



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG



ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - EQA

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

OBTENÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBRE (II) E COBALTO (II) ENVOLVENDO CARBOXILATOS AROMÁTICOS: INVESTIGAÇÕES PRELIMINARES DA ESTABILIDADE FRENTE AO U.V EXTREMO UTILIZANDO LUZ SÍNCROTRON

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Willian Alikuri Pereira

RIO GRANDE -RS

2016

Obtenção de polímeros de coordenação de cobre(II) e cobalto(II) envolvendo carboxilatos aromáticos: Investigações preliminares da estabilidade frente ao U.V extremo utilizando luz Síncrotron.

Por

Willian Alikuri Pereira

Trabalho apresentado ao curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS) como requisito parcial para a obtenção de grau de **Bacharel em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti.

Coorientador: Prof. Dr. Felipe Kessler

RIO GRANDE - RS

2016

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE E AUTENTICIDADE

Eu, Willian Alikuri Pereira, declaro que este trabalho é de minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências no decorrer do referido trabalho.

Assinatura do Orientado

Rio Grande, ___ de _____ de 2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer de maneira geral a todas as pessoas as quais conheci ao longo dessa trajetória que contribuíram de alguma forma para a minha formação pessoal e/ou profissional; seja com o ensinamento em sala de aula/Laboratório, empréstimo de algum material, um conselho a respeito de uma situação, empréstimo de dinheiro para pagar o xerox, um lanche no C.C ou um almoço no R.U.

Começo pelos professores, os quais possibilitaram a construção do conhecimento o qual é de fundamental importância para formação do Químico Bacharel. Primeiramente um agradecimento especial ao professor Juliano Rosa de Menezes Vicenti pela amizade, confiança depositada e ensinamentos teórico –práticos na orientação acadêmica.

Ao professor Felipe Kessler pelos ensinamentos em Físico –Química e interpretação dos dados da técnica de XPS (X- rayphotoelectronspectroscopy).

Aos Técnicos e profissionais do LNLS (Laboratório Nacional da Luz Síncroton) e CEME-SUL (Centro de Microscopia Eletrônica do Sul) pela disponibilidade em realizar as respectivas técnicas de caracterização.

Aos colegas e amigos (sala de aula e laboratório) que conheci na FURG e em outras instituições os quais partilharam vários momentos junto comigo especialmente último ano do curso, onde foi requerida maior responsabilidade.

A minha família que forneceu total apoio propiciando as condições mínimas necessárias pra que eu pudesse ascender ao ambiente universitário.

E as demais pessoas as quais não foram diretamente citadas diretamente tenham certeza de que a ajuda de vocês está guardada em minha memória.

“O suor da testa é a água benta do sucesso”

Luiz Carlos Prates

RESUMO

Obtenção de polímeros de coordenação de cobre(II) e cobalto(II) envolvendo carboxilatos aromáticos: Investigações preliminares da estabilidade frente ao U.V extremo utilizando luz Síncrotron.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Coorientador: Prof. Dr. Felipe Kessler

Rio Grande, 2 de Dezembro de 2016

Este trabalho monográfico tem por objetivo apresentar a síntese e caracterização espectroscópica do Ácido *p*-aminobenzóico(PABA), Ácido *p* – (Benzilidenamino) benzóico e os respectivos polímeros de coordenação de cobre (II) e cobalto(II). A imina foi obtida a partir da condensação do PABA com Benzaldeído. Nos espectros na região do infravermelho foi possível observar o aparecimento de uma banda 1622 cm^{-1} e o desaparecimento das bandas em 3458 cm^{-1} e 3362 cm^{-1} , confirmando a formação da imina. A síntese dos polímeros de coordenação foi confirmada através da diferença dos estiramentos assimétricos e simétricos do carboxilato desprotonado. A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta –visível revelou bandas referentes as transições eletrônicas dos grupos cromóforos. Dentre elas estão as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas respectivamente as instaurações C=C do anel aromático e ao par eletrônico não ligante do nitrogênio imínico. A Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) mostrou as diferenças morfológicas da superfície dos compostos enquanto que a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) confirmou a presença de todos os elementos químicos presentes nos mesmos. Por fim, a espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS), forneceu informações a respeito das energias de ligação associadas as ligações químicas presentes entre os átomos. Através da deconvolução do espectro de alta resolução do sinal do C1s, caracterizaram-se os polímeros de coordenação sintetizados com PABA. Nestes estavam presentes as curvas correspondentes as ligações C-C/C-H, C=C, COO e C-N. Através dos espectros de varredura foi possível confirmar a estrutura destes produtos graças aos picos em $102,125\text{ eV}$ e $118,639\text{ eV}$, correspondentes aos sinais Cu3s e Co3s respectivamente.

Palavras – Chave: Imina, polímero de coordenação, espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS).

SUMÁRIO

1	Introdução.....	13
2	Objetivos Específicos.....	15
3	Desenvolvimento.....	16
3.1	Revisão Bibliográfica.....	16
3.1.1	Iminas (Bases de Schiff).....	16
3.1.2	Compostos de Coordenação.....	19
3.1.3	Polímeros de Coordenação (PCs) e Redes Metalorgânicas (metal organic frameworks – MOFs).....	22
3.1.4	Materiais Híbridos Orgânico –Inorgânico	25
3.1.5	Compostos de Coordenação envolvendo Iminas Funcionalizadas.....	27
3.1.6	Espécies químicas caracterizadas por XPS.....	31
3.2	Procedimentos Experimentais.....	33
3.2.1	Síntese do Ácido <i>p</i> –(Benzilideno – amino) benzóico.....	33
3.2.2	Síntese dos complexos de Cu(II) e Co(II) com Ácido <i>p</i> -Aminobenzóico.....	33
3.2.3	Síntese dos complexos de Cu (II) e Co(II) com Ácido <i>p</i> -(Benzilidenamino) benzóico	34
3.3	Caracterizações.....	36
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (I.V).....	36
3.3.2	Espectroscopia na região do Ultravioleta- Visível (U.V-Vis.).....	37
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	38
3.3.4	Espectroscopia de Fotelétrons de Raios –X ((XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	40
3.4	Resultados e Discussão.....	41
3.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho (I.V).....	41
3.4.2	Espectroscopia na região do Ultravioleta- Visível (U.V-Vis.).....	48
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	53
3.4.4	Espectroscopia de Fotelétrons de Raios –X(XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	58

4	Conclusões.....	63
5	Referências Bibliográficas.....	64
6	Anexos	69

LISTA DE FIGURAS





Figura 1 - Mecanismo de formação da Imina ácido catalisada com aldeído.....	16
Figura 2 - Esquema geral da rota sintética verde das bases de Schiff.....	17
Figura 3 - Estrutura química das unidades constituintes da Hemoglobina.....	20
Figura 4 - Estrutura química dos tipos de clorofila a e b respectivamente.....	20
Figura 5 - Estrutura química e uma das formas comercializadas da cis-platina no mercado.....	21
Figura 6 - Interação da cis- platina com a guanina e a formação do aduto bifuncional intrafita no DNA	21
Figura 7 - Esquema pictórico da escala hierárquica dos termos recomendados provisoriamente pela IUPAC.....	23
Figura 8 -Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica (+ + +) preparada via sol-gel , a partir de percussores inorgânicos (+).....	25
Figura 9 - Monômeros orgânicos () embebidos numa matriz inorgânica (+ + +) seguida de polimerização gerando o correspondente polímero ()..	25
Figura 10 - Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos (+).....	26
Figura 11 - Material híbrido orgânico –inorgânico com ligações covalentes entre as fases.....	26
Figura 12 - Material híbrido orgânico –inorgânico formado por ligações covalente e pontes de hidrogênio.....	26
Figura 13 - Estrutura do ligante Ácido 4-(4-dimetilamino)benzilidenoamino Benzóico e dos respectivos complexos metálicos [M= Mn(II),Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II) e Zn(II)].....	27
Figura 14 - Zonas de inibição dos compostos para Escherichia Coli , Methicillin resistant Staphylococcus aureus (MRSA), Pseudomonas Aeruginosa e Bacillus Subtilis respectivamente	27
Figura 15 - Estrutura do ligante benzil-(2E) -2(FenilMetilideno)Ditiocarbazato e dos respectivos complexos metálicos [M = Cd(II),Co(II),Cu(II),Ni(II),Zn(II)]..	28
Figura 16 - Síntese do sensor fluorescente	29
Figura 17 - Espectro de fluorescência com adição íons metálicos (2 equiv.) em solução metanólica 10% (v/v) com meio tamponado (acetato , pH 4,5) e respostas das fluorescências da solução da imina (10µM) com as soluções dos íons metálicos (20µM).....	29
Figura 18 - Estrutura do ligante (ADS1), 4-etil-6-{(E)-1-[(3-nitrofenil)imino]etil}benzeno-1,3-diol , onde R= m-NO ₂ e (ADS3), 4-etil-6-{(E)-1-[(2-nitrofenil)imino]etil}benzeno-1,3-diol, onde R= o-NO ₂ e estrutura geral dos complexos metálicos [M = Cu(II),Ni(II),Fe(II),Zn(II)].....	30
Figura 19 - Histogramas das melhores respostas da atividade antibacteriana em cada caso	30

Figura 20 -Espectros de XPS do benzoato e silicilato de Na ⁺ antes e depois da adsorção.....	31
Figura 21 - Espectros de XPS das fases primárias e mecanoquimicamente ativadas.....	32
Figura 22 - Síntese do Ácido <i>p</i> -(Benzilidenamino) benzóico.....	33
Figura 23 - Síntese do complexo de Cu(II) com Ácido <i>p</i> -Aminobenzóico.....	33
Figura 24 - Síntese do complexo de Co(II) com Ácido <i>p</i> -Aminobenzóico.....	34
Figura 25 -Neutralização da imina na forma ácida <i>p</i> / obtenção do sal imínico de amônio.....	34
Figura 26 - Síntese dos complexos de Cu(II) com Ácido <i>p</i> –(Benzilidenamino) benzóico	34
Figura 27 - Síntese do complexo de Co(II) com Ácido <i>p</i> –(Benzilidenamino) benzóico.....	35
Figura 28 -Espectro de Infravermelho do Ácido <i>p</i> -aminobenzóico e Ácido 4-(Benzilidenamino) benzóico.....	41
Figura 29 - Forma predominante dimérica dos carboxilatos na forma ácida.....	41
Figura 30 - Espectro de Infravermelho do Ácido <i>p</i> -aminobenzóico e do Bis (4-aminobenzoato) de cobre (II).....	44
Figura 31 - Espectro de Infravermelho do Ácido <i>p</i> -aminobenzóico e do Bis (4-aminobenzoato) de cobalto(II).....	44
Figura 32 - Espectro de Infravermelho do Ácido <i>p</i> -(benzilidenamino) benzóico e do Bis (4-benzilidenamino) benzoato de cobre(II).....	46
Figura 33 - Espectro de Infravermelho do Ácido <i>p</i> -(benzilidenamino) benzóico e do Bis (4-benzilidenamino) benzoato de cobalto(II).....	46
Figura 34 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do Ácido <i>p</i> -aminobenzóico.....	48
Figura 35 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do complexo Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobre (II).....	48
Figura 36 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do complexo Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto(II).....	49
Figura 37 - Espectro de Ultra-Violeta ampliado do Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto(II).....	50
Figura 38 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do Ácido <i>p</i> – (Benzilidenamino)benzóico.....	51
.....	
Figura 39 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobre(II).....	51
Figura 40 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobalto(II).....	52
Figura 41 - Imagem do Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobre (II) com magnificação de 2000 x.....	53
Figura 42 - Espectro de Energia Dispersiva doBis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobre (II).....	53

Figura 43 - Imagem do Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto (II) com magnificância de 2300 x.....	54
Figura 44 - Espectro de Energia Dispersiva do Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto(II).....	54
Figura 45 - Imagem do Ácido <i>p</i> -(Benzilidenamino)benzóico com magnificância de 45 x	55
Figura 46 -Espectro de Energia Dispersiva do Ácido <i>p</i> -(Benzilidenamino)benzóico.....	55
Figura 47 -Imagem do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobre(II) com magnificância de 8000 x.....	56
Figura 48 -Espectro de Energia Dispersiva do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobre(II).....	56
Figura 49 -Imagem do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobalto (II) com magnificância de 1500 x.....	57
Figura 50 - Espectro de Energia Dispersiva do Bis (<i>p</i> -benzilidenamino) benzoato de cobalto (II).....	57
Figura 51 - Espectro de Varredura de XPS do polímero Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobre(II).....	58
Figura 52 - Espectro de Alta Resolução do polímero Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobre(II).....	58
Figura 53 - Espectro de Varredura de XPS do polímero Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto(II).....	59
Figura 54 - Espectro de Alta resolução do polímero Bis (<i>p</i> -aminobenzoato) de cobalto(II).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Detalhes para CPs e MOFs usando banco de dados do Sci-Finder.....	22
Tabela 2 - Resultados dos ensaios qualitativos microbianos.....	28
Tabela 3- Relação da diferença das frequências do carboxilato e sua interpretação.....	42
Tabela 4- Valores atribuídos aos estiramentos do carboxilato dos compostos sintetizados	43
Tabela 5- Comparação e resultado das diferenças de Δ (COO^-) entre o complexo e o sal.....	43
Tabela 6 - Valores atribuídos aos estiramentos do carboxilato dos compostos sintetizados.....	45
Tabela 7- Comparação e resultado das diferenças de Δ (COO^-) entre o complexo e o sal	45
Tabela 8- Comparação das porcentagens das ligações para o polímero de cobre (II).....	61
Tabela 9- Comparação das porcentagens das ligações para o polímero de cobalto (II).....	62

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas reações químicas ainda mais robustas e seletivas tornou a síntese molecular um processo cada vez mais sofisticado, tendo em vista a necessidade de controle mais rigoroso de variáveis como: o grau pureza química dos substratos utilizados, o tipo de solvente no meio reacional, o uso de catalisadores e etc. Somado a isso inclui-se o emprego de diferentes técnicas de caracterização capazes de fornecer informações que permitam confirmar os resultados previstos teoricamente.

Historicamente é possível observar melhor essas mudanças a partir das reações químicas de síntese orgânica, as quais tiveram uma outra compreensão através dos trabalhos de Friedrich Wöhler ao sintetizar uréia a partir do aquecimento de cianeto de amônio, a qual desmistificou a teoria da força vital apresentada por Jacob Berzelius (CORREIA ; OLIVEIRA, 2011).

