático, 268 nm referente a  $\pi - \pi^*$  e 299 nm referente a  $n - \pi^*$  em relação a imina (PAVIA, et al., 2013; LAYE, 2007).

Figura 52 – Espectro de UV-vis do ligante 3,4dm-1,2am (C.1)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

O espectro na região do ultravioleta-visível do complexo C.2 (Figura 53) mostra bandas parecidas às bandas presente no espectro ligante, apresentando pequenos deslocamentos nas bandas. A banda da transição  $\pi-\pi^*$  do anel aromático que no espectro do ligante aparece em 225 nm desloca-se para 232 nm. E o mesmo ocorre com a transição  $\pi-\pi^*$  da ligação da imina C=N deslocando de 268 nm (Figura 52) para 298 nm observado no espectro de C.2. Com a ligação do paládio(II) ao sítio ligante da base de Schiff, o nitrogênio da imina, a transição  $n-\pi^*$  deixa de existir, pois não existem mais orbitais não ligantes, mas outra banda intensa relacionada a transição de carga ligante-metal (TCLM) é mostrada na mesma faixa de comprimento de onda.

Três bandas correspondentes às transições  $^1A_{1g} \leftarrow ^1A_{2g}$ ,  $^1A_{1g} \leftarrow ^1B_{1g}$  e  $^1A_{1g} \leftarrow ^1E_g$  são esperados no espectro eletrônico de um quadrado plano  $d^8$  complexo (DUAN, TIAN, et al., 1998). Essas bandas formadas pela transição d-d do metal se localizam nessa mesma região (BENKHALED, et al., 2006), mas são transições proibidas pela regra de seleção de Laporte e, portanto, ocorrem com intensidades muito baixas.

De acordo com os resultados de espectrometria na região do ultravioleta-visível, para os compostos C.1-C5 (Tabela 23) nota-se que não houve mudança significativa entre os espectros do complexo C.2 e dos complexos C.3 (Figura 54) e C.5 (Figura 56), produtos da substituição de íons cloretos por brometo e íons cianato, respectivamente. Já o espectro do complexo C.4, produto substituição do íon cloreto pelo pseudohaleta azida ocasionou um deslocamento da banda que, no complexo C.2 aparece em 316 nm, para 325 nm (Figura 53). Deslocamentos como este é denominado batocrômico, pois ocorreu uma diminuição na energia da transição eletrônica, que pode ter ocorrido devido a transferência de carga ligante-metal (TCLM) entre os orbitais da azida e do paládio(II).

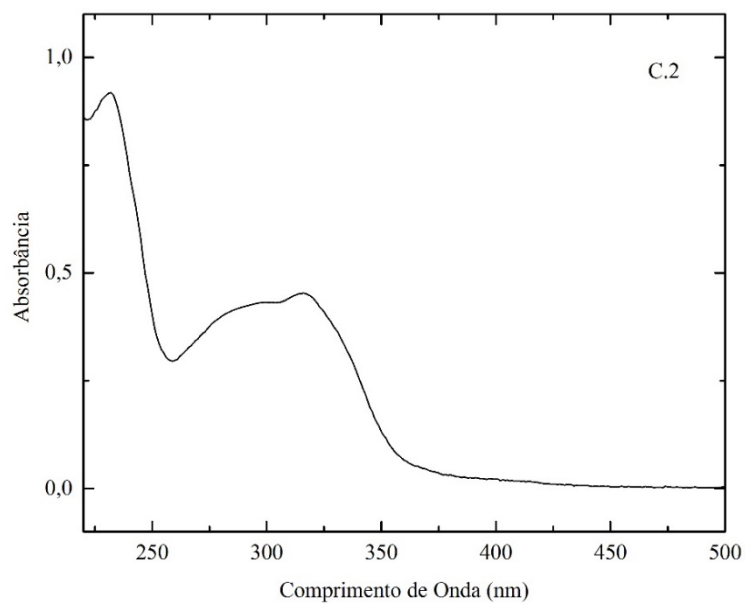
Tabela 23 - Principais  $\lambda_{\text{máx}}$  observados nos compostos sintetizados C.1-C.5

Compostos (solvente = acetonitrila)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) (literatura) <sup>a</sup>		
	$\pi - \pi^*$ (Aromático)	$\pi - \pi^*$ (C=N)	$n - \pi^*$ (C=N)
C.1	225 (224)	268 (268)	299 (298)
C.2	232	298 –ombro	316
C.3	230	278	313
C.4	224	293	325
C.5	230	280	313

Fonte: do autor.

Nota: <sup>a</sup> dados obtidos através de amostras solubilizadas em acetonitrila (LAYE, 2007).

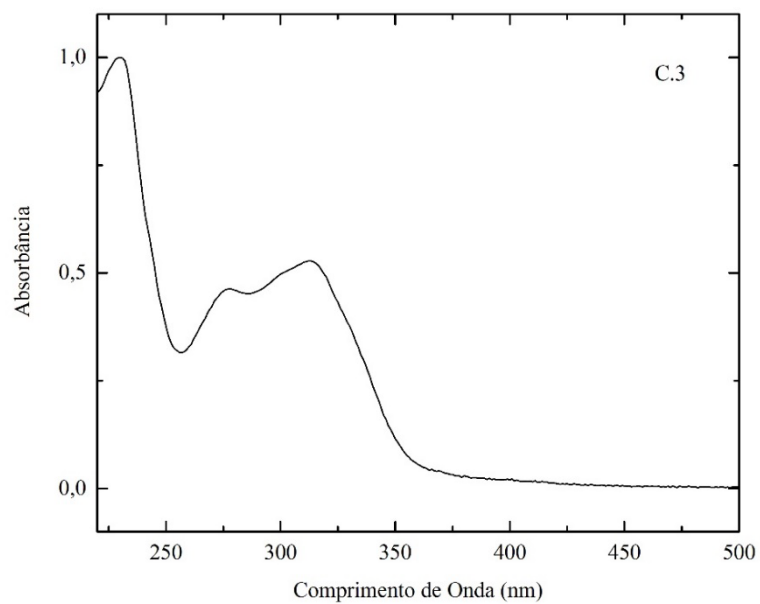
Figura 53 – Espectro de UV-vis do composto (C.2)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

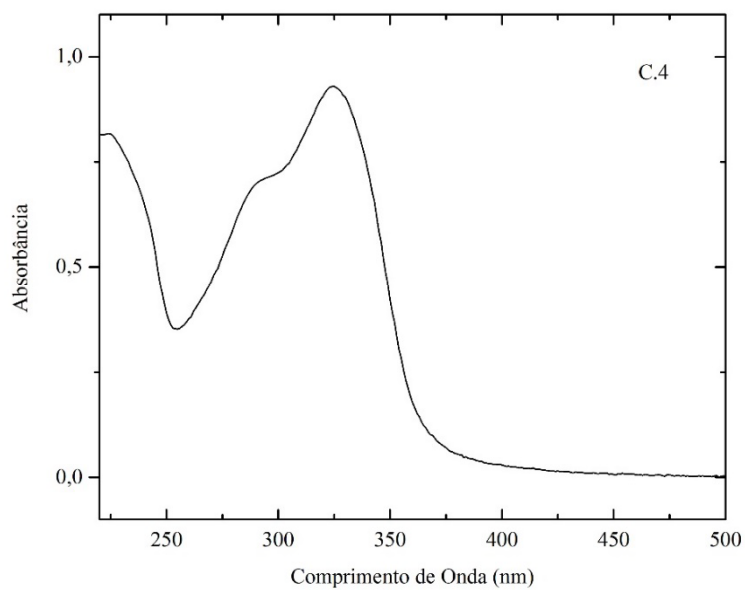
Figura 54 – Espectro de UV-vis do composto (C.3)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