Outro exemplo desse desenvolvimento foi a síntese de compostos de coordenação, que teve sua gênese em 1704 por Johann Jacob Diesbach, um fabricante de tintas suíço que sintetizou o famoso pigmento têxtil Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, cuja fórmula e estrutura só foram elucidadas séculos mais tarde após Alfred Wener desenvolver a química de coordenação a partir do estudo sobre arranjo espacial de moléculas nitrogenadas. (TOMA, 2013)

Graças a esses e outros marcos históricos a Química, em sua especificidade de transformar a matéria, tem se mostrado uma ciência formidável nos seus feitos consolidados e promissora em suas projeções futuras. Toda essa evolução das sínteses é decorrente do desenvolvimento das novas técnicas de laboratório e metodologias as quais foram possíveis por causa de um amadurecimento da "filosofia" adotada para a execução de planejamentos estratégicos a serem seguidos (CORREIA ; OLIVEIRA, 2011).

Dentro desse contexto de inovações, umas das propostas da ciência moderna é o estudo que objetiva a união das potencialidades características de compostos orgânicos e inorgânicos através da síntese entre os mesmos a fim aperfeiçoar as propriedades já existentes ou de obter novas, tais como: luminescência, magnetismo, atividade biológica, catálise e etc.

Dentre eles podem-se citar os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os quais resultam da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, e possuem características multifuncionais. Tais materiais são classificados de acordo com o tipo de interação química entre seus precursores, podendo ser divididos em três classes distintas. Suas características lhe conferem diferentes aplicações, tais como o desenvolvimento de sensores químicos, biomateriais, fase estacionária para cromatografia, preparação de membranas e materiais compósitos. (JOSÉ; PRADO, 2005).

Complexos de coordenação são também o resultado dessa combinação, pois contém ligantes (moléculas orgânicas) e sais metálicos (compostos inorgânicos). Alguns deles são bem conhecidos e constituem organelas ou participam de processos biológicos em organismos vivos tais como a Hemoglobina, a Clorofila e a Vitamina B12. Enquanto que outros são obtidos através de reações de síntese como, por exemplo, a *cis*-platina que é utilizada no tratamento de câncer. Nesse contexto destaca-se o grupamento imina como agente quelante, uma vez que ele forma complexos de coordenação com considerável estabilidade térmica com vários elementos de transição. Somado a isso as iminas também apresentam facilidade em complexar metais em diferentes estados de oxidação, o que potencializa a utilização dos mesmos em processos catalíticos e estudos bioinorgânicos (CERCHIARO, 2005).

Outro contingente de compostos interessantes são as redes metalorgânicas (metal organic frameworks-MOFs), que por definição se diferenciam dos polímeros de coordenação e apresentam 3 características : Cristalinidade , Alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico. Por conta disso em termos de porosidade as MOFs surgem como uma solução à uma demanda existente referente a limitação nas dimensões dos poros das zeólitas. As MOFs têm potencial para preencher uma lacuna entre zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos, uma vez que suas estruturas possuem poros com dimensões intermediárias (RAMOS et al, 2014).

O presente trabalho tem com objetivo geral a síntese e caracterização de um ligante imínico e seus respectivos polímeros de coordenação [Cu(II) e Co(II)] bem como polímeros de coordenação sintetizados com o nucleófilo da imina citada anteriormente.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

* Sintetizar ligante imínico funcionalizado através da condensação de Benzaldeído com Ácido p-aminobenzóico.

*Complexar o Ácido p-aminobenzóico (PABA)e respectivo ligante imínico à metais de transição[Cu(II) e Co(II)]para obtenção dos polímeros de coordenação.

*Caracterizar todas as espécies químicas anteriormente descritas através da espectroscopia de Infravermelho e Ultra Violeta-Visível. Caracterizar os polímeros de coordenação e o ligante imínico através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e os polímeros de coordenação com PABA através da Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons (XPS).

3.DESENVOLVIMENTO

3.1 Revisão Bibliográfica

3.1.1 Iminas (Bases de Schiff)

Iminas são compostos orgânicos qualitativamente caracterizados pela presença ligação C=N na sua estrutura, e são comumente conhecidos como bases de Schiff devido ao seu descobridor o químico alemão Hugo Schiff (GONÇALVES,2008).

Esses compostos são sintetizados pela condensação de um aldeído com uma amina apropriada sob várias condições reacionais. Os reagentes são introduzidos em proporções molares em um solvente anidro, como por exemplo, etanol ou metanol na presença ou ausência de calor. No processo, a água é formada como subproduto e a base de Schiff obtida pode ser purificada por recristalização em etanol, metanol ou acetona (WIETHAUS,2010).

As iminas são formadas em um processo reversível, que se inicia com a adição nucleofílica de uma amina primária ao grupo carbonila, seguido pela transferência de um próton do nitrogênio para o oxigênio levando à formação de um amino álcool neutro (carbinolamina). A protonação do oxigênio da carbinolamina por um catalisador ácido converte o (-OH) em um grupo de saída melhor e a perda de água, produz um íon imínio. A perda de um próton do nitrogênio gera a imina como produto e regenera o catalisador ácido (figura1). A formação da imina é lenta e requer uma pequena quantidade de ácido que atua como catalisador, onde o pH do meio de reação deve ser cuidadosamente controlado, variando entre 4 e 5. (PERES, 2009)

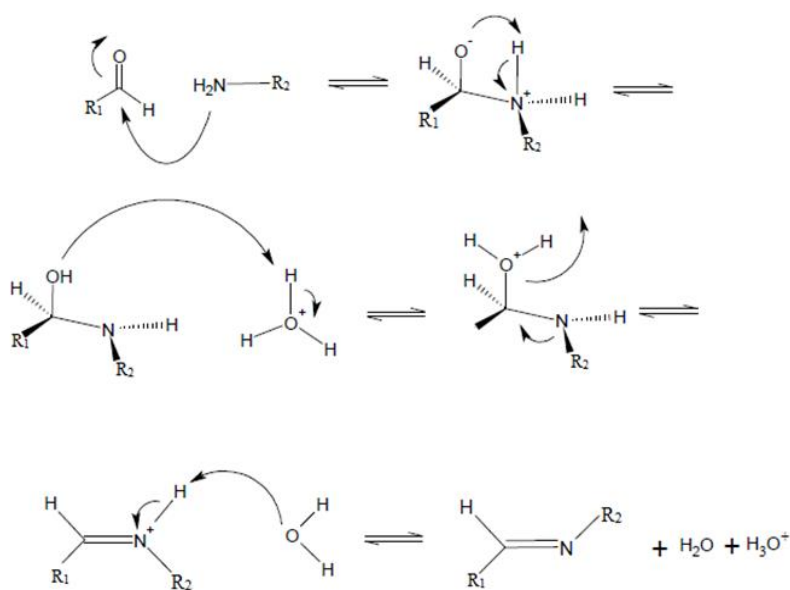


Figura 1-Mecanismo de formação da Imina ácido catalisada com aldeído

O mecanismo de formação de base de Schiff como imina aromática, é o mesmo mecanismo para a formação de iminas alifáticas. A catálise ácida é utilizada para a formação das mesmas, pois sem um catalisador a reação se torna lenta ficando na dependência apenas da saída do hidrogênio ácido da amina. O ácido não é necessário na etapa de adição do grupo amino ao carbono aldeído, porém ele é imprescindível na etapa de eliminação pela saída da hidroxila na forma de H₂O. (WIETHAUS, 2010).

Os protocolos de síntese e alguns artigos encontrados na literatura relatam procedimentos semelhantes utilizando reagentes imersos em solvente orgânico e horas de refluxo. Entretanto, também existem relatos de procedimentos alternativos que possuem vantagens, tais como: utilização de meio reacional aquoso, menor tempo de reação e maior rendimento. Rao *et al* (2010), apresentam a síntese duas bases schiff e comparam ambos procedimentos, conforme a figura 2 e as tabelas 1 e 2 respectivamente :

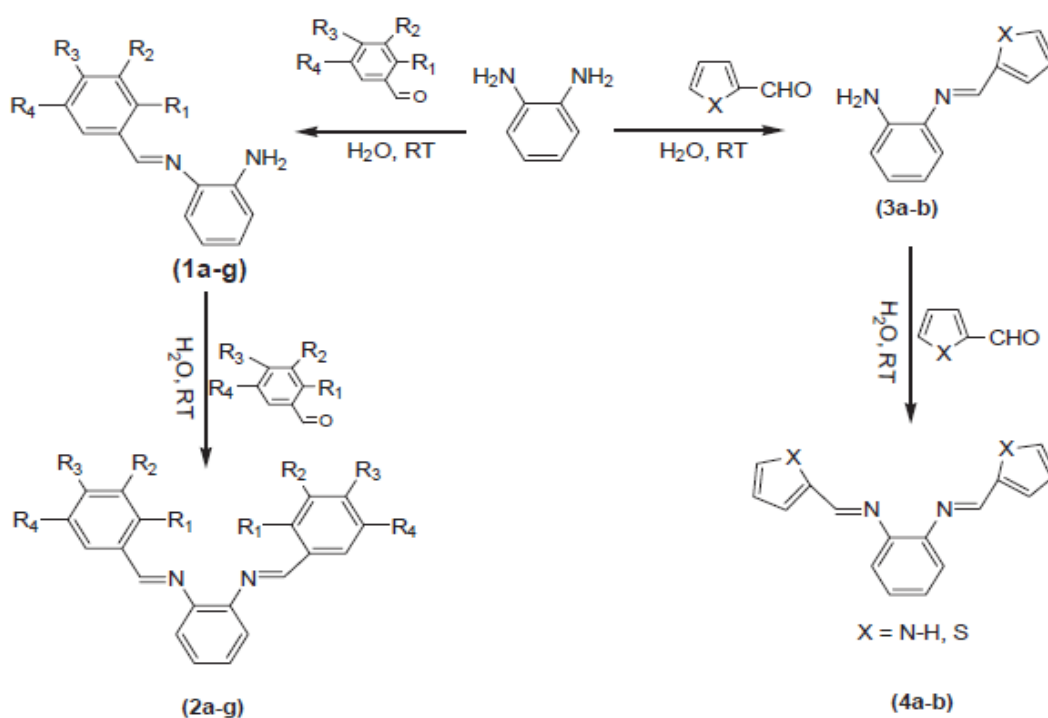


Figura 2– Esquema geral da rota sintética verde das bases de Schiff

3.1.2 Compostos de Coordenação

Compostos de coordenação são espécies químicas contendo um átomo ou íon central, ao qual estão ligados moléculas neutras ou íons, cujo número geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central. Nesses compostos, o átomo central é usualmente um metal de transição (FARIAS,2009). Outra característica importante dos complexos de coordenação é fato de quando estes são dissolvidos, eles não formam íons simples que os compõe, ou seja, seus íons complexos mantêm sua integridade em solução (LEE, 1999).

A formação dos compostos de coordenação se dá através de reações ácido-base de Lewis, onde as bases são chamadas ligantes, as quais podem ser moléculas neutras ou ânions com um ou mais átomos com pelo menos um par eletrônico não compartilhado que pode ser cedido. Os ácidos de Lewis serão as espécies receptoras de pares eletrônicos pois possuem orbitais vazios ou semipreenchidos de baixa energia que irão acomodar os elétrons das bases resultando numa ligação metal-ligante a qual pode ser considerada uma ligação covalente coordenada (BRADY *et al* ,2003).

A obtenção de diferentes tipos compostos de coordenação depende de fatores como, a carga líquida dos ligantes carregados e o estado de oxidação dos metais, os substituintes orgânicos ligados aos átomos quelantes que influenciam o ângulo cone e o impedimento estéreo dos mesmos, a presença de orbitais π vazios (LUMO)do átomo doador de elétrons os quais promovem o fenômeno da retrodoação e o tipo solvente presente no meio reacional o qual pode ter suas moléculas coordenadas ao centro metálico alterando a geometria do sistema.

Complexos de coordenação podem também formar estruturas poliméricas dependendo do tipo e o modo de coordenação do ligante utilizado. Nos complexos de coordenação os ligantes mono, bi, ou polidentados estão ligados a um mesmo centro metálico, enquanto que nos polímeros de coordenação os ligantes bi ou polidentados estão ligados a pelo menos 2 centros metálicos diferentes formando uma seqüência finita de unidades monoméricas, de maneira semelhante aos polímeros orgânicos.

Complexos de Coordenação podem ser tanto de origem natural (biológica) quanto de origem artificial (sintética). Os complexos de origem natural são responsáveis por desempenhar papéis fundamentais em seres vivos animais ou vegetais. Exemplo disso é a hemoglobina, uma metaloproteína que compõem parte das células sanguíneas (hemácias) as quais são responsáveis pelo transporte de oxigênio (O_2) no organismo.A

hemoglobina é constituída de 4 tipos de cadeias polipeptídicas ,sendo duas delas α e as outras duas β . As cadeias α possuem 141 aminoácidos enquanto que as cadeias β possuem 146 aminoácidos. Cada cadeia polipeptídica (α e β) possui um grupamento heme ligado ao ferro através de 4 átomos de nitrogênio na sua estrutura (CAMPEBELL; FARRELL,2007), conforme a figura 3 :

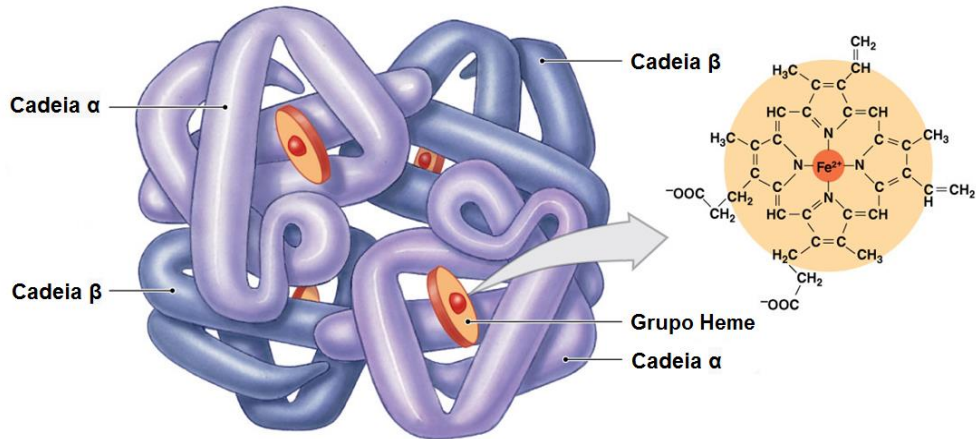


Figura 3-Estrutura química das unidades constituintes da Hemoglobina

Nos vegetais pode-se citar a clorofila, um grupo de pigmentos constituídos de porfirinas coordenadas a um centro metálico de magnésio que propicia a coloração verde das plantas através da absorção de comprimentos de onda característicos das cores vermelho e azul resultando na transmissão da cor verde do espectro eletromagnético. Ela é a substância essencial na reação de fotossíntese e têm como produtos a glicose e o gás oxigênio, os quais fazem com que as plantas sejam consideradas a base da cadeia alimentar heterótrofa e garantam a sobrevivência de todos os seres vivos através da respiração celular (MAESTRIN *et al*, 2009).

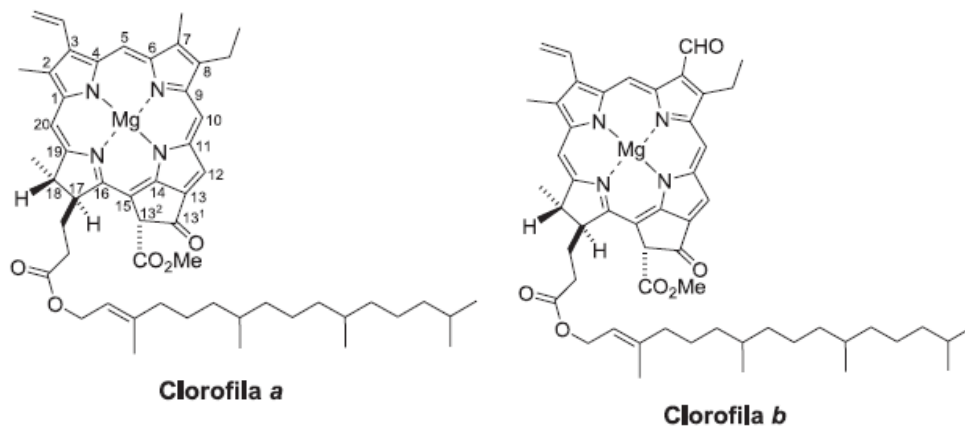


Figura 4-Estrutura química dos tipos de clorofila a e b respectivamente

De origem sintética, existem diversos exemplos relatados na literatura, um destes é o cis –diaminodictloroplatina(II), $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, mais conhecido como a cis-platina, um dos compostos de coordenação mais utilizados como medicamento no tratamento de câncer atualmente (figura 5).

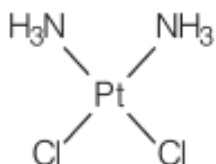


Figura 5- Estrutura química e uma das formas comercializadas da cis-platina no mercado

A atividade biológica da cis – platina se dá pela sua ligação com a dupla hélice do DNA através das bases nitrogenadas púricas (guanina ou adenina) formando um aduto bifuncional intrafita. Entretanto, essa ligação acontece preferencialmente com a guanina por conta da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio do grupo NH_3 da cis-platina com o oxigênio carbonílico da mesma (figura 6). Ao se ligar ao DNA, a cis-platina distorce sua estrutura causando interferência nas funções básicas dessa biomolécula, como por exemplo os processos de replicação de transcrição os quais são essenciais para divisão celular e produção de proteínas. A inibição da replicação do DNA sugere que o composto poderia causar a morte das células cancerosas ao bloquear sua habilidade de sintetizar novas moléculas de DNA (FONTES *et al*,2005).

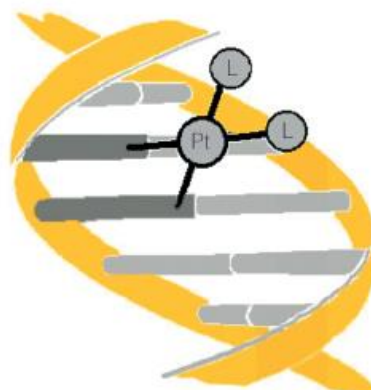
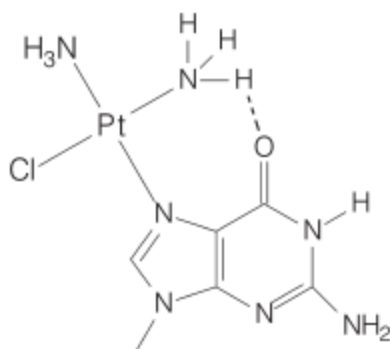


Figura 6-Interação da cis- platina com a guanina e a formação do aduto bifuncional intrafita no DNA.

3.1.3 Polímeros de Coordenação (PCs) e Redes Metalorgânicas (metal organic frameworks – MOFs)

Os termos polímeros de coordenação (PCs) e redes metalorgânicas (MOFs) são descritos como sinônimos em muitas literaturas, onde classificam as redes metalorgânicas como sendo uma recente subclasse ou uma nova classe de polímeros de coordenação. Biradha *et al* (2009) apresentam dados de uma pesquisa feita na base de dados *Sci-finder Scholar* a qual mostrou que o termo polímero de coordenação data antes da década de 1950, enquanto que o termo redes metalorgânicas data do final da década de 1990, conforme tabela 1:

Tabela 1 – Detalhes para PCs e MOFs usando banco de dados do Sci-Finder

Anos	Polímeros de Coordenação	Redes Metalorgânicas
Até 1950	1	0
1951-1960	12	0
1961-1970	175	0
1971-1980	130	0
1981-1990	154	0
1991-2000	531	8
2001-2008	3348	687

Biradha *et al* (2009) afirmam que o termo polímero de coordenação engloba todas as estruturas baseadas em íons metálicos conectados á infinitas cadeias ou lâminas por ligantes em ponte os quais, geralmente contém átomos de carbono. Enquanto que o termo rede metalorgânica é muito mais apropriado para redes tridimensionais que exibam porosidade e a capacidade de armazenar gases, se o material não exhibe tais características, eles são tidos como polímeros de coordenação.

Ramos *et al* (2013) também confirmam a atualidade do termo rede metalorgânica em comparação ao termo polímero de coordenação através dos resultados de uma busca na base dados *Web of Knowledge* até abril de 2013 que mostrou 5140 trabalhos com a palavra-chave “*metal-organic framework*” nos respectivos títulos. Destes, 2439 trabalhos (47,5%) foram publicados de 2011 até abril de 2013.

Rowell & Yaghi (2004) acreditam que é inapropriado o uso do termo MOF para descrever materiais que foram caracterizados apenas por cristalografia, visto que para

que o composto seja considerado um MOF, é necessário que as moléculas do solvente sejam removidas ou trocadas sem a perda da integridade estrutural da rede cristalina.

Em função dessa pluralidade de definições dos termos (PCs, MOFs e etc), a divisão de química inorgânica da IUPAC iniciou um projeto de unificação de nomenclatura em 2009, denominado: “*Coordination polymers and metal-organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*” o qual contou com um grupo de trabalho de 9 pesquisadores com intuito de elaborar um documento que apresentasse normatização acerca das terminologias adequadas para cada caso. Os respectivos pesquisadores publicaram em 2012, um artigo contendo as terminologias já aprovadas e algumas orientações prévias acerca do assunto. Discutiram a etiologia da palavra polímero, onde a parcela “*poly*” (do grego) significa “mais de uma unidade” e não infinito. Também relataram que o termo “Materiais híbridos Orgânico –Inorgânico” é inapropriado pois, o mesmo se refere a uma forma muito ampla e indefinida de material (BATTEN *et al*, 2012).

No ano seguinte, Batten *et al*¹(2013) publicaram oficialmente o texto contendo as recomendações provisórias das nomenclaturas IUPAC. Primeiramente estabelecem uma escala hierárquica com base na abrangência de cada termo, onde polímero de coordenação é o termo mais amplo de todos. Em seguida, as redes de coordenação são consideradas um subgrupo dos polímeros de coordenação, e as redes metalorgânicas um subgrupo das redes de coordenação, conforme a figura 7:

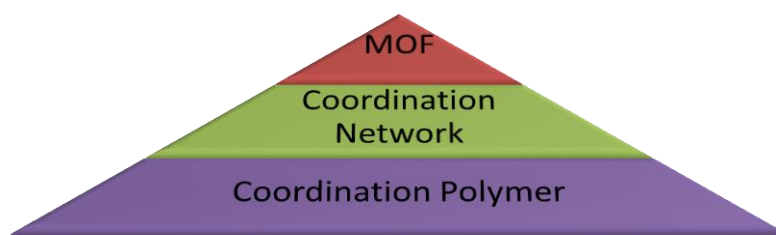


Figura 7–Esquema pictórico da escala hierárquica dos termos recomendados provisoriamente pela IUPAC.

Polímero de coordenação é definido como um composto que se estende de modo contínuo em 1, 2 ou 3 dimensões através de ligações coordenadas. O prefixo 1D-, 2D-, 3D- é aceitável para indicar o grau de extensão do mesmo. (figura 8)

¹Os autores Batten *et al* são os 9 pesquisadores do grupo de trabalho incumbidos de produzir um documento normativo acerca das terminologias PC e MOF.

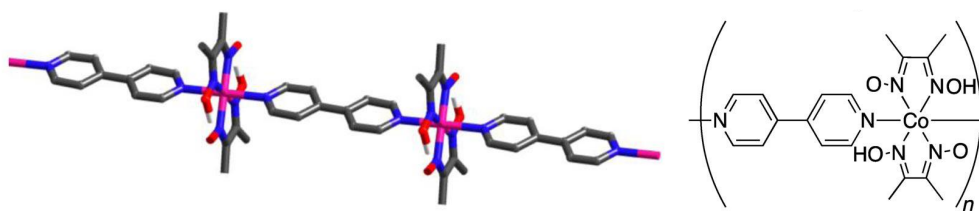


Figura 8 – Exemplo de um polímero de coordenação em 1 dimensão

Rede de coordenação é definida como um composto de coordenação que se estende através de ligações coordenadas em 1 dimensão , mas com reticulações entre 2 ou mais cadeias, loops,ou spiro-links, ou um composto de coordenação que se estende através de ligações coordenadas através de ligações coordenadas em 2 ou 3 dimensões (figura 9).As redes podem também ser formadas por ligações cruzadas entre cadeias individuais (BATTEN *et al* ,2013).

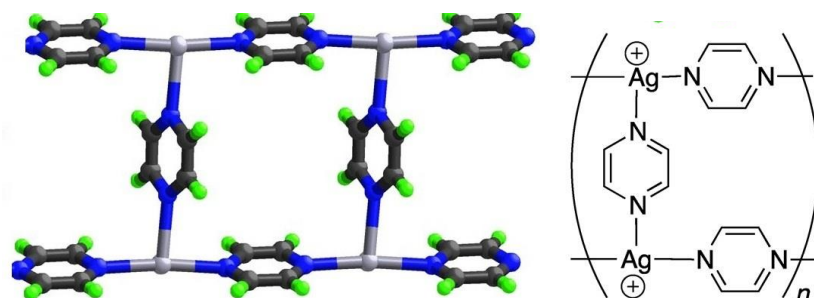


Figura 9 – Exemplo de rede de coordenação com reticulações

Rede metalorgânica é um polímero de coordenação (ou alternativamente rede de coordenação) com estrutura aberta contendo potenciais espaços vazios.O uso de descritores topológicos para aperfeiçoar a descrição de estruturas de MOFs e polímeros de coordenação (3D) é fortemente recomendado.(figura 10).

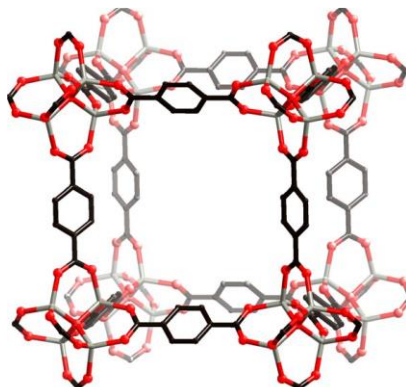


Figura 10 – Exemplo de uma rede metalorgânica

Por fim, a IUPAC desaconselha de maneira explícita o uso do termo material Híbrido Orgânico –Inorgânico pois o mesmo se refere principalmente a ceramização e ao processo sol-gel, e claramente descreve materiais com componentes distintos.

3.1.4 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Materiais Híbridos orgânico-inorgânicos podem ser definidos como sistemas macroscopicamente homogêneos constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que normalmente apresentam propriedades complementares diferenciadas daquelas que lhe deram origem. José & Prado (2005) dividem tais materiais em 3 classes diferentes : Classe I , quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligações de hidrogênio , forças de Van der Waals ou ligações iônicas podendo ser obtidos por diferentes rotas sintéticas. Uma delas consiste na imobilização de componentes orgânicos numa rede inorgânica através da mistura de tais moléculas em um solvente. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam dispersas e no ponto de gel elas alocam-se nos interstícios da rede inorgânica. A imobilização de catalisadores em redes poliméricas para obtenção de sistemas catalíticos mais seletivos se enquadra nessa classe de produtos conforme figura 8:

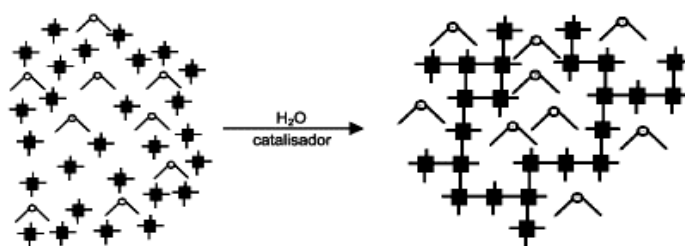


Figura 8 -Moléculas orgânicas (\wedge) imobilizadas numa rede inorgânica ($+++$) preparada via sol-gel , a partir de precursores inorgânicos($+$).

A segunda rota sintética para obtenção de materiais de classe I consiste em embeber monômeros orgânicos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizados por radiação U.V ou aquecimento. O polímero resultante fica entrelaçado á rede inorgânica gerando um rede polimérica semi-interpenetrante(semi-IPN) orgânico-inorgânica conforme figura 9 :

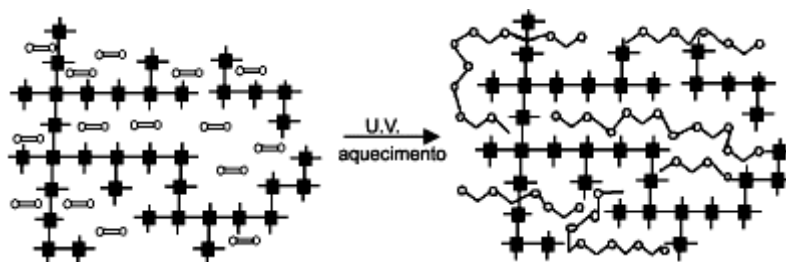


Figura 9 -Monômeros orgânicos (---) embebidos numa matriz inorgânica($+++$) seguida de polimerização gerando o correspondente polímero (---).