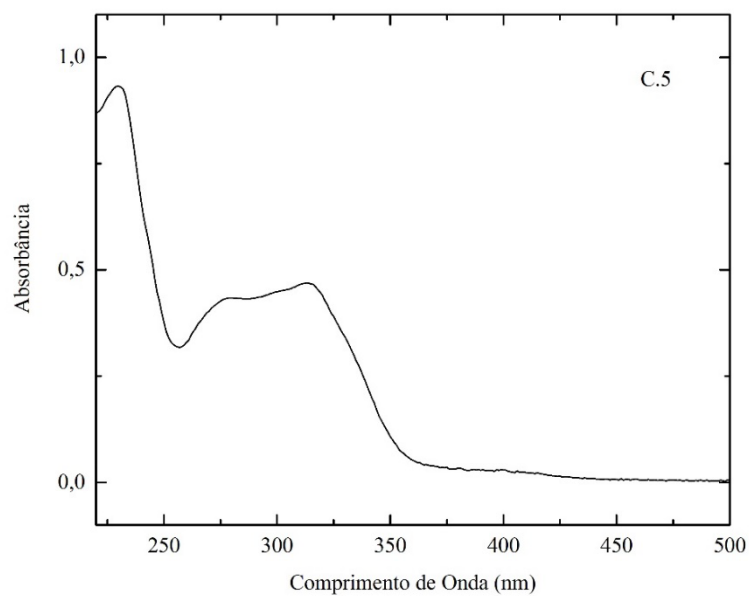
Figura 55 – Espectro de UV-vis do composto (C.4)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

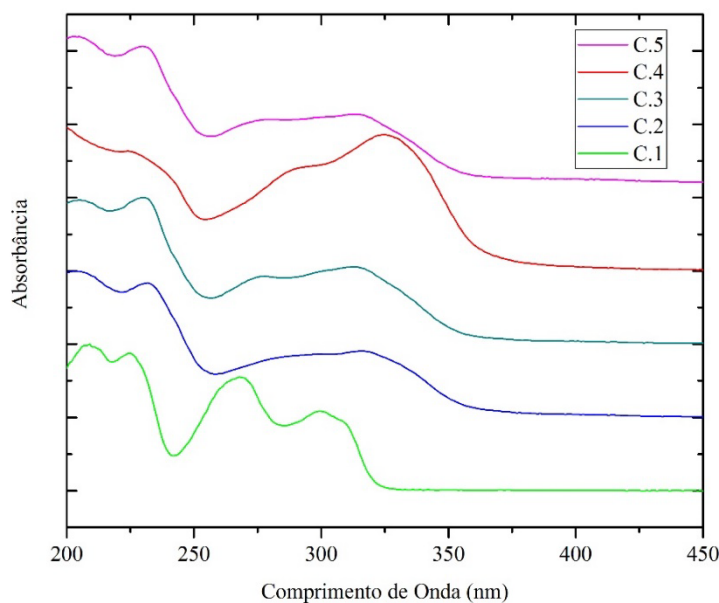
Figura 56 - Espectro de UV-vis do composto (C.5)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

Figura 57 – Espectro de UV-vis do ligante C.1 e dos complexos C.2 a C.5



Fonte: do autor

Notas: Amostras solubilizada com acetonitrila.

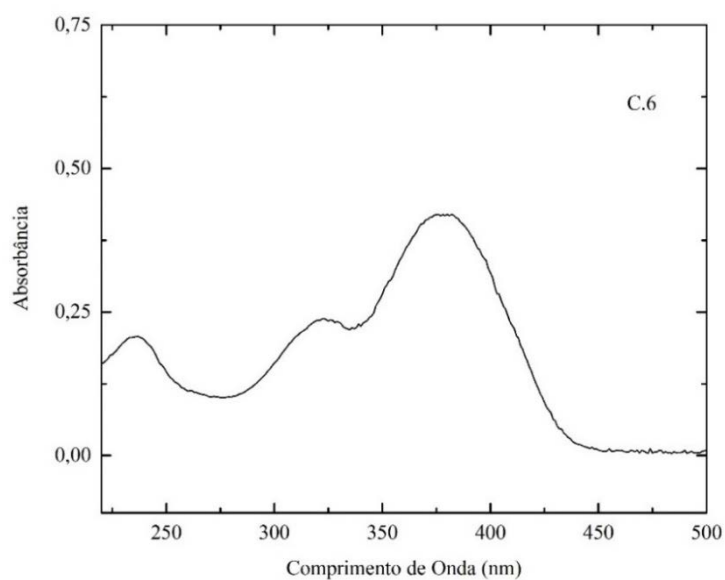
#### 5.2.4.2 Espectros de Ultravioleta-Vis para o ligante C.6 e para o complexo C.7

Como o ligante C.6 é também uma base de Schiff, apresenta resultados análogos aos obtidos para C.1. O espectro do ligante C.6 (Figura 58), apresenta uma banda em 237 nm provenientes das transições  $\pi - \pi^*$  dos anéis benzênicos, em 323 nm referente a transição  $\pi - \pi^*$  das conjugações da imina C=N, e em 377 nm referente a transição  $n - \pi^*$  (MARGERUM; SOUSA, 1965).

A formação do complexo ciclometalado C.7 é evidenciada devido aos deslocamentos que podem ser constatados através da comparação entre os espectros de UV-Vis do ligante imínico e do complexo sintetizado (Figuras 58-60) onde é possível notar que estes são relativamente parecidos, com pequenas diferenças na localização das bandas. A banda da transição  $\pi - \pi^*$  da ligação imina continua presente, porém aparece na forma de um ombro, já banda em 377 nm relacionada a transição  $n - \pi^*$  deixa de existir, devido ao composto não possuir mais os orbitais

não ligantes n, em 389 nm corresponde a absorção de transição de carga metal-ligantes. Na Tabela 24 são encontrados os dados retirados dos espectros.

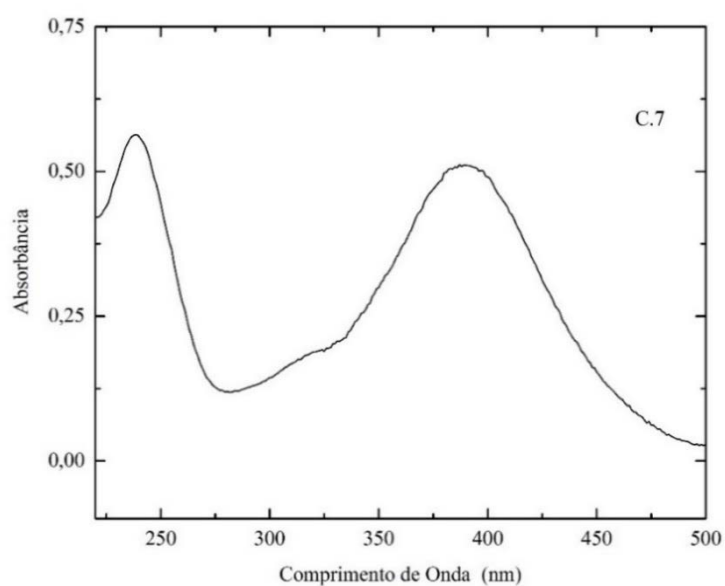
Figura 58 - Espectro de UV-vis do ligante 4dm-1,4fen (C.6)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.

Figura 59 – Espectro de UV-vis do composto (C.7)



Fonte: do autor.

Notas: Amostra solubilizada com acetonitrila.



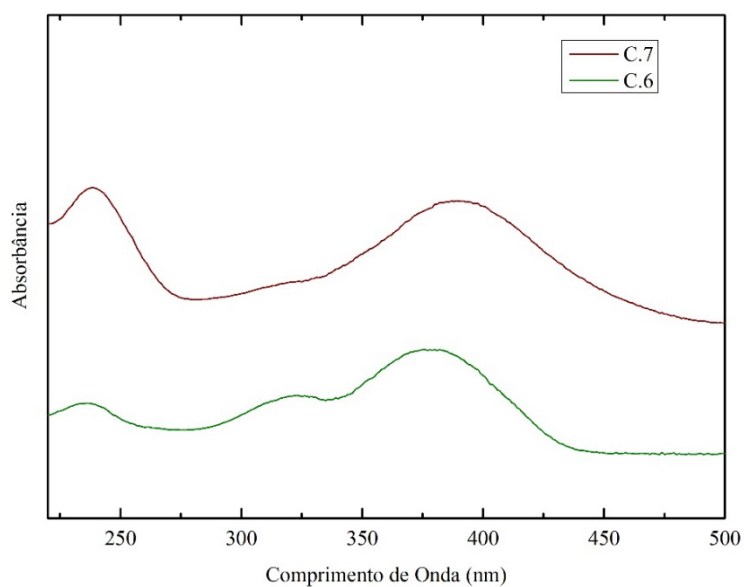
Tabela 24 – Principais  $\lambda_{\text{máx}}$  observados nos compostos C.6 e C.7

Compostos (solvente = acetonitrila)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) (literatura) <sup>a</sup>		
	$\pi - \pi^*$ (Aromático)	$\pi - \pi^*$ (C=N)	n- $\pi^*$ (C=N)
C.6	237 (239)	323 (325)	377 (378)
C.7	239	ombro	389

Fonte: do autor.

Nota: a obtidos em etanol (MARGERUM; SOUSA, 1965).

Figura 60 – Espectro de UV-vis do ligante C.6 e do complexo C.7



Fonte: do autor.

Notas: Amostras solubilizada com acetonitrila.

### 5.3 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA OBTENÇÃO DO COMPOSTO C.2

Como já foi mencionado, a síntese do composto C.2 foi realizada a partir do precursor P.1 em atmosfera inerte e anidra e utilizando diclorometano (seco com sulfato de magnésio) como solvente. Mas grande parte do tempo empregado neste trabalho realizou-se várias sínteses na tentativa de obter o composto C.2, inicialmente em condições normais de atmosfera e utilizando o precursor P.2 pelo método de litiação e como solvente foi usado o metanol. Sínteses nas quais não tivemos sucesso em obter o composto esperado e então houve a necessidade de mudanças na metodologia. Abaixo serão expostos dados dos compostos resultantes dessas sínteses, que mesmo não sendo os resultados desejados, foram decisivos para obtermos o composto C.2.

O composto de paládio obtido inicialmente a partir do precursor P.2 é solúvel em dimetilsulfóxido, pouco solúvel em acetonitrila e acetona, e insolúvel em água, etanol, metanol, diclorometano e clorofórmio. E apresenta coloração amarelada.

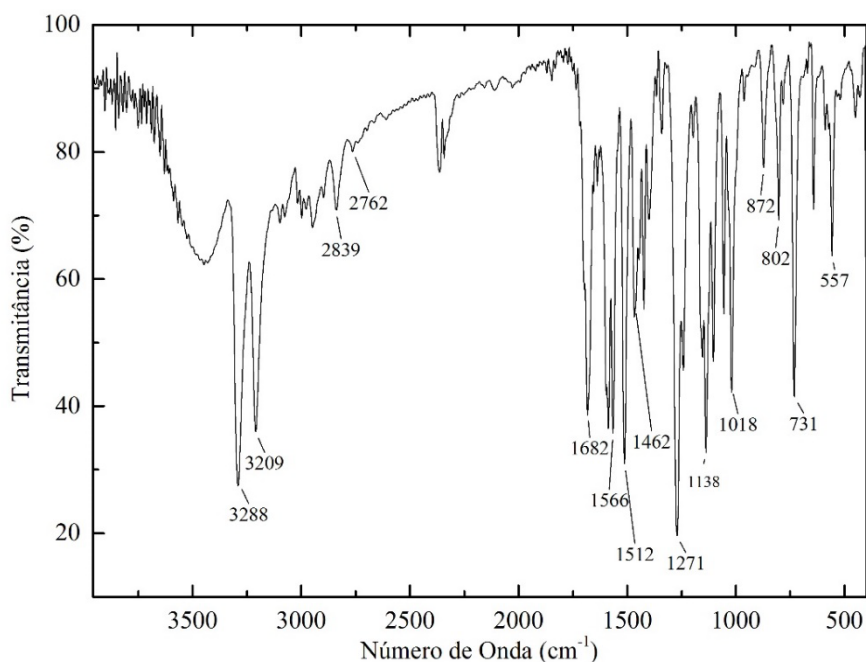
As porcentagens de C, H e N esperadas para o composto  $[\text{PdCl}_2(3,4\text{dm}1,2\text{am})]$  são 45,01; 4,53 e 5,25 respectivamente já os resultados obtidos foram C: 41,14%; H: 4,98% e N: 5,33%.

Ao analisar o espectro de absorção na região do IV do composto obtido a partir do tetracloropalado(II) (P.2) representado na Figura 61, percebe-se a existência de uma banda em  $1682\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibração de deformação axial de (C=O) e percebe-se também a presença das bandas em  $2947$  e  $2897\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a vibração de deformação axial assimétrica e simétrica para (C—H) em aldeídos ligados a grupos aromáticos, bem semelhante ao espectro do reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído (Figura 40). É possível ainda, perceber a existência de duas bandas intensas na região superior a  $3200\text{ cm}^{-1}$  condizentes com as atribuições de vibração de deformação axial para (N—H) em amins primárias observadas para o reagente etilenodiamina (Figura 39).

A presença dessas bandas juntamente com a inexistência da banda esperada em aproximadamente  $1637\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação axial de (C=N) observada no espectro do

ligante 3,4dm-1,2am (Figura 41) mostra que houve a degradação do ligante em seus reagentes de partida.

Figura 61 – Espectro de IV do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II)



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

Nas curvas TG e DTA (Figura 62-A) para o composto obtido a partir do tetracloropaladato(II) (P.2), observa-se pela presença de um resíduo que houve a formação de um complexo. Embora pela análise de absorção na região do IV tenha mostrado que o ligante se decompôs, o paládio(II) pode ter-se ligado apenas em uma porção do produto da decomposição do ligante, a etilenediamina seria uma boa hipótese devido a formação de um ligante quelante.

As curvas TG e DTA (Figura 62-A) mostram ainda um resíduo de 19,86% muito próximo ao calculado (Calculado: 19,94%) para o complexo de objetivo desse trabalho o  $[\text{PdCl}_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  (C.2). Contudo resultados semelhantes podem ser explicados, devido à presença dos produtos da decomposição do ligante na mesma proporção se ainda existisse o

ligante. Então analisando os dados sob essa hipótese, tendo como base para os cálculos teóricos duas moléculas de 3,4-dimetoxibenzaldeído para cada complexo de paládio(II) formado,  $[\text{PdCl}_2(\text{em})]$ , observa-se resultados coerentes com os cálculos como mostrado na Tabela 25.