Outra rota sintética de produtos dessa classe, se dá pela formação simultânea de duas rede independentes a oriundas de ambos precursores , sem ligação química entre as fases . O produto é descrito como sendo uma rede polimérica interpenetrante (IPN), conforme figura 10 :

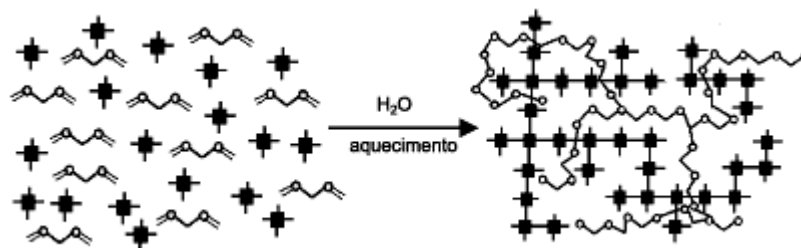



Figura10 - Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos (+).

Classe II, quando os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente, conforme figura 11:



Figura 11-Material híbrido orgânico –inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

Classe III , é baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos anteriormente na classe I e II .

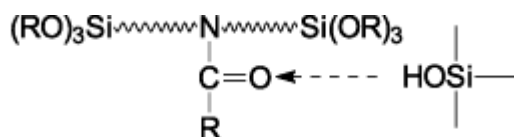


Figura 12-Material híbrido orgânico –inorgânico formado por ligações covalente e ligações de hidrogênio.

3.1.5 Compostos de Coordenação envolvendo Iminas Funcionalizadas

Khan *et al* (2013) descrevem a síntese de imina a partir de Ácido *p*-amino benzóico (PABA) e do 4(dimetilamino)Benzaldeído e de complexos de coordenação com 6 centros metálicos: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), e Zn(II). (figura12)

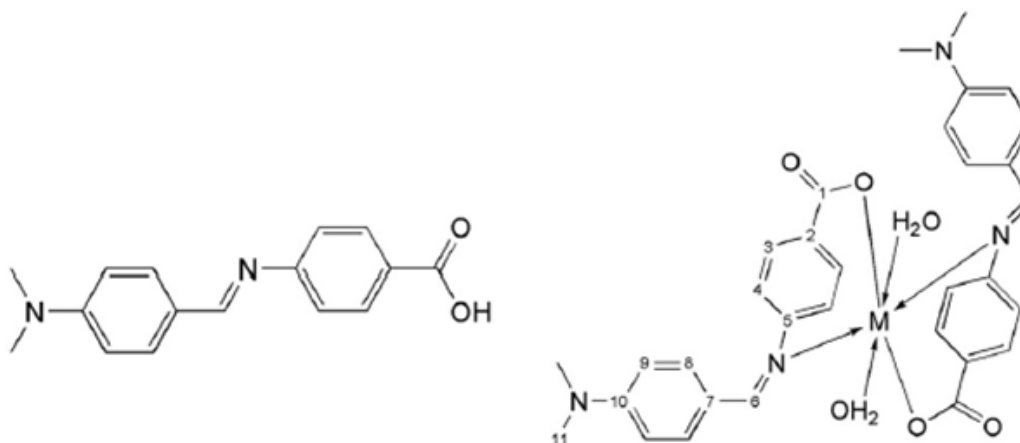


Figura 12 -Estrutura do ligante Ácido 4-(4-dimetilamino)benzilidenoaminoBenzóico e dos respectivos complexos metálicos [M= Mn(II),Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II) e Zn(II)].

Foi feita a avaliação *in vitro* das atividades antibacteriana, antifúngica e antileishmanicida. Todos os complexos mostraram aumento da capacidade de inibição do crescimento metabólico das culturas de bactérias investigadas. Mostraram melhora significativa do potencial antifúngico devido a mudanças estruturais advindas da reação de complexação a qual afetou a permeabilidade da membrana celular da bactéria. (figura13). Ocorreu alteração positiva da atividade antileishmanicida, devido a mudanças estruturais que aconteceram durante o ensaio, sugerindo que a interação metal-ligante foi o fator responsável pela ocorrência de tal fenômeno.

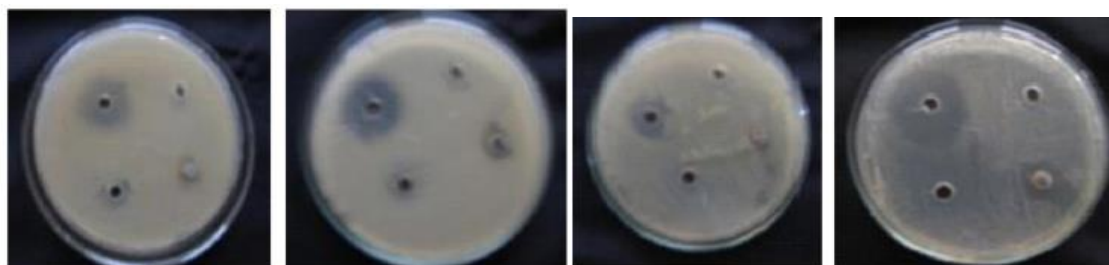


Figura 13- Zonas de inibição dos compostos para Escherichia Coli, Methicillin resistant Staphylococcus aureus (MRSA), Pseudomonas Aeruginosa e Bacillus Subtilis respectivamente.

Ameram e Othman (2013) relatam a síntese da imina benzil-(2E) - 2(FenilMetilideno)Ditiocarbazato e de complexos de coordenação com 5 centros metálicos : Cu(II),Cd(II), Zn(II),Ni(II) e Co(II) conforme a figura 14 :

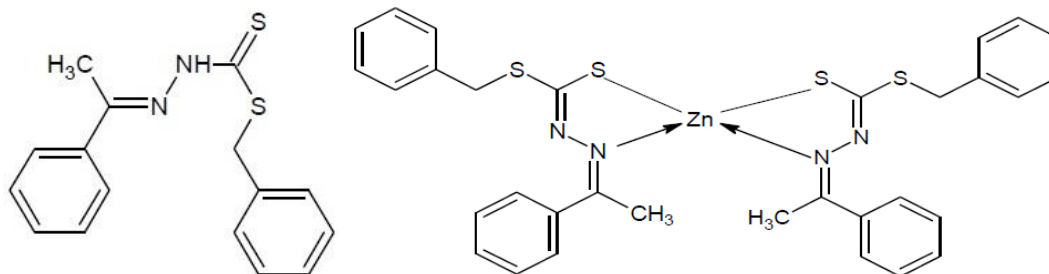


Figura 14-Estrutura do ligante benzil-(2E) -2(FenilMetilideno)Ditiocarbazato e dos respectivos complexos metálicos [M=Cd(II),Co(II),Cu(II),Ni(II),Zn(II)].

Foi feita a avaliação da atividade antibacteriana dos mesmos frente a 4 microorganismos patogênicos distintos : *Aeromonas SP*, *Microeocus SP*, *Staphylococcus Aurieus Sp* e *S.Typhym.H.S.P.* Quase todos os compostos sintetizados apresentaram aumento das suas atividades antibacterianas no meios de culturas testados em comparação com a atividade do ligante , exceto para a bactéria *S.Typhym.H.S.P.* , entretanto , o ligante mostrou atividade antimicrobial para esta bactéria , apesar de não exceder as zonas inibitórias do padrão de gentamicina , conforme a tabela 4 :

Tabela4 -Resultados dos ensaios qualitativos microbianos

Composto	<i>Aeromonas SP</i>	<i>Micrococcus sp</i>	<i>Staphylococcus SP</i>	<i>S.TyphyM.H. SP</i>
Controle positivo	7	22	11	11
SBDTC-AP	8	-	7	7
Co(SBDTC-AP) ₃	6	-	-	-
Ni(SBDTC-AP) ₂	7	-	13	-
Cu(SBDTC-AP) ₂	8	6	-	-
Zn(SBDTC-AP) ₂	-	8	-	-
Cd(SBDTC-AP) ₂	7	15	11	-

Somente os complexos de Zn(II) e Co(II) apresentaram baixas atividades contra mais de 3 tipos de microorganismos. Essa diferença foi atribuída à presença de moléculas de água na esfera de coordenação dos complexos as quais possivelmente alteraram suas potencialidades biológicas.

Jiang et al (2011) anunciam a construção de um quimiossensor de alta seletividade e sensibilidade ao cátion Al^{3+} em meio ácido diluído, a partir da síntese de uma imina oriunda da condensação de 8-HidroxiQuinolina -5- Carbaldeído e 4-aminoantipirina, conforme figura 16 :

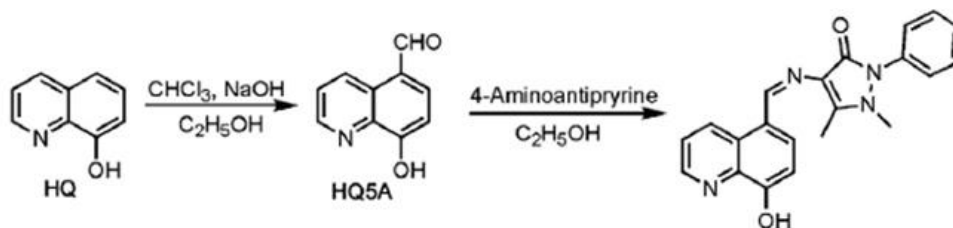


Figura 16– Síntese do sensor fluorescente

Foi realizada uma avaliação do comportamento fluorescente frente aos cátions metálicos: Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , dos quais o cátion Al^{3+} mostrou maior aumento da fluorescência em relação aos demais, conforme figura 17 :

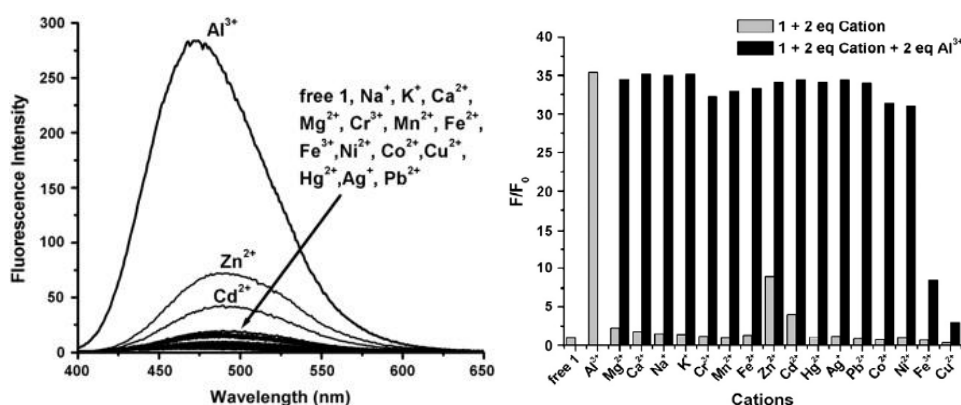


Figura 17- Espectro de fluorescência com adição íons metálicos (2equiv.) em solução metanólica 10% (v/v) com meio tamponado (acetato , pH 4,5) e respostas das fluorescências da solução daimina (10 μM) com as soluções dos íons metálicos (20 μM).

A partir do espectro de fluorescência, verificou-se que o quimiossensor imínico demonstrou capacidade de detectar íons Al^{3+} até a concentração de 1×10^{-7} M e que a mudança na intensidade da fluorescência observada, foi resultante do fenômeno Chelation-enhanced fluorescence (CHEF), devido a quelação do centro metálico e a formação do respectivo complexo metálico.

Nair *et al* (2006) descrevem a síntese, caracterização e atividade antibacteriana de 2 iminas e seus complexos [Cu(II), Ni(II), Fe(II) e Zn(II)] , conforme figura 18:

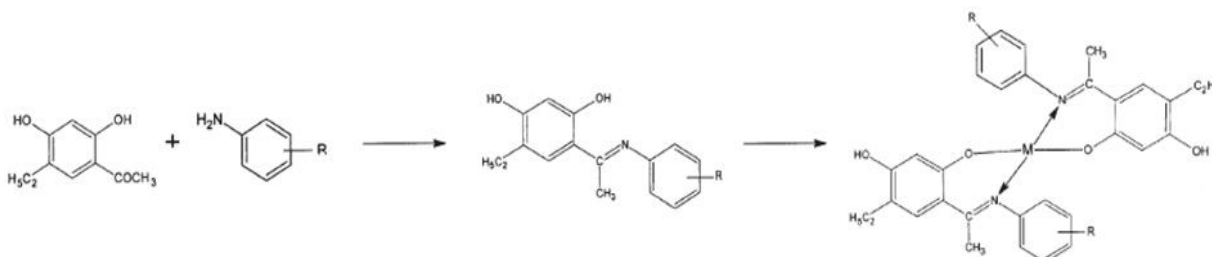


Figura 18 - Estrutura do ligante (ADS1), 4-etil-6-{(E)-1-[(3-nitrofenil)imino]etil} benzeno-1,3-diol , onde R= m-NO₂ e (ADS3), 4-etil-6-{(E)-1-[(2-nitrofenil)imino]etil} benzeno-1,3-diol, onde R= o-NO₂ e estrutura geral dos complexos metálicos [M=Cu(II), Ni(II),Fe(II),Zn(II)]

A atividade biológica foi realizada usando o método de disco difusão com ágar frente às bactérias: *Pseudomonas Aeruginosa*, *Proteus Vulgaris*, *Proteus Mirabilis*, *Klebsiella Pneumoniae* e *Staphylococcus Aureus*.A maioria dos ligantes mostrou melhor resposta do que seus respectivos complexos frente as baterias testadas , exceto ADS3 frente à *P.Vulgaris* em DMF e frente à *S.Aureus* em 1,4-dioxano.A imina ADS3 mostrou melhor resposta frente à *P.Aeruginosa* em DMF e a imina ADS1 frente à *K.Pneumoniae* em 1,4-dioxano.O complexo de ADS3 com Ni(II) mostrou melhor resposta frente à *S.Aureus* em 1,4-dioxano juntamente com os demais complexos.O complexo de ADS3 com Zn(II) mostrou melhor resposta frente à *S.Aureus* em 1,4 dioxano.(figura19)

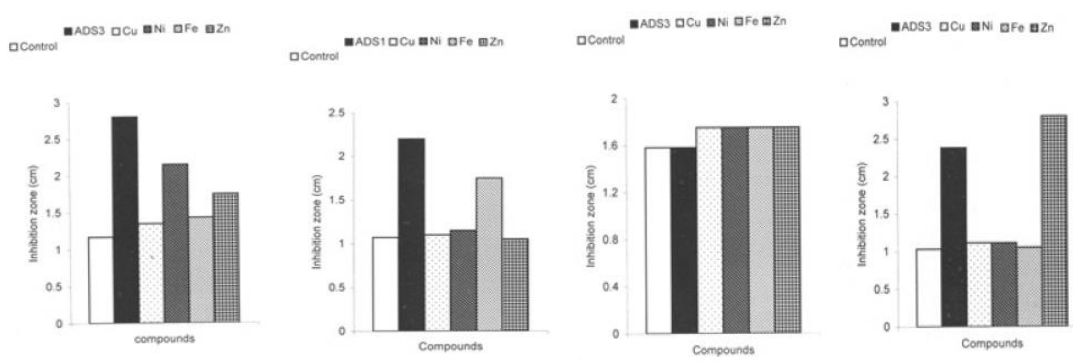


Figura 19-Histogramas das melhores respostas da atividade antibacteriana em cada caso

A partir dos resultados obtidos, foi constatada a existência de uma relação de dependência entre a atividade bacteriana,a estrutura molecular do composto e o tipo de solvente empregado, o que explica a diferenças de respostas obtidas.