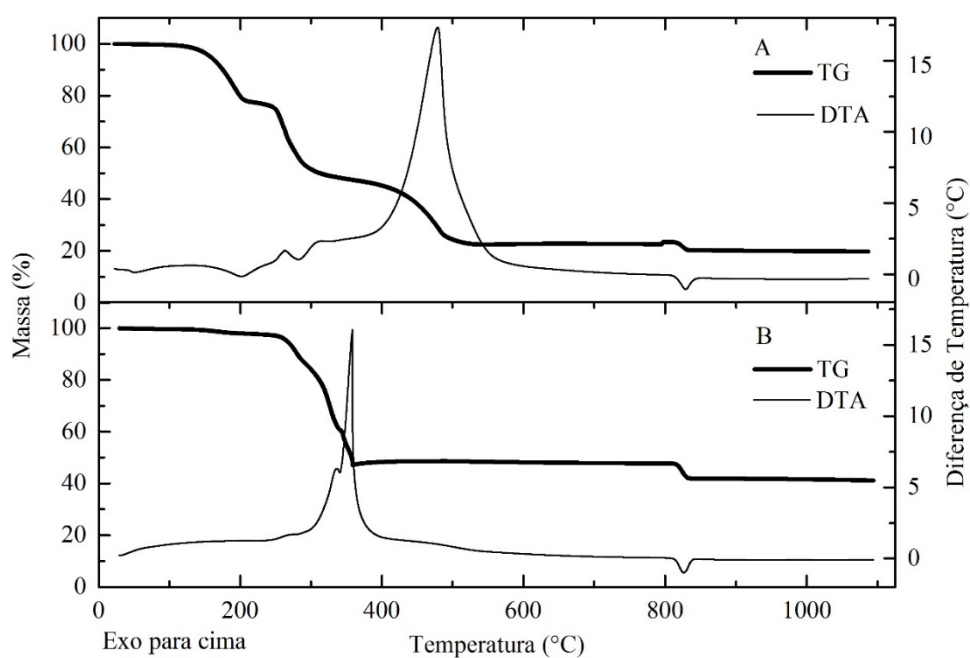
Nota-se logo no início da curva DTA um pico endotérmico em 51 °C que não é acompanhado com perda de massa na TG, típico de um evento físico como a fusão. Esse pico é mais um indício de degradação do ligante. Na Figura 63 é mostrado a comparação das análises térmicas entre este composto e o reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído puro em mesma escala mostrando o mesmo pico endotérmico e 51 °C referente a fusão e também outro pico em 203 °C referente a sua degradação térmica. Após a amostra atingir 78 °C, temperatura na qual inicia-se a decomposição térmica, existe um evento de perda de massa de 23,59% ( $\Delta m$  calculado: -23,72%) referente a degradação do 3,4-dimetoxibenzaldeído livre com eliminação do fragmento  $\text{O}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-$  no intervalo de 78 a 240 °C, seguido de outros eventos como: perda de massa de 24,45% ( $\Delta m$  calculado: -23,72%) também com a saída do fragmento  $\text{O}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-$  no intervalo de 240 a 298 °C; perda de massa de 29,13% ( $\Delta m$  calculado: -31,31%) atribuídos à eliminação de  $-\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2-$ , 2  $-\text{Cl}$  e dois grupos  $-\text{OCH}_3$  além da incorporação de 0,46  $\text{O}_2$ . Logo em seguida há um acréscimo de massa de 0,76% ( $\Delta m$  calculado: +0,23%) atribuídos à incorporação de mais 0,04  $\text{O}_2$ . Os picos exotérmicos em, 264 e 479 °C são referentes a estas etapas. Em 829 °C há um outro pico endotérmico, agora acompanhado de uma perda de massa de 3,68% ( $\Delta m$  calculado: -2,81%), referente à eliminação de oxigênio devido a redução do óxido de paládio em paládio(0) ( $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$ ). O resíduo formado possui 19,86% da massa da amostra (Calculado: 18,67%). Na Tabela 25 estão representados os dados retirados das curvas TG e DTA.

Para confirmar a degradação do ligante, o composto obtido a partir do tetracloropaladato(II) foi lavado com etanol e as análises de absorção na região do IV e análise térmica foram refeitas, pois como relatado anteriormente nesse texto o 3,4 dimetoxibenzaldeído é solúvel em etanol, mas o ligante 3,4dm-1,2am e o composto C.2 não são solúvel neste solvente.

Ao refazer a análise térmica do composto após ser lavado com etanol, observa-se outras curvas TG e DTA (Figura 62-B) bem distintas das primeiras curvas obtida para a mesma amostra antes lavar com etanol. O composto é termicamente estável até atingir 139 °C, temperatura inicial das variações de massa, a primeira ocorre com a perda de -52,40% ( $\Delta m$

calculado: -49,79%), que podem ser atribuídas a eliminação dos ligantes etilenodiamina e dois  $-Cl$  e captação de  $0,40 O_2$ . Na faixa de  $360$  a  $808$  °C nota-se um ganho de massa de  $0,44\%$  ( $\Delta m$  calculado:  $+1,35\%$ ) referente à entrada de mais  $0,10 O_2$  devido a oxidação do paládio(0). Já no intervalo de  $808$  a  $1090$  °C percebe-se uma perda de massa de  $6,63\%$  ( $\Delta m$  calculado:  $-6,74\%$ ) referente a redução de óxido de paládio em paládio(0). O resíduo formado possui  $41,41\%$  de massa (Calculado:  $44,82\%$ ). A curva DTA mostra dois picos exotérmico, em  $336$  °C e  $358$  °C, referentes à estas perdas, e um pico endotérmico em  $826$  °C, relacionado com a redução do óxido de paládio a paládio(0). As etapas, como mostrado na Tabela 26, são mais condizentes em valores com a decomposição do composto  $[PdCl_2(em)]$  do que para o composto proposto neste trabalho, o  $[PdCl_2(3,4dm-1,2am)]$ .

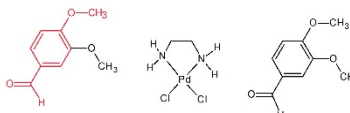
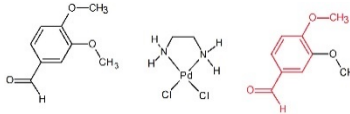
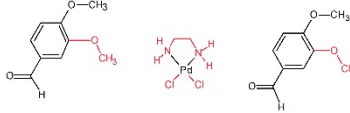
Figura 62 - Curvas TG e DTA para o composto obtido a partir do tetracloropaladato (II)



Fonte: do autor.

Notas: Análises realizadas em ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$  e massa inicial de  $12,2730$  e  $11,0070$  g para respectivamente A e B. A- antes de lavar com etanol, e B- após lavar com etanol.

Tabela 25 - Perda de Massa e intervalos de temperatura observados nas curvas TG/DTA do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II)

Etapa	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta m \%$		DTA picos/ $^\circ\text{C}$		Atribuições
		Obtido	Calculado	Exo.	End.	
1	25-78	-	-	-	51	Fusão
2	78-240	-23,59	-23,72		203	
3	240-298	-24,45	-23,72	264	-	
4	298-623	-29,13	-31,31	479		 +0,46 O <sub>2</sub>
5	623-809	+0,71	+0,23			+0,04 O <sub>2</sub>
6	109-1082	-3,68	-2,81		829	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		19,86	18,67	-	-	Pd(0)

Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa.  
Os fragmentos destacados em vermelho referem-se às eliminações propostas.

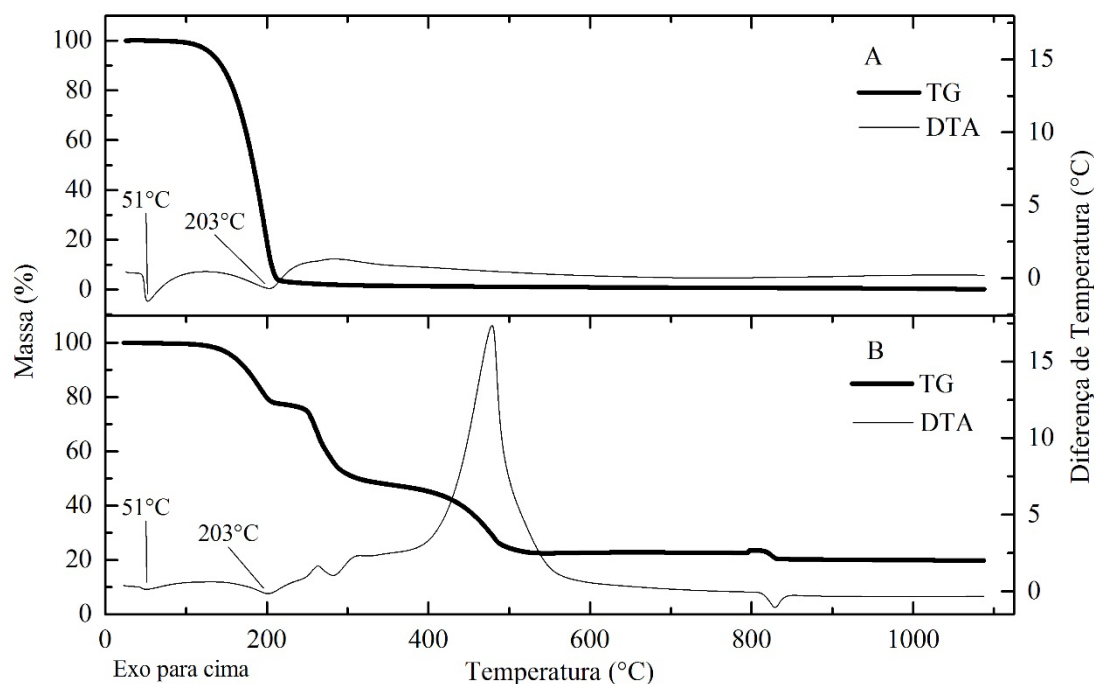
Tabela 26 - Perda de Massa e intervalos de temperatura observados nas curvas TG/DTA do composto obtido a partir do tetracloropaladato (II), após lavar com etanol

Etapa	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta m \%$		DTA picos/ $^\circ\text{C}$		Atribuições
		Obt.	Cal.	Exo.	End.	
1	139-360	-52,40	-49,79	336/358		-(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ), -2(Cl), +0,40 O <sub>2</sub>
2	360-804	+0,44	+1,35			+0,10 O <sub>2</sub>
4	804-1090	-6,63	-6,74		826	-0,5 O <sub>2</sub>
Resíduo		41,41	44,82			Pd(0)

Fonte: do autor.

Notas: - sinal de subtração indicando perda de massa, + sinal de adição indicando ganho de massa.

Figura 63 - Curvas TG e DTA para reagente 3,4-dimetoxibenzaldeído puro (A) e para o composto obtido a partir do tetracloropaladato(II) (B)



Fonte: do autor.

Notas: Análises realizadas em ar sintético ( $100 \text{ mL min.}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C min.}^{-1}$  e massa inicial de 10,8510 e 12,2730 g para respectivamente A e B.

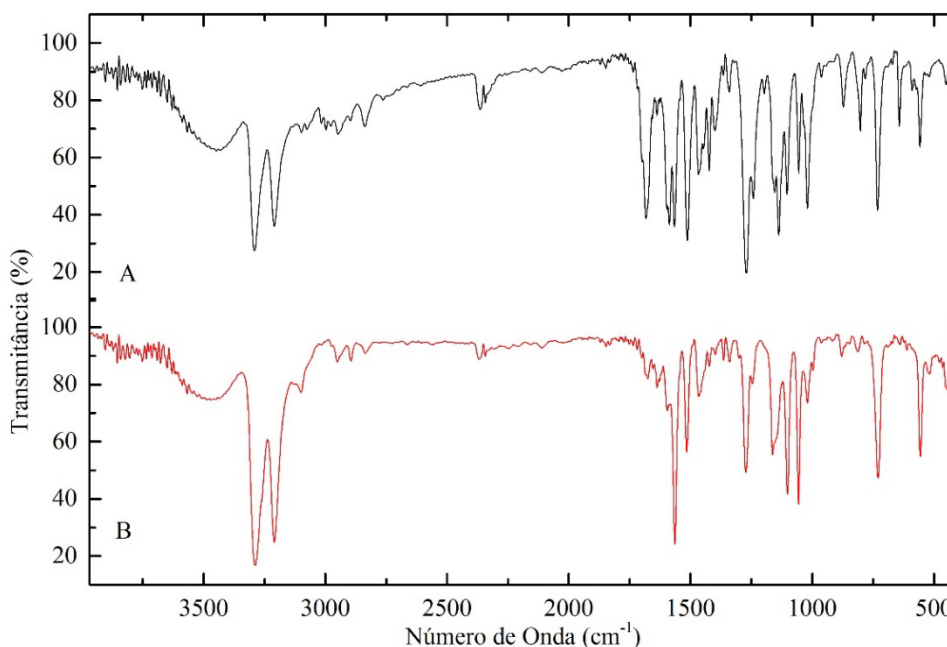
Através do espectro de absorção na região do IV após lavar o composto com etanol, observa-se a ausência da banda em  $1682 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibração de deformação axial de (C=O), assim como não são observadas as bandas próximas a  $862$  e  $817 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a vibração de deformação angular para (C-H) fora do plano em compostos aromáticos tri-substituído. E do mesmo modo ocorre com as bandas referente a vibração de deformação axial para (C=C) do anel aromático, em  $1585 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 64 mostra uma comparação dos espectros antes e após a amostra ser lavada com etanol.

Os estudos desses dados negativos foram importantes porque nos levaram a percepção que o ligante C.1 (Base de Schiff) estava se decompondo em seus reagentes de partida (3,4-dimetoxibenzaldeído e etilenodiamina). Sabe-se, como proposto por Hugo Schiff, que a formação de iminas ocorre por meio de uma reação de condensação. Portanto é coerente pensarmos que a água presente no meio reacional possa causar a reação inversa de formação de C.1 e gerar seus reagentes de partida. Para confirmar esta hipótese seria necessário a realização

de estudos cinéticos de degradação, que não foram realizados neste trabalho. Contudo, mesmo não realizando estes estudos mudamos o precursor  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  (P.2) para  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (P.1) porque o cloreto de lítio usado na formação de P.2 é muito higroscópico. As primeiras sínteses utilizando o precursor P.1 foram bem-sucedidas na formação do composto C.2, mas pouco tempo depois ao tentar reproduzi-la (usando a mesma metodologia) os resultados foram semelhantes as primeiras sínteses malsucedidas usando P.2, ou seja o ligante se degradou novamente. Mesmo usando a mesma metodologia a umidade relativa do ar nos dias em que essas sínteses foram realizadas estava bem elevada. Desse modo realizamos a síntese novamente usando o precursor P.1, mas com atmosfera inerte e anidra, e o composto C.2 foi obtido.

O ligante C.1 é estável, mesmo em atmosfera com umidades elevadas. Mas durante a reação de complexação de C.1 com Pd(II) constatamos que quanto maior for o controle de  $\text{H}_2\text{O}$  no meio reacional maiores são as chances de formação de C.2.

Figura 64 – Espectro de IV para o composto obtido a partir do tetracloropaldato (II)



Fonte: do autor.

Notas: Análise de IV conduzidas por meio de pastilhamento usando KBr.

A- antes de lavar com etanol, e B- após lavar com etanol.



## 5.4 AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE ANTI-PROMOSTIGOTA

A atividade anti-Leishmania dos compostos foi avaliada contra as formas promastigota (Tabela 27). O controle positivo usado foi anfotericina B.