3.1.6 Espécies Químicas Caracterizadas por XPS

Xiao-Hung *et al* (2007) descrevem o emprego de ácido benzóico e ácido salicílico para investigar a estrutura dos complexos formados entre eles e o hidróxido de alumínio. Com isso foi usada a técnica de espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS) para obter detalhes acerca da superfície do material.

O hidróxido de alumínio foi preparado a partir do ajuste do pH de uma de solução $AlCl_3(0,167\text{mol/L})$ para 6. Depois disso, a mesma foi agitada por 48h à temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada, re-suspensa, centrifugada e o sobrenadante foi decantado. O hidróxido de alumínio obtido foi liofilizado e armazenado. Feito isso, misturou-se 30mL dessa suspensão com 10 mL de solução de ácido orgânico para ajustar a concentração inicial de ácido orgânico em 60mg/L e hidróxido de alumínio em 1,25g/L. Após ficar sob agitação por 24h a solução resultante foi filtrada e o sólido foi liofilizado e submetido a análise de XPS.

O espectro de alta resolução do ácido benzóico mostrou 3 picos em 285eV, 288,68eV e 291,51eV, os quais foram respectivamente atribuídos as ligações C-C/C-H do anel aromático, ao grupo carboxilato e ao shakeup satélite $\pi-\pi^*$. No espectro do ácido benzóico adsorvido no hidróxido de alumínio o pico em 289,14eV está associado com a energia de ligação do grupo carboxilato que foi deslocado para maiores valores depois da adsorção; revelando a formação de ligações químicas entre o ácido benzóico e o hidróxido de alumínio. No espectro do ácido salicílico 4 picos foram identificados : 285,06eV, 286,54eV, 288,93eV, e 291,64eV. Estes foram respectivamente atribuídos as ligações C-C/C-H do aromático, carbono-oxigênio (C-OH), carbono carboxílico e linhas de satélite shake-up. O deslocamento energético de 286,54eV para 286,24eV no salicilato após adsorção indica o envolvimento do grupo C-OH na complexação.

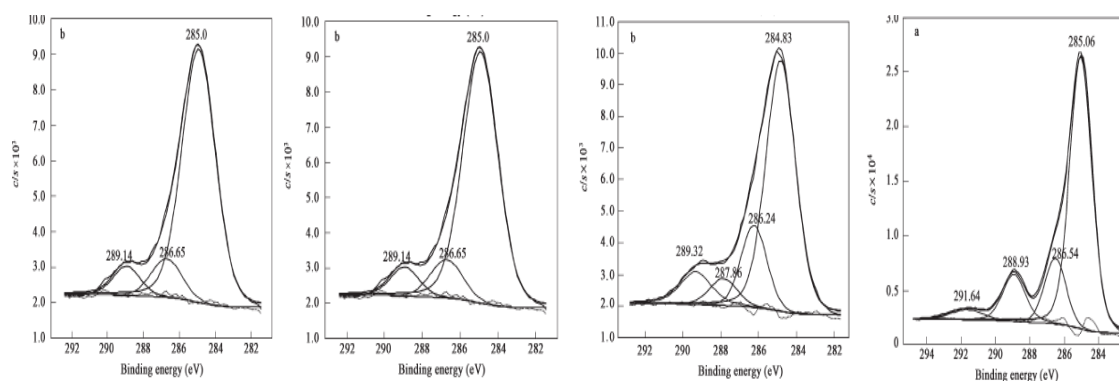


Figura 20 – Espectros de XPS do benzoato e salicilato antes e depois da adsorção

Kalina *et al* (2014) relatam o estudo da ocorrência de uma reação química entre o aluminato de cálcio e o acetato de polivinila (PVA) na interface estrutural de compósitos livres, após uma ativação mecanoquímica do sistema. Foram utilizadas técnicas de difração de raios x (DRX) e espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS) a fim de avaliar o referido fenômeno e verificar as possíveis interações orgânica-inorgânica na interface do material.

O aluminato de cálcio foi preparado a partir da sinterização de Al_2O_3 e CaO à $1450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10h. Após, foi feita a aderência da pastilha prensada de PVA no fundo de uma placa de petri e a pastilha de aluminato de cálcio foi aderida ao eixo de aço no centro da pastilha. O eixo foi fixado a um motor elétrico e a pastilha foi submetida a uma velocidade de 300 rpm. A pastilha de aluminato foi prensada sob a parte de uma pastilha de PVA. A tensão (deformação) entre as superfícies foi reduzida pela formação de uma camada de gel na superfície do PVA. A rotação foi suspensa após 5 min e as superfícies das pastilhas foram enxaguadas com água destilada e secas à 60°C .

O Espectro de C1s da fase primária do PVA mostra a presença de 3 sinais espectrais : C-C/C-H($284,80\text{eV}$, 41,4% de área), C-OH($286,2\text{eV}$, 50,9% de área) e os 7,8% restantes são atribuídos a presença de grupos acetato não hidrolisados que aumentaram a atividade superficial do material após a ativação da superfície. Outro componente espectral foi observado em $287,76\text{eV}$. De acordo com dados da literatura esse valor é típico de ligação carbono-oxigênio. No espectro de Al2p o primeiro sinal em $73,50\text{eV}$ pertence a alumina na coordenação tetraédrica, o segundo sinal em $74,30\text{eV}$ caracteriza a conexão C-O-Al, provando a interação química entre o aluminato e o polímero. Os grupos hidroxila do PVA estão reticulados com os íons $Al(OH)_4^-$.

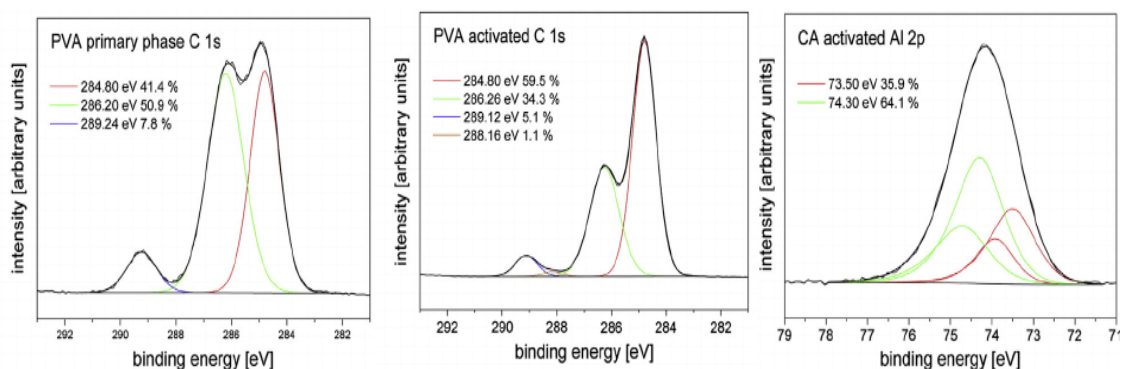


Figura 21 – Espectros de XPS das fases primárias e mecanoquimicamente ativadas

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Síntese do Ácido *p*-(Benzilidenamino) benzóico

A imina foi sintetizada conforme a metodologia descrita a seguir e a figura 22 representa o esquema pictórico da obtenção do mesmo:

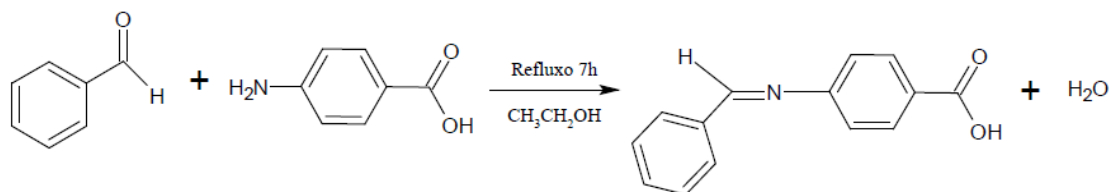


Figura 22 – Síntese do Ácido *p*-(benzilidenamino) benzóico

Em um balão de fundo redondo foram colocados 1g ($7,29 \times 10^{-3}$ mols) de Ácido *p*-amino Benzóico e 0,73 mL ($7,29 \times 10^{-3}$ mols) de Benzaldeído. Após, foram adicionadas 5mL de etanol absoluto. Em seguida a mistura reacional foi aquecida sob refluxo durante o período de 7 horas, conforme descrito por Kalaivani *et al* (2012). Depois disso, o balão de fundo redondo foi resfriado a temperatura ambiente e o seu conteúdo transferido para um Becker o qual permaneceu em repouso para formação dos cristais. Diversos parâmetros reacionais foram ajustados e testados até o êxito da respectiva síntese, tais como: tempo de reação, presença/ausência de ácido como catalisador e presença/ ausência de peneiras moleculares.

3.2.2 Síntese dos complexos de Cu(II) e Co(II) com Ácido *p*-Aminobenzóico

Em um becker misturou-se 1g ($7,29 \times 10^{-3}$ mols) de Ácido *p*-Aminobenzóico em água. Em seguida foram adicionadas 2 gotas de hidróxido de amônio até a completa dissolução do sal formado. Após verificou-se o pH da solução com papel indicador. Após, dissolveu-se 0,62 g ($3,63 \times 10^{-3}$ mols) de cloreto de cobre diidratado em metanol e a solução do ligante foi lentamente adicionada sobre a solução do sal metálico até a completa mistura de ambas, em seguida a mistura resultante permaneceu sob agitação constante durante 30 min. O mesmo procedimento foi utilizado na síntese do complexo de Co(II), utilizando-se 0,86g ($3,61 \times 10^{-3}$ mols) de cloreto de cobalto hexahidratado, conforme figuras 23 e 24. Os produtos da reação de complexação com Cu(II) e Co(II) apresentaram coloração verde e rosa respectivamente.

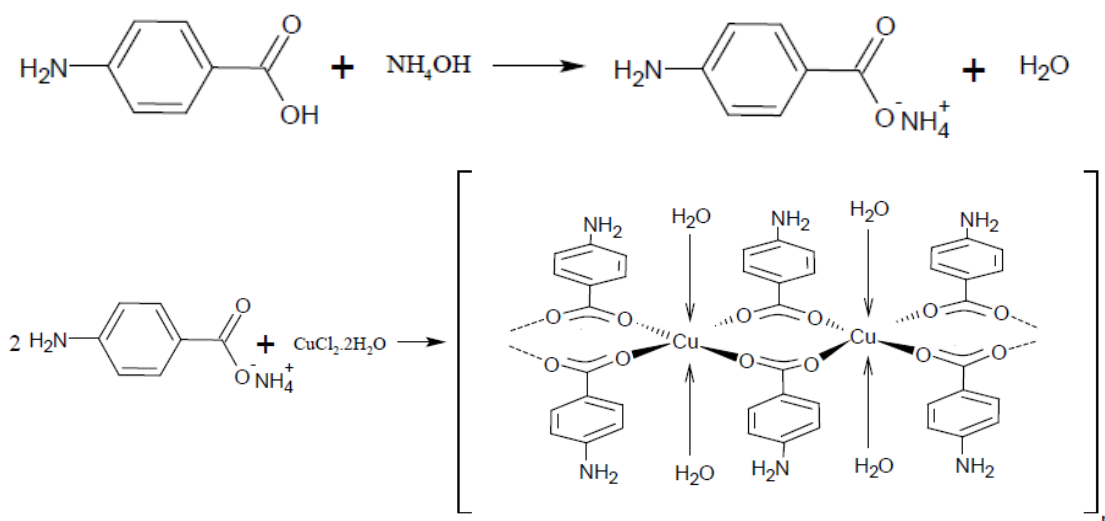


Figura 23– Síntese do complexo de Cu(II) com Ácido *p*-Aminobenzóico

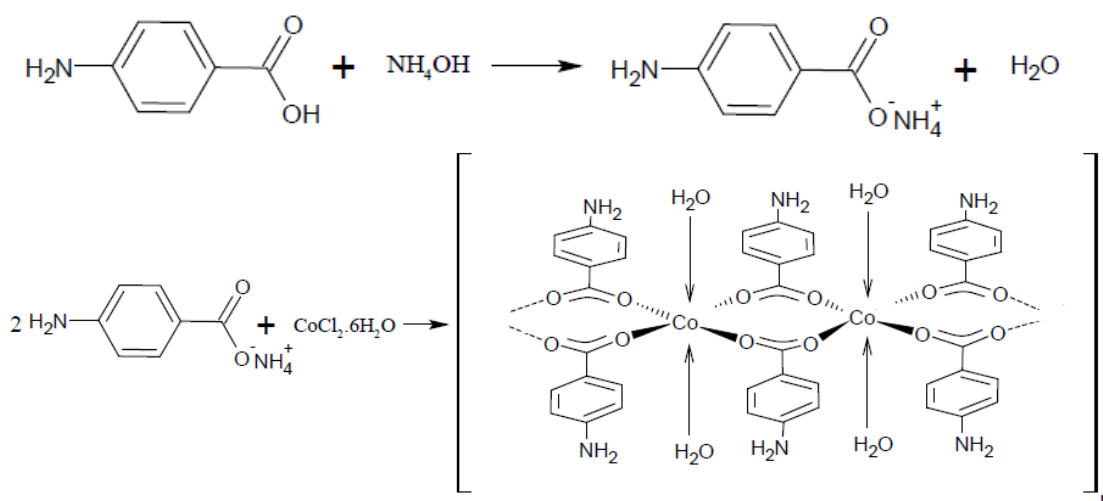


Figura 24– Síntese do complexo de Co(II) com Ácido *p*-Aminobenzóico

3.2.3 Síntese dos complexos de Cu(II) e Co(II) com Ácido *p* –(Benzilidenamino) benzóico

Em um becker misturou-se 0,150 g ($6,66 \times 10^{-4}$ mols) de Ácido *p*-(Benzilideno-Amino)-Benzóico em metanol. Em seguida foram adicionadas 2gotas de hidróxido de amônio até a completa dissolução do sal formado. Após verificou-se o ph da solução com papel indicador. Após, dissolveu-se 0,0528 g ($3,09 \times 10^{-4}$ mols) de cloreto de cobre diidratado em metanol e a solução do ligante foi lentamente adicionada sobre a solução do sal metálico até a completa mistura de ambas, em seguida a mistura resultante permaneceu sob agitação constante durante 30 min. O mesmo procedimento foi

utilizado na síntese do complexo de Co(II), utilizando –se 0,0737g ($3,09 \times 10^{-4}$ mols) de cloreto de cobalto Hexahidratado, conforme figuras 25,26 e 27. Os produtos da reação de complexação com Cu(II) e Co(II) apresentaram coloração verde e rosa respectivamente.