Tabela 27 - Compostos que apresentaram atividade anti-promastigota

Composto	IC <sub>50</sub> Promastigosta µg/L	Desvio Padrão
Anfotericina B	4,70	0,03
C.1	Nd	
C.2	Nd	
C.3	Nd	
C.4	6,48	0,83
C.5	Nd	
C.6	Nd	
C.7	5,55	0,75

Fonte: do autor.

Nota: Nd = Não detectado nenhuma atividade.

Os testes primários de anti-promoastigotas mostraram resultados positivos para os compostos  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  e  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm}-1,4\text{fen})]_2$ .

O fato de que o composto  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  se mostrar ativo frente a este teste, diferentemente de seu precursor  $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(3,4\text{dm}-1,2\text{am})]$  deixa clara a importância de realizar as reações de substituição regioespecífica dos cloreto por haletos/pseudohaletos.

## 6 CONCLUSÃO

Foram obtidas duas Bases de Schiff neste trabalho, uma diimina, *N,N'*-bis(3,4-dimetoxibenzaldeído)etano-1,2-diamina (representada por 3,4dm-1,2am e C.1), que de acordo com a proposta inicial e análises de caracterização, forma o novo complexo *N,N*-quelato, [Pd(Cl)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.2). A partir deste foram realizadas reações de substituição com KBr, NaN<sub>3</sub>, e NaNCO, na proporção de um complexo de paládio(II) para o dobro do sal de haleto/pseudohaleto. As análises elementar e termogravimétrica indicaram por meio dos teores de CHN e massa residual de paládio(0) que o produto da substituição com KBr resultou em [PdBrCl(3,4dm-1,2am)] (C.3), com a substituição de um cloreto, e os demais [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.4) e [Pd(NCO)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] (C.5), com substituição de ambos os cloretos por íons azida e cianato, respectivamente. As análises elementar e termogravimétrica também corroboram para a proposta de formação de um novo produto ciclopaladato dimérico [Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)]<sub>2</sub> (C.7) contendo como ligante orgânico a monoimina *N*-(*p*-dimetilamino)benzilideno-(*p*-dimetilamino)anilina (representada por 4dm-1,4fen).

Quanto ao comportamento térmico dos compostos obtidos sugere-se com base na temperatura inicial de termodecomposição, a seguinte ordem de estabilidade [Pd(NCO)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] > [Pd(Cl)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] > [PdBrCl(3,4dm-1,2am)] > [Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)]<sub>2</sub> > [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)]. O complexo [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)] é o menos estável com temperatura inicial de decomposição de 98 °C, os demais são estáveis termicamente até atingir temperaturas próximas a 120 °C. Em todas as termodecomposições, mostram evidências de formação de massa residual constituída de paládio(0).

A espectroscopias de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C contribuíram significativamente para a proposta estrutural dos complexo [PdX<sub>1</sub>X<sub>2</sub>(3,4dm-1,2am)], na qual X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = Cl<sup>-</sup>, X<sub>1</sub> = Cl e X<sub>2</sub> = Br, X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = NCO<sup>-</sup>. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear indicaram a possibilidade de isomerismo E/Z entre os complexos, visto que as ligações C=N apresentam certa liberdade de rotação devido à complexação com o paládio(II).

A investigação espectroscópica via RMN de <sup>13</sup>C/DEPT-45 e 90 do complexo [Pd(μ-Cl)(4dm-1,4fen)]<sub>2</sub> fornece indícios de ciclotetalação e os espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C indicaram a possibilidade de formação de uma mistura de produtos com isomeria *cis/trans*.

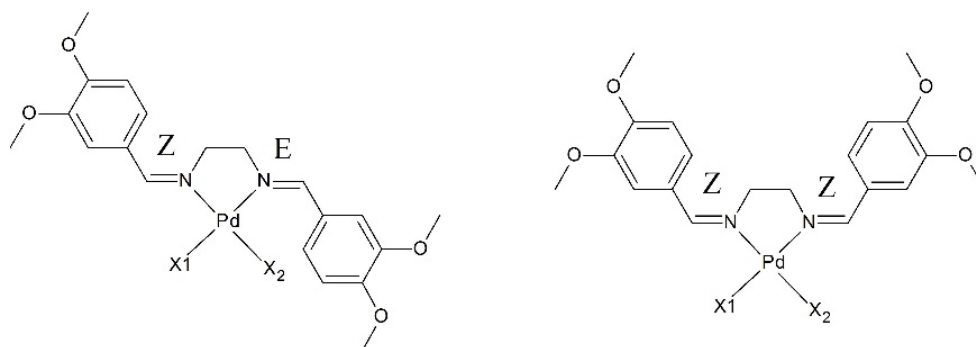
A espectroscopia no IV foi de suma importância para confirmar a obtenção tanto dos ligantes orgânicos como dos compostos de coordenação. As Bases de Schiff exibiram bandas características, que como esperado se mantiveram nos espectros dos complexos. Os espectros de IV dos produtos de substituição por pseudohaletos  $N_3^-$  e  $NCO^-$  exibem bandas que indicam coordenação *N*-terminal em ambos os compostos,  $[Pd(N_3)_2(3,4dm-1,2am)]$  e  $[Pd(NCO)_2(3,4dm-1,2am)]$ .

Os dados obtidos corroboram com o fato de que as substituições não causaram mudanças significativas na estrutura da amostra, visto que os espectros, tanto de infravermelho, quanto de ultravioleta-visível apresentaram dados muitos semelhantes entre esses compostos.

Com base nos dados oriundos das técnicas espectroscópicas e termoanalíticas sugere-se as seguintes estruturas para os compostos obtidos, Figura 65 e Figura 66.

Os testes biológicos preliminares mostram bons resultados. Como perspectivas, pretende-se dar continuidade aos testes biológicos com testes anti-amastigotas, e ensaios *in vitro* e *in vivo*.

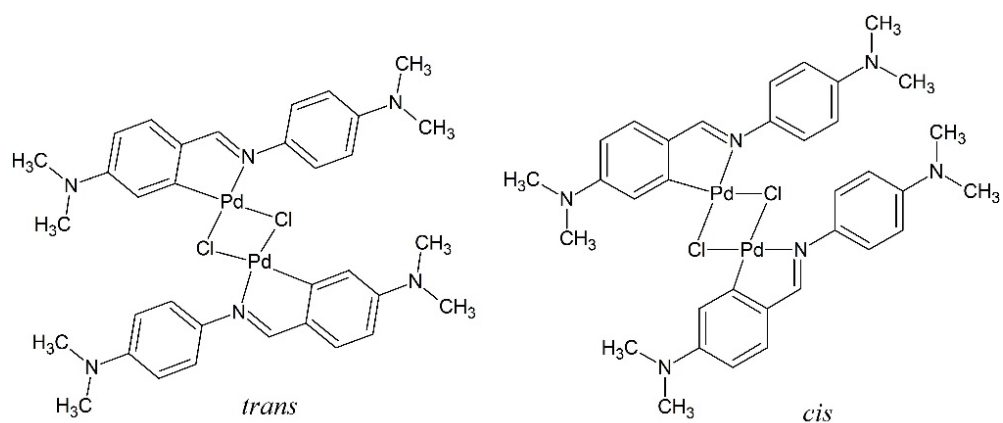
Figura 65 - Proposta para as estruturas dos complexos C.2 - C.5



Fonte: do autor.

Notas:  $[PdX_1X_2(3,4dm-1,2am)]$ , onde  $X_1 = X_2 = Cl^-$  (C.2);  $X_1 = Cl$  e  $X_2 = Br^-$ , (C.3);  $X_1 = X_2 = N_3^-$  (C.4) e  $X_1 = X_2 = NCO^-$  (C.5).

Figura 66 - Proposta para as estruturas dos complexo C.7



Fonte: do autor.

Notas:  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{dm-1,4fen})]_2$  (C.7).

## REFERÊNCIAS

- ABOU-HUSSEIN, A. A. A.; LINERT, W. Synthesis, spectroscopic and biological activities studies of acyclic and macrocyclic mono and binuclear metal complexes containing a hard-soft Schiff base. **Spectrochimica Acta, Part: A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 95, p. 596 - 609, 2012.
- AHLQUIST, M. et al. Palladium(0) alkyne complexes as active species: a DFT investigation. **Chemical Communications**, p. 4196–4198, 2005.
- AKABA, R.; SAKURAGI, H.; TOKUMARU, K. Substituent effects on azomethine proton chemical Shifts and  $^{13}\text{C}$ -H coupling constants in *N*-Benzylideneanilines. Generality of inverse substituent effects on the azomethine proton chemical Shifts. **The Chemical Society of Japan**, v. 58, p. 1711-1716, 1985.
- AKERDI, S. J. et al. Crystal structure of dinuclear azide-bridged copper(II) complex  $[\text{Cu}_2((3,4\text{-MeO-Ba})_2\text{EN})_2] \{3,4\text{-MeO-Ba})_2\text{En}=\text{N,N}'\text{-Bis}(3,4\text{-dimethoxybenzylidene})\text{-1,2-ethanediamine}\}$ . **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 37, p. 394-398, 2011.
- ALBERT, J. et al. Steric and electronic effects on E/Z composition of exocyclic cyclopalladated *N*-benzylideneamines. **Journal Organometallic Chemistry**, v. 546, p. 131-137, 1997.
- AL-HAMDANI, A. A. S.; ZOUBI, . New metal complexes of  $\text{N}_3$  tridentate ligand: Synthesis, spectral studies and biological activity. **Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 75-89, 2015.
- ALI, O. A. M. Palladium(II) and zinc(II) complexes of neutral  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  donor Schiff bases derived from furfuraldehyde: Synthesis, characterization, fluorescence and corrosion inhibitors of ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 132, p. 52-60, 2014.
- ALIROL, E. et al. Urbanisation and infectious diseases in a globalised world. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 11, p. 131-141, 2011.
- ALMEIDA, E. T. **Compostos organometálicos de paládio(ii): investigação espectroscópica, comportamento térmico e aplicações biológicas**. 2003. 170 f. Tese (Doutoramento em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- ALMEIDA, E. T. et al. Emprego de composto organometálicos mononucleares de paládio(II) na ativação de macrófagos peritoneais de camundongos. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 405-408, 2005.

ALMEIDA, J. D. C. et al. Complexes of platinum and palladium with  $\beta$ -diketones and DMSO: Synthesis, characterization, molecular modeling, and biological studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1075, p. 370-376, 2014.

ARANHA, P. E. et al. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, p. 1373-1382, 2007.

BARBOSA, M. et al. Antiparasitic activities of novel ruthenium/lapachol complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 136, p. 33-39, 2014.

BAYER, G.; WIEDEMANN, H. G. Formation, dissociation and expansion behavior of platinum group metal oxides (PdO, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>). **Thermochimica Acta.**, v. 11, p. 79-88, 1975.

BENKHALED, M. et al. Synthesis of highly dispersed palladium alumina supported particles: Influence of the particle surface density on physico-chemical properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 1-11, 2006.

BOZZA, G. F. **Síntese e caracterização de complexos de paládio (II) contendo ligantes imínicos. Aspectos estruturais e pontencialidades leishmanicidas.** 2014. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas. Alfenas, 2014.

BOZZA, G. F. et al. Synthesis and thermal behavior study of complexes of the type [Pd( $\mu$ -X)(4-eb-*p*-phen)]<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I, N<sub>3</sub>, NCO, SCN) and 4-eb-*p*-phen [bis(4-ethylbenzyl)*p*-phenylenediimine]. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, p. 67-74, 2014.

BRASIL. Ministério da saúde. secretaria de vigilância em saúde. departamento de vigilância epidemiológica. **Manual de vigilância epidemiológica.** 2. ed. Brasília, 2007. 182 p.

CAIRES, C. F. et al. Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopaladados estabilizados com ligantes bifosfínico. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 329-334, 1999.

CHAUSSE, V.; REGULL, P.; VICTORI, L. Formation of a higher palladium oxide in the oxygen evolution potential range. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 238, p. 115-128, 1987.

COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, p. 410-421, 13 agosto 2004.

CROFT, S. L.; SUNDAR, S.; FAIRL, A. H. Drug resistance in Leishmaniasis. **Clinical Microbiology Reviews.**, v. 19, n. 1, p. 111-126, 2006.

CUTILLAS, N. et al. Anticancer cyclometalated complexes of platinum group metals and gold. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 2784-2797, 2013.

DEMICHELI, C.; FRÉZARD, F. Novas embalagens para medicamentos à base de antimônio usados no tratamento Leishmaniose e esquistossomose. **Cardernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 6, p. 24-30, 2005.

DESJEUX, P. Leishmaniasis: current situation and new perspectives. **Comparative Immunology, Microbiology & Infectious Diseases**, v. 27, p. 305-318, 2004.

DUAN, C.-Y. et al. Syntheses, electrochemistry and crystal structure studies of novel *cis*-configuration biferrocene trinuclear complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 570, p. 155-162, 1998.

EWING, F. <sup>13</sup>C Substituent effects in monosubstituted benzenes. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 12, 1979.

FARRELL, N. P.; WILLIAMSON, J.; MCLAREN, J.M. Trypanocidal and antitumour activity of platinum-metal and platinum-metal-drug dual-function complexes. **Biochemical Pharmacology**, v. 33, n. 7, p. 961-971, 1984.

FRANCO, L. P. et al. Palladium(II) imine ligands cyclometallated complexes with a potential leishmanicidal activity on *Leishmania (L.) amazonensis*. **Medical Chemistry Research**, v. 22, p. 1049-1056, 2013.

HANSEN, P. E.; ROZWADOWSKI, Z.; DZIEMBOWSKA, T. NMR Studies of hydroxy Schiff bases. **Current Organic Chemistry**, v. 13, p. 194-215, 2009.

HOSNY, N. M.; SHERIF, Y. E. Synthesis, structural, optical and anti-rheumatic activity of metal complexes derived from (E)-2-amino-N-(1-(2-aminophenyl)ethylidene) benzohydrazide (2-AAB) with Ru(III), Pd(II) and Zr(IV). **Spectrochimica. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 510-519, 2015.

KHALAJI, A. D. et al. Synthesis, characterization, and crystal structure of two zinc(II) halide complexes with the symmetrical bidentate Schiff-base ligand (3,4-MeO-ba)<sub>2</sub>en. **Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly**, v. 141, p. 539-543, 2010.

KHALAJI, A. D. et al. Synthesis, spectral characterization, and crystal structure of mononuclear mercury (II) complex [Hg((3,4-MeO-Bza)<sub>2</sub>En)I<sub>2</sub>]<sup>1</sup>. **Russian. Journal of Coordination Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 104-108, 2013.

KHAW, M.; PANOSIAN, C. B. Human antiprotozoal therapy: Past, present, and future. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 8 n. 3, p. 427-439, 1995.

KUSHTO, P.; JAGODZINSKI, P. W. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of 4-(dimethylamino)benzaldehyde and selected isotopic derivatives. **Spectrochimica Acta Part:A Molecular and Biomolecular Sepectroscopic**, v. 54, p. 799-819, 1998.

LAYE, R. H. Syntheses and photophysical properties of a series of [2:2] silver(I). **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 439-447, 2007.