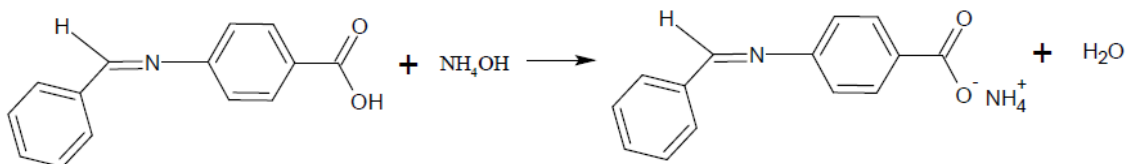


Figura 25– Neutralização da imina na forma ácida p/ obtenção do sal imínico de amônio

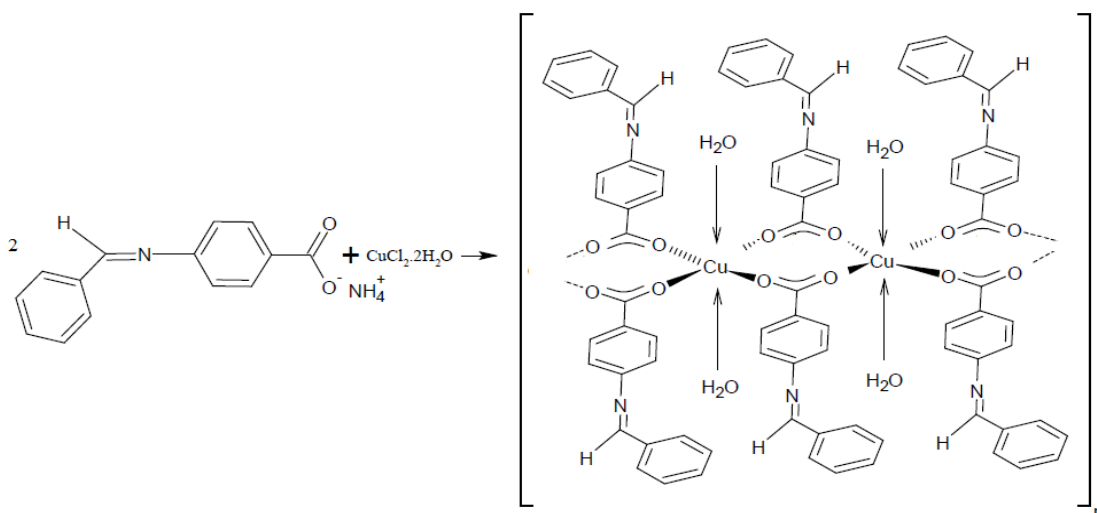


Figura 26– Síntese do complexo de Cu(II) com Ácido *p*–(Benzilidenamino) benzóico

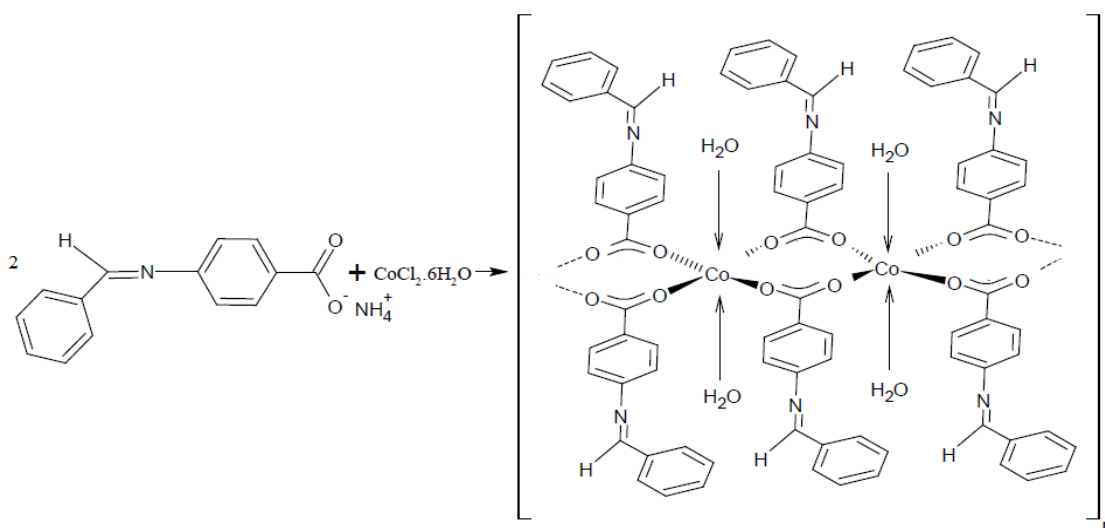


Figura 27– Síntese do complexo de Co(II) com Ácido *p*–(Benzilidenamino) benzóico

3.3 Caracterizações

Todas as espécies químicas (Ligantes e polímeros de coordenação) apresentadas no decorrer deste trabalho foram qualificadas através de técnicas de caracterização a fim de constatar a ocorrência da formação dos produtos desejados conforme mostrado a seguir.

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho consiste numa ferramenta de caracterização estrutural de espécies químicas através da incidência de radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre as moléculas. A região do infravermelho (I.V) cobre a faixa logo após o visível ($7,8 \times 10^{-7} \text{m}$) até aproximadamente $1 \times 10^{-4} \text{m}$, mas apenas a porção média de $2,5 \times 10^{-6} \text{m}$ a $2,5 \times 10^{-5} \text{m}$ é utilizada pelos químicos. Em termos do número de onda a região útil do infravermelho é a partir de 4000 até 400cm^{-1} (MC MURRY, 2005).

Uma ligação química vibra tanto com movimentos axiais quanto angulares. A deformação axial é uma vibração que ocorre ao longo da linha da ligação que modifica o comprimento da ligação. A deformação angular é uma vibração que não ocorre ao longo da linha da ligação, mas modifica o ângulo da mesma. Uma molécula que contenha 3 ou mais átomos sofre vibrações mais complexas, podendo ser deformações axiais, angulares simétricas e assimétricas e as deformações angulares podem ser tanto no plano quanto fora dele. As deformações angulares são referidas pelos termos descritivos Balanço (Rock), Tesoura (Scissor), Abano (Wag) e Torção (Twist). Cada vibração de deformação (axial e angular) de uma ligação molecular ocorre em uma frequência característica fazendo com que seja possível discriminar no espectro os sinais característicos das ligações, especialmente dos grupos funcionais presentes. (BRUICE, 2006)

Os espectros moleculares vibracionais na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de infravermelho *Shimadzu* modelo IRPrestige-21 com transformada de Fourier. As leituras foram feitas no intervalo de 4000 a 400cm^{-1} e as amostras foram diluídas em KBr.

3.3.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta –Visível (U.V- Vís.)

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível consiste numa ferramenta de caracterização de espécies químicas através da radiação eletromagnética na região do ultra-violeta sobre as moléculas. A região do ultravioleta (U.V) abrange a faixa antes do visível, com comprimentos de onda no intervalo entre 200 e 400 nm. A absorção da radiação U.V excita um elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO). Muitos compostos orgânicos, tais como biomoléculas, possuem uma diferença de energia HOMO-LUMO suficientemente pequena fazendo com que uma pequena parte da absorção apareça na região do visível (CAREY, 2011).

O princípio da espectroscopia no U.V-visível se dá pelas transições entre níveis de energia eletrônica em sistemas contendo elétrons π conjugados. Em alcenos e polienos a transição característica observada, é resultado da excitação dos elétrons π de um orbital π ligante para um orbital π^* antiligante, chamada de transição $\pi - \pi^*$. A presença de grupos funcionais e/ou substituintes que contenham elétrons não ligantes, como, por exemplo, a carbonila (C=O), resulta numa transição $n - \pi^*$, onde um dos elétrons de um orbital de um par isolado do oxigênio é excitado até o orbital antiligante do grupo carbonila (CAREY, 2011).

A quantidade exata de luz U.V absorvida é expressa com como absorvidade molar (ϵ) da amostra, descrita pela equação de Lambert –Beer:

$$\epsilon = \frac{A}{c.l} \quad (2)$$

onde, A = absorvância, C = concentração molar, l = comprimento do caminho do caminho ótico. A absorvidade molar é uma constante física particular da substância analisada e, portanto, característica do sistema de elétrons na molécula. (McMURRY, 2005).

As medidas de absorção molecular dos ligantes e seus respectivos complexos de coordenação foram obtidos através de espectrofotômetro *Shimadzu* modelo UV-2550. As leituras foram feitas no intervalo de 200 a 800 nm, usando cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. As soluções foram preparadas utilizando-se solventes específicos de acordo com a solubilidade dos produtos.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais de diversos tipos de amostras. Um feixe de elétrons de pequeno diâmetro com alta energia incide sob a superfície da amostra ponto a ponto, que ao interagir com os átomos produz elétrons ou fótons os quais são coletados por detectores adequados. A profundidade máxima de detecção (resolução espacial) depende das energias com que as partículas ou raios atingem o respectivo detector. Diferentes sinais são emitidos pela amostra durante a análise, contudo somente os sinais originários dos elétrons secundários e/ou dos retro espalhados são utilizados para a obtenção da imagem.

Elétrons secundários resultam da interação direta do feixe eletrônico com material da amostra. Estes elétrons são de baixa energia ($<50\text{eV}$) e formam imagens com alta resolução (3-5 nm). Elétrons retro espalhados possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retro espalhados com energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofrem espalhamento elástico, oriundos de camadas mais superficiais da amostra. A imagem gerada por esses elétrons fornecem informações topográficas (contraste em função do relevo) e de composição (contraste em função dos elementos químicos presentes). (DEDAVID, 2007)

Uma das condições para o uso do MEV, é que as amostras sejam condutoras, caso não sejam, é possível torná-las condutoras através de processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (*sputtering*). O recobrimento com camada de material condutivo (metalização) pode melhorar o nível da emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra facilitando a construção da imagem, mesmo para amostras condutoras. O tipo de recobrimento mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro, liga de ouro –paládio ou platina (DEDAVID,2007).

Espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica capaz de revelar quais elementos químicos estão presentes em uma amostra. EDS consiste na detecção de raios – x característicos produzidos por cada elemento após serem bombardeados por elétrons de alta energia em um microscópio eletrônico. Quando um feixe de elétrons é incidido numa amostra, existe uma alta probabilidade de gerar um raio-x, o qual ao chegar no

detector , cria um pulso de carga no mesmo. Essa corrente de vida curta é então convertida num pulso de voltagem com uma amplitude que corresponde a energia do raio-x detectado. Essa voltagem é então convertida a um sinal digital e uma contagem adicionada ao canal de energia correspondente. O acúmulo de contagens produz um espectro com picos maiores sobrepostos no fundo. (HEATH & TAYLOR, 2015)

O aparato experimental do sistema de EDS pode se encontrar acoplado tanto a microscópio eletrônico de transmissão (MET) como a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Entretanto existem limitações quando acoplado ao MET, no que se refere a como o feixe de elétrons penetra a amostra, uma vez que as imagens são obtidas através do registro dos elétrons que atravessam o material, dessa forma, existem limitações quanto a espessura das amostras analisadas. (RODRIGUES, 2011)

Amostras super finas no MET(em torno de 10-20nm) causam espalhamento mínimo do feixe de elétrons, mas amostras maiores analisadas por MEV causam maior retroespalhamento eletrônico para chegar ao detector, afetando a precisão dos resultados obtidos.

As imagens de alta ampliação das estruturas superficiais dos compostos foram obtidas utilizando o equipamento Jeol, JSM – 6610LV com EDS. As amostras foram recobertas com ouro através do processo de *sputtering*. As imagens virtuais foram visualizadas através da transcodificação da energia emitida pelos elétrons com voltagem de aceleração de 10kV com valores de magnificação de 350x a 1000x.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios -X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X consiste numa ferramenta de caracterização estrutural não destrutiva de espécies químicas (orgânicas, inorgânicas, compósitos e etc) e análise das energias de ligação dos níveis de caroço, através da incidência de fóton de radiação X sobre uma amostra material. O fóton de radiação X transfere sua energia para o elétron em questão, resultando na ejeção do mesmo (Efeito Fotoelétrico). As energias associadas a essa excitação podem ser quantificadas através da equação de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (1)$$

Onde E_k é a energia cinética dos fotoelétrons, $h\nu$ é a energia do fóton de raios -x, E_b é a energia de ligação do respectivo nível eletrônico e Φ é a função trabalho característica do material.

Os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos associados as camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Com isso, a identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias de ligação dos fotoelétrons. A intensidade (área integrada sob o pico fotoelétrico) é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado, permitindo assim, a análise semi-quantitativa da superfície. Na maioria das vezes, um único pico fotoelétrico consiste em um conjunto de vários componentes os quais contribuem para sua forma no respectivo espectro (NASCENTE, 1998).

Os dados foram obtidos utilizando uma fonte de radiação Síncrotron com energia de passo de 30 eV para os espectros de varredura (*survey*) e de 10eV para os espectros de alta resolução. O sinal de C1s foi utilizado para calibração de todos os espectros. Os sinais espectrais foram analisados e tratados pelo software casa XPS[®].

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A partir dos espectros de infravermelho obtidos, constatou-se que os mesmos possuem uma região de maior conveniência para discussão dos movimentos moleculares característicos do ligante e seus complexos metálicos. Dessa forma, os espectros apresentados a seguir foram plotados contemplando o intervalo entre (4000-1500) cm^{-1} para os ligantes e (2000 – 400) cm^{-1} para os polímeros de coordenação. Os espectros de infravermelho completos encontram-se disponíveis no anexo ao final deste trabalho nas páginas 69,70 e 71.

De acordo com Palacios & Monhemius (2001), ácidos carboxílicos tendem a se apresentar na forma de dímeros através de ligações de hidrogênio pelo grupo carbonila, tanto em solução quanto no estado sólido (figura28). A forma dimérica é geralmente a espécie mais predominante. A forma monomérica também existe, porém a mesma aparece principalmente em soluções diluídas em solventes não polares.