LI, Y-G. et al. *N,N'*-Bis(3,4-dimethoxybenzylidene)ethylenediamine. **Acta Crystallographica**, v. E62, p. 687-688, 2006.

LIMA, B. C. et al. A novel organotellurium compound (RT-01) as a new antileishmanial agent. **The Korean Journal Parasitology**, v. 47, n. 3, p. 213-218, 2009.

MALTEZOU, H. C. Review article drug resistance in visceral leishmaniasis. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, p. 1-8, 2010.

MARGERUM, J. D.; SOUSA, J. A. Spectroscopic studies of substituted benzalanilines. **Applied Spectroscopy**, v. 19, n. 3, p. 91-97, 1965.

MATESANZ, A. I.; LEITAO, I.; SOUZA, P. Palladium(II) and platinum(II) bis(thiosemicarbazone) complexes of the 2,6-diacetylpyridine series with high cytotoxic activity in cisplatin resistant A2780cisR tumor cells and reduced toxicity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 125, p. 26-31, 2013.

MIKLÁŠOVÁ, N. et al. Synthesis and characterization of new biologically active palladium(II) complexes with (1E,6E)-1,7-bis(3,4-diethoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 46, p. 229-233, 2014.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; DONALD, A. T. **Química Inorgânica**. Tradução de Ana Júlia Perrotti-Garcia. 5 ed. Pearson Education do Brasil, 2014.

MURRAY, H. W. et al. Advances in leishmaniasis. **Lancet**, v. 336, p. 1561-1577, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination Compounds**, Wiley Interscience, New York, 1986.

NAVARRO, M. Gold complexes as potential anti-parasitic agents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 1619-1626, 2009.

NETTO, A. V. G. et al. Synthesis and structural characterization of dichlorobis(1-phenyl-3-methylpyrazole) palladium(II) and diazidobis(1-phenyl-imethylpyrazole)palladium(II). **Journal of Coordination Chemistry**, vol. 54, 129-141, 2001.

NETTO, A. V. G. et al. Thermal decomposition of palladium(II) pyrazolyl complexes. Part I. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 183-189, 2004.

NEUVONEN, H.; NEUVONEM, K.; FÜLÖP, F. Substituent cross-interaction effects on the electronic character of the C=N bridging group in substituted benzylidene anilines - models for



molecular cores of mesogenic compounds. A  $^{13}\text{C}$  NMR Study and Comparison with theoretical results. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 71, p. 3141-3148, 2006

NEVES, D. P. **Parasitologia humana**. 9 ed. São Paulo: Editora Atheneu, 1988.

NOVOHRADSKY, V. et al. Antitumor platinum(IV) derivatives of oxaliplatin with axial valproato ligands. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 140, p. 72-79, 2014.

PAVIA, Donald L. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PARSHALL, G. W. Intramolecular aromatic substitution in transition metal complexes. **Intramoleculaar Aromatic Substitution**, v. 3, p. 139-144, 1970.

PEREIRA, O. I.; SACRAMENTO, L. V. S.; MARQUES, M. J. Leishmanioses: “estado da arte”. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 9 n.1, p. 220-238, 2011.

PRESTIANNI, A. et al. Density functional theory investigation on the nucleation and growth of small palladium clusters on a hyper-cross-linked polystyrene matrix. **The Journal Physssical Chemistry C**, v. 118, p. 21006-21013, 2014.

RAKOTOMANGA, M. et al. Miltefosine affects lipid metabolism in *Leishmania donovani* promastigotes. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 51, n. 4, p. 1425-1430, 2007.

RAMADAN, R. M.; AL-NASR, A. K. A; NOURELDEEN, A. F. H. Synthesis, spectroscopic studies, antimicrobial activities and antitumor of a new monodentate V-shaped Schiff base and its transition metal complexes. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 132, p. 417-422, 2014.

RATH, S. et al. Antimonias empregados no tratamento da leishmaniose: Estado da arte. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 550-555, 2003.

ROBERTS, C. W. et al. Fatty acid and sterol metabolism: potential antimicrobial targets in apicomplexan and trypanosomatid parasitic protozoa. **Molecular & Biochemical Parasitology**, v. 126, p. 129-142, 2003.

ROBERTS, T. M. Current understandings on the immunology of leishmaniasis and recent developments in prevention and treatment. **British Medical Bulletin**, v. 75, p. 115-130, 2006.

SALDAN, I. et al. Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 2337-2354, 2015.

SANTOS, Z. L.; NEVES, E. A. O caráter pseudo-halogênio, pseudo-haleta. **Química Nova**, p. 15-20, 1984.

SARTO, L. E. **Síntese e caracterização de complexos de paládio (II) com iminas: aspectos estruturais e atividade citotóxica em adenocarcinoma mamário humano**. 2014. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

SARTO, L. E. et al. Synthesis and characterization of palladium(II) complexes [PdX<sub>2</sub>(*p*-diben)] (X = Cl, Br, I, N<sub>3</sub>, or NCO; *p*-diben = *N,N'*-bis(4-dimethylaminobenzylidene)ethane-1,2-diamine): crystal structure of [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*p*-diben)]. **Transition Metal Chemistry**, v. 39, p. 495-500, 2014.

SEGURA, D. F. et al. Synthesis and biological evaluation of ternary silver compounds bearing *N,N*-chelating ligands and thiourea: X-ray structure of [ $\{Ag(bpy)(\mu-tu)\}_2\}(NO_3)_2$  (bpy = 2,2'-bipyridine; tu = thiourea). **Polyhedron**, v. 79, p. 197-206, 2014.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. Tradução de Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHUJAH, S. et al. Bioactive hepta- and penta-coordinated supramolecular diorganotin(IV) Schiff bases. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 741-742, p. 59-56, 2013.

SILVA, C. et al. Synthesis, characterization, and thermal behavior of palladium(II) complexes containing 4-iodopyrazole. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 1327-1334, 2014.

SILVA-LÓPEZ, E. Proteases de Leishmania: Novos alvos para o desenvolvimento racional de fármacos. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1541-1548, 2010.

SILVA, C. D. **Investigação estrutural e atividade tuberculostática de complexos mononucleares e binucleares de paládio(II)**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

SILVA, M. F. L. D. **Relação entre a localização celular da enzima arginase de Leishmania (Leishmania) amazonensis e seu papel na infecção de macrófagos murinos**. 2010.158f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. il.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Spectrometric identification of organic compounds**, 7. ed. New York, p. 72-110, 2005.

SOUZA, R. A.; Synthesis, characterization, and thermal behavior of palladium(II) coordination compounds containing isonicotinamide. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 375-378, 2011.

SUNDAR, S. et al. Efficacy of miltefosine in the treatment of visceral Leishmaniasis in india after a decade of use. **Clinical Infectious Diseases**, v. 5 n. 4, p. 543-550, 2012.

TAHGHIGHI, A. Importance of metal complexes for development of potential leishmanicidal agents. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 770, p. 51-60, 2014.

TJOSAAS, F.; FIKSDAHL, A. Palladium complexes of N-aryl-2-pyridylamines. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, p. 5429-5439, 2007.

VASCONCELLOS, M. L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 171-175, 2014

WALTON, R. A. The infra-red spectra of complexes of palladium (II) and platinum (II) halides with methyl and phenyl cyanides. **Spectrochimica Acta**, v. 21, p. 1795-1801, 1965.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Control of the leishmaniasis: report of a meeting of the WHO expert committee on the control of Leishmaniasis. Geneva, 949. ed., 2010.

YADAV, M. et al. Microwave assisted synthesis, characterization and biocidal activities of some new chelates of carbazole derived Schiff bases of cadmium and tin metals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 132, p. 733-742, 2014.