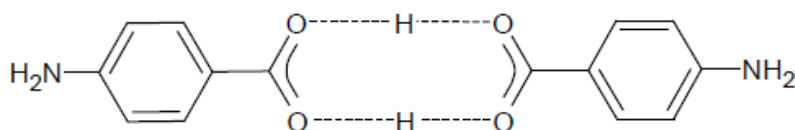


Figura 28– Forma dimérica predominante dos carboxilatos na forma ácida

Samsonowicz *et al* (2005) sugerem a presença de dois fortes sinais espectrais referentes ao carboxilato na forma ácida presente no PABA (cm^{-1}): 1686 ($\nu_{\text{C=O}}$) e 1296 ($\nu_{\text{C-OH}}$). Somado a isso, também são sugeridos estiramentos referentes ao grupo amino (cm^{-1}): 3461(ν_{asymNH_2}) e 3364(ν_{symNH_2}). Todos os valores anteriormente sugeridos estão em concomitância com os sinais observados no espectro obtido (cm^{-1}): 1681 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1290 ($\nu_{\text{C-OH}}$), 3458(ν_{asymNH_2}) e 3362(ν_{symNH_2}).

Para confirmação da síntese de compostos imínicos, Joseyphus & Nair (2010) sugerem a presença de um sinal espectral característico referente a ligação (C=N) em 1618 cm^{-1} além da ausência das bandas referentes aos estiramentos do grupo amino oriundo do precursor nucleofílico da reação. As mudanças referentes ao surgimento e ausência de determinadas bandas anteriormente descritas, estão em conformidade com o que foi constatado no espectro do Ácido *p*–(Benzilidenamino) benzóico; o aparecimento da banda característica de iminas e o desaparecimento das bandas referentes aos

estiramentos do grupo amino, respectivamente em (cm^{-1}): $1622(\nu_{\text{C=N}})$, $3458(\nu_{\text{asymNH}_2})$ e $3362(\nu_{\text{symNH}_2})$, conforme figura 29 :

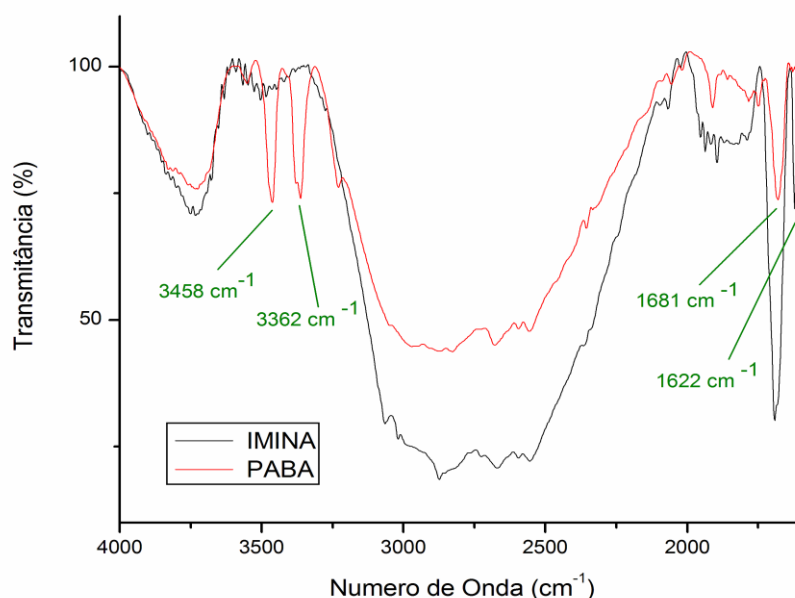


Figura 29 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e Ácido *p*-(Benzilidenamino)-Benzóico

Papageorgiou *et al* (2010) afirmam que as frequências relativas aos estiramentos do carboxilatos são altamente sensíveis a estrutura do carboxilato, a natureza do ligante e a identidade do íon metálico em questão. A confirmação do modo de coordenação dos carboxilatos ao centro metálico é feita através da diferença entre os valores dos estiramentos assimétricos e simétricos ($\Delta_{\nu} = \text{COO}^{-}_{\text{asym}} - \text{COO}^{-}_{\text{sym}}$) observados nos carboxilatos complexados e seus correspondes na forma iônica (geralmente sal de sódio). De modo geral as seguintes relações entre a diferença das bandas são utilizadas para fazer as atribuições, conforme tabela 5:

Tabela 5- Relação da diferença das frequências do carboxilato e sua interpretação

Diferença entre os estiramentos	Interpretação resultante
$\Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{complex}} \ll \Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{Na}}$	É atribuída a coordenação quelato bidentado
$\Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{complex}} \sim \Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{Na}}$	É atribuída a coordenação em ponte
$\Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{complex}} \gg \Delta_{\nu} (\text{COO}^{-})_{\text{Na}}$	É atribuída a coordenação monodentada

No modo de coordenação monodentado acontece a redistribuição da densidade eletrônica no sistema, fazendo com que ocorra o deslocamento $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ para maiores comprimentos de onda em comparação com o carboxilato na forma iônica. No modo de coordenação quelato ocorre o deslocamento da posição do estiramento assimétrico para menores valores de comprimentos de onda em comparação com o carboxilato na forma iônica, enquanto que no modo de coordenação em ponte, a banda $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ se encontra localizada na mesma posição iônica. (ZELENÁK *et al*, 2006)

Segundo Świsłocka *et al* (2006) os valores referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do *p*-aminobenzoato na sua forma iônica são (cm^{-1}): 1540($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$), 1408($\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$). Estes valores serão utilizados como referência para fins comparativos com os estiramentos dos espectros dos polímeros de coordenação apresentados no decorrer deste trabalho, uma vez que, que a forma iônica (salina) do Ácido *p*-aminobenzóico não foi sintetizada.

De acordo com Pan *et al* (2000), os valores dos estiramentos para o grupo carboxilato coordenado a metais são de (cm^{-1}): 1554,6($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$) e 1418,6($\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$). Estes valores estão coerentes com aqueles que foram atribuídos nos espectros dos 4 polímeros de coordenação, conforme mostrado nas figuras 30,31,32 e 33.

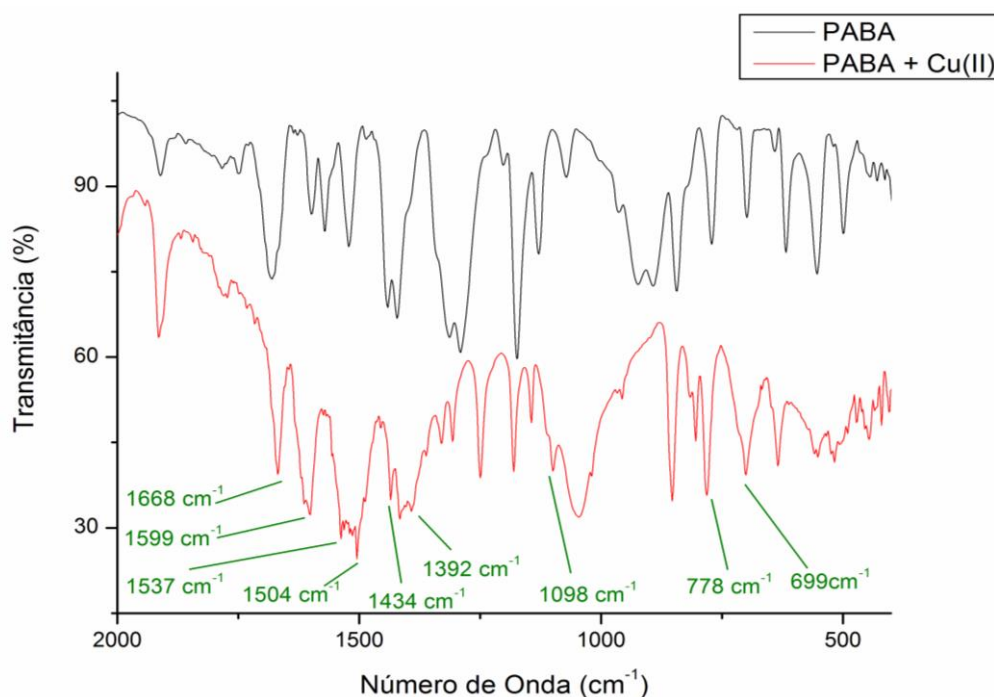


Figura 30 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e do Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II).

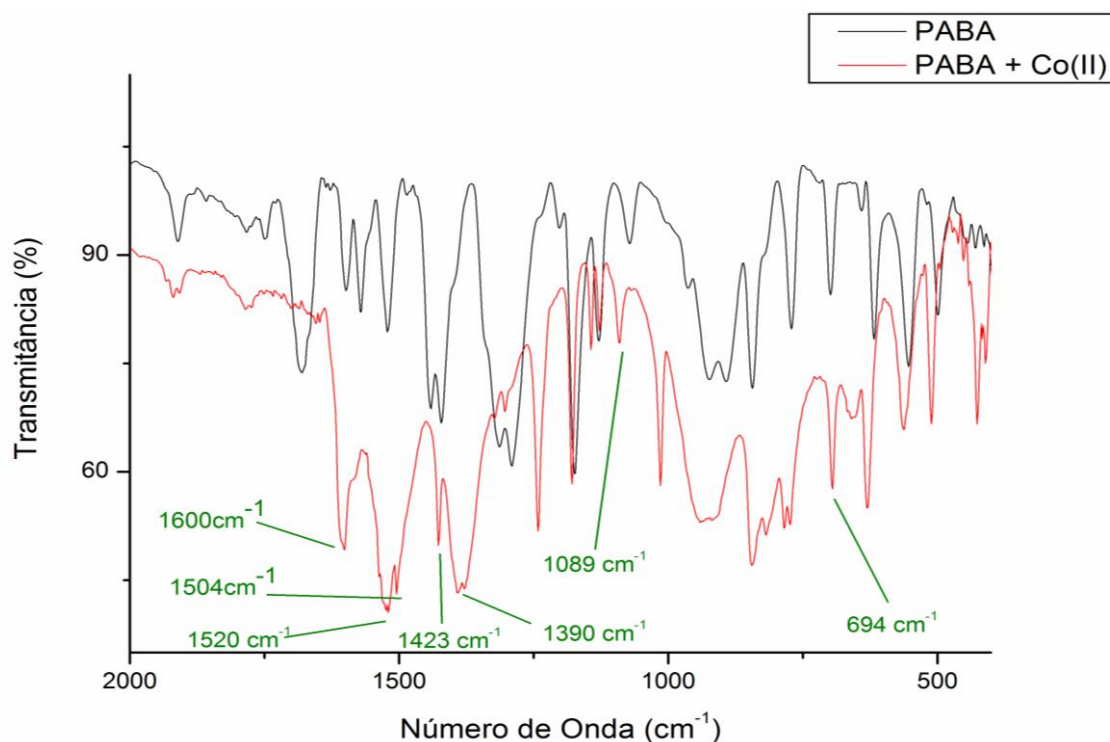


Figura 31 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e do Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobalto (II).

Os valores das frequências atribuídas aos estiramentos do carboxilato coordenado do PABA e do valor de $\Delta(\text{COO}^-)$ estão listados na tabela 6:

Tabela 6 - Valores dos estiramentos do Bis-(*p*-aminobenzoato) de (Cu^{2+} e Co^{2+})

Composto	$(\nu_{\text{asymCOO}^-})(\text{cm}^{-1})$	$(\nu_{\text{symCOO}^-})(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	1537	1392
$[\text{Co}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	1520	1390

Com base nas diferenças dos valores dos estiramentos e nas relações apresentadas anteriormente, pode-se inferir o modo de coordenação existente nos compostos sintetizados conforme tabela 7:

Tabela 7 - Comparação e resultado das diferenças de $\Delta(\text{COO}^-)$ entre complexo e o sal

Composto	$\Delta_{\text{exp}}(\text{COO}^-)(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{\text{iônico}}(\text{COO}^-)(\text{cm}^{-1})$	Resultado
$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	145	132	Ligante em ponte
$[\text{Co}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	130	132	Ligante em ponte

Da mesma forma que o PABA, a forma iônica (salina) do Ácido *p* – (Benzilidenamino) benzóico também não foi sintetizada, portanto serão utilizados como referência, os mesmos valores teóricos oriundos da literatura para comparar os estiramentos simétricos e assimétricos do carboxilato nos polímeros de coordenação.

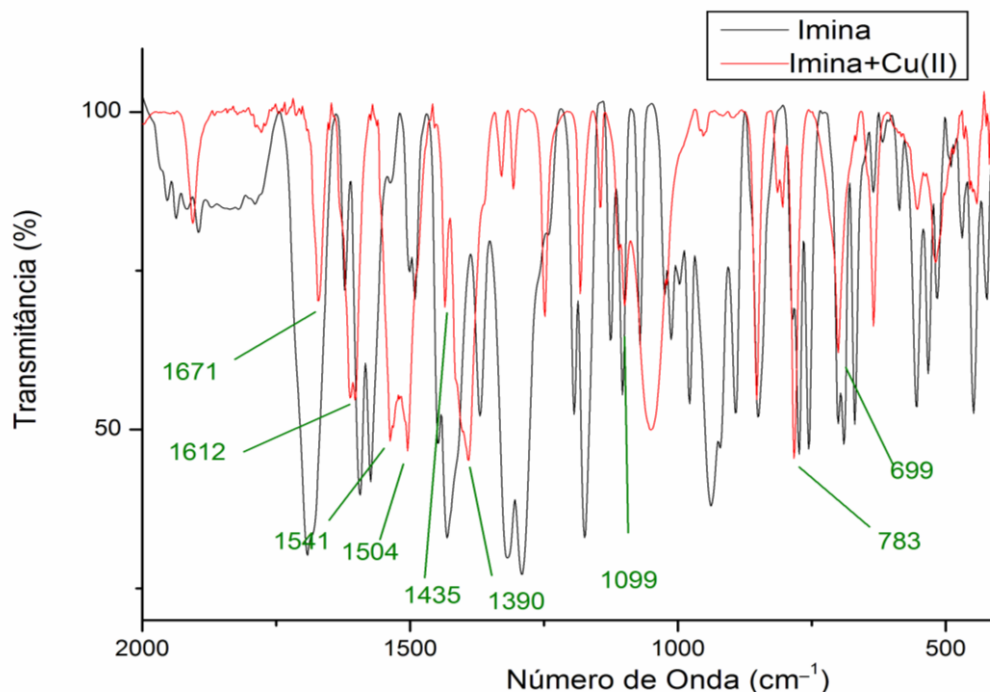


Figura 32 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p* –(Benzilidenamino) benzóico e do Bis(*p*-Benzilidenaminobenzoato) de cobre (II).

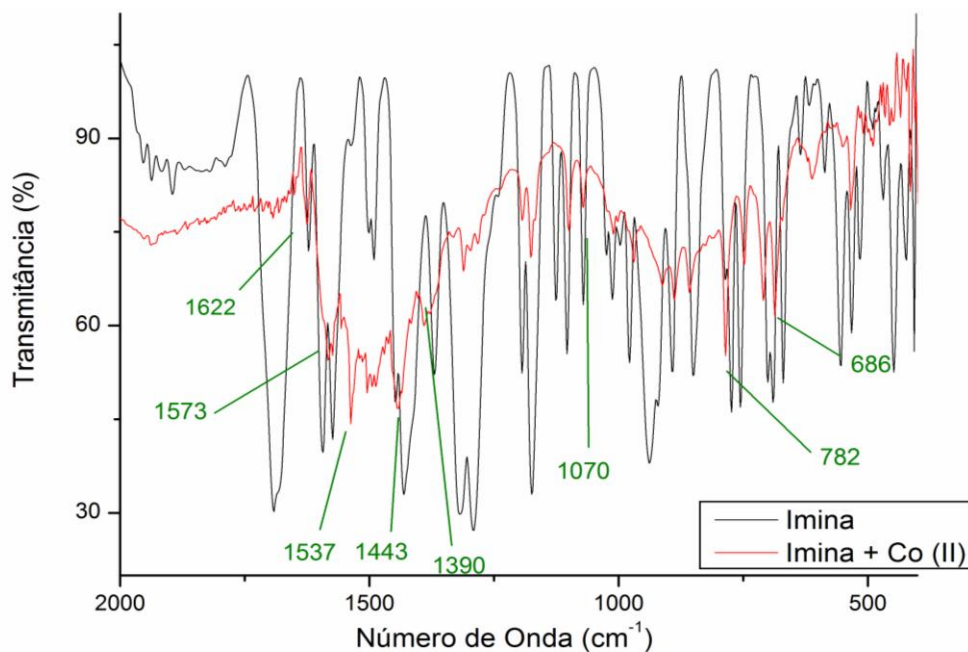


Figura 33- Espectro de Infravermelho do Ácido *p* – (Benzilidenamino) benzóico e do Bis(*p*-Benzilidenaminobenzoato) de cobalto (II).

Os valores das frequências atribuídas aos estiramentos do carboxilato coordenado aos centros metálicos e do valor de $\Delta(\text{COO}^-)$ estão listados na tabela 8:

Tabela 8 - Valores dos estiramentos do Bis(*p*-Benzilidenaminobenzoato) de (Cu^{2+} e Co^{2+}).

Composto	$(\nu_{\text{asymCOO}^-})(\text{cm}^{-1})$	$(\nu_{\text{symCOO}^-})(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	1541	1390
$[\text{Co}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	1537	1390

Com base nas diferenças dos valores dos estiramentos e nas relações apresentadas anteriormente, pode-se inferir que há mais de um modo de coordenação existente nos compostos sintetizados conforme tabela 9:

Tabela 9- Comparação e resultado das diferenças de $\Delta(\text{COO}^-)$ entre complexo e o sal.

Composto	$\Delta_{\text{exp}}(\text{COO}^-)(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{\text{iônico}}(\text{COO}^-)(\text{cm}^{-1})$	Resultado
$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	150	132	Ligante em ponte
$[\text{Co}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$	147	132	Ligante em ponte

Além da identificação dos sinais espectrais na região “*fingerprint*” referentes aos estiramento simétrico e assimétrico do carboxilato, foi possível também identificar outras bandas pertinentes na caracterização dos mesmos (cm^{-1}): região localizada entre 1420 e 1500 (ν C=C aromático), região próxima a 1090 (δ C-H aromático no plano), região próxima de 780 (δ C-H aromático fora do plano) e região próxima de 700 (δ C=C aromático fora do plano).

Através dos valores de $\Delta(\text{COO}^-)$ atribuídos nos espectros apresentados anteriormente, é possível concluir que o modo de coordenação do grupo carboxilato presente nos 4 produtos sintetizados é do tipo ponte, ou seja, em cada produto há uma unidade do ligante (Ácido *p*-aminobenzóico / Ácido *p* – (benzilidenamino)benzóico coordenado á dois centros metálicos diferentes dando origem a um polímero de coordenação.

3.4.2 Espectroscopia na região do U.V –Visível

Shaabani e Shaghghi (2010) sugerem a presença de uma banda em 297 nm referente a transição $\pi-\pi^*$ da ligação C=C de um anel benzênico. Tal valor está de acordo com aqueles que foram observados para o PABA seus polímeros de coordenação (Cu^{2+} e Co^{2+}) em 294nm, 294nm e 298nm, respectivamente. (Figuras 34,35 e 36).

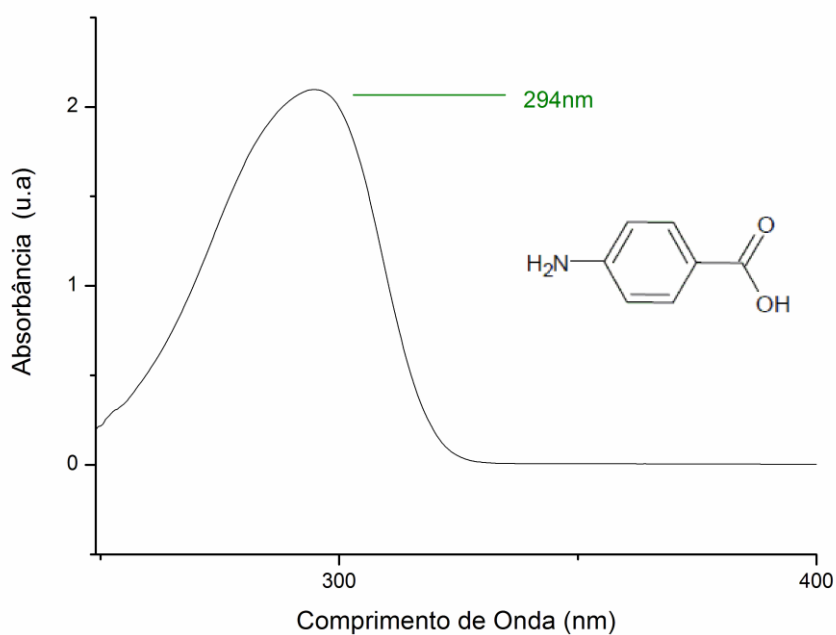


Figura34- Espectro de Ultra-Violeta Visível do Ácido *p* –Aminobenzóico

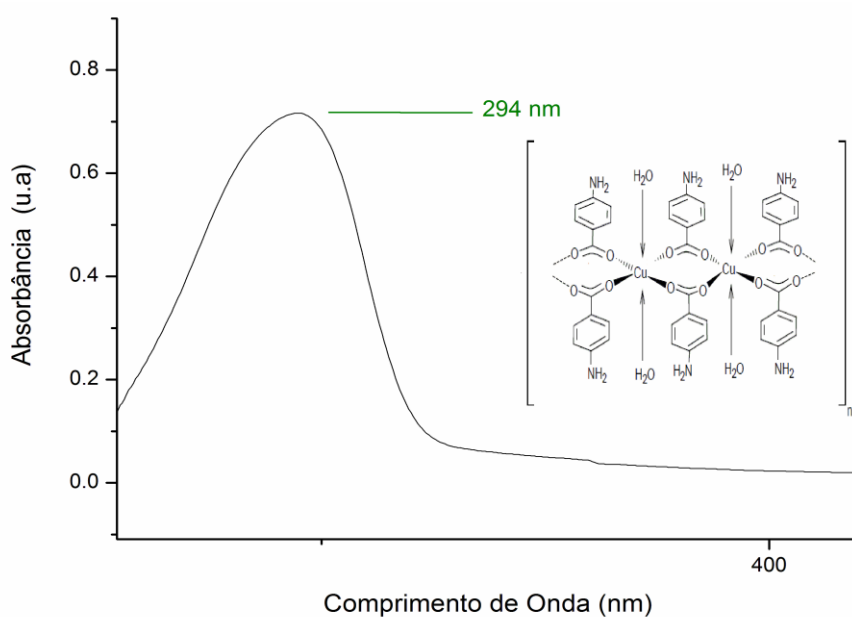


Figura 35- Espectro de Ultra-Violeta Visível do complexo Bis (*p*–Aminobenzoato) de Cu(II)

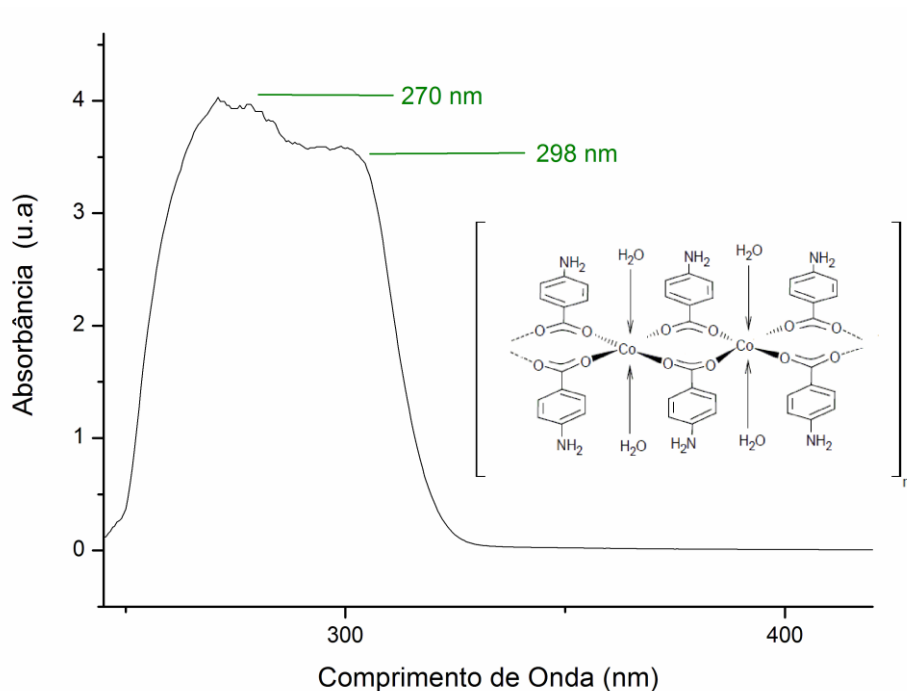


Figura 36- Espectro de Ultra-Violeta Visível do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Co(II)

Somado a banda referente a transição eletrônica $\pi - \pi^*$ da ligação do anel aromático, o espectro do polímero Bis *p*-Aminobenzoato de Co(II) (figura 36), apresenta uma outra banda em 270 nm. De acordo Gonçalves *et al* (2016) o respectivo sinal espectral observado pode ser atribuído a ocorrência do fenômeno de transferência de carga Ligante-Metal (LMCT), compatível com a alta energia associada aos pares eletrônicos não ligantes do átomo de oxigênio.

Para ambos os polímeros de coordenação Bis (*p*-Aminobenzoato) de (Cu^{2+} e Co^{2+}), outras transições eletrônicas são igualmente esperadas. As bandas dessas transições eletrônicas estão localizadas em regiões de maior comprimento de onda e apresentam menor intensidade de absorção do que as demais. Tais bandas se referem as transições eletrônicas ocorridas nos orbitais d dos metais em questão. Para entidades de coordenação contendo Co(II), Sadeek *et al* (2015) sugerem uma banda fraca em 623nm, enquanto que para um complexo de Cu(II) Shafaatian *et al* (2016) sugerem uma banda de menor energia em 562 nm.

Ambos os metais de transição em questão exibem comportamentos eletrônicos diferentes quando radiações eletromagnéticas incidem sobre os mesmos. De acordo com Ejidike & Ajibade (2015) nos diagramas de Tanabe-Sugano o Co(II) possui 3 transições eletrônicas permitidas considerando-se um ligante de campo fraco: ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4P)$ e $T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ as quais sugerem a existência de um ambiente

octaédrico em torno do centro metálico. Em termos práticos de um espectro real, as transições ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4P)$ e $T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ devem aparecer como uma única banda devido ao cruzamento dos respectivos termos das energias associadas a cada uma dessas transições, o que resulta na sobreposição das mesmas e conseqüentemente na aparição de um sinal espectral. A transição ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ não é observada no espectro de ultra-violeta Visível para, pois ligantes de campo fraco (spin alto), acabam por deslocar a respectiva banda para menores valores e energia e conseqüentemente fazem com que mesma esteja em comprimentos de onda próximos da região do infravermelho.

Através da ampliação do espectro de Ultra-Violeta Visível do composto Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobalto (II), foi possível identificar a presença de uma banda em 549 nm (figura 37) a qual está em concomitância com os dados da literatura descritos anteriormente.

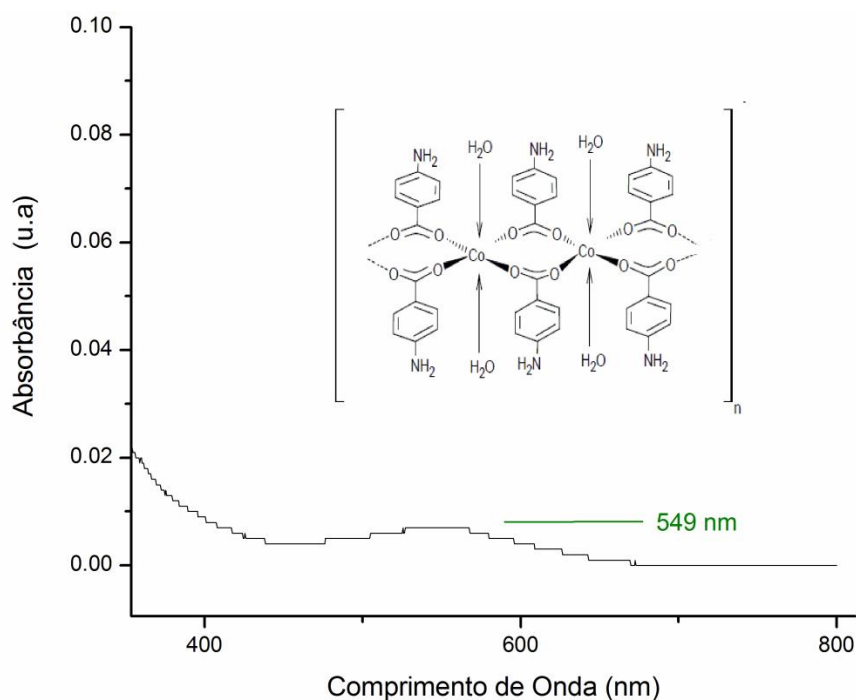


Figura 37- Espectro de Ultra-Violeta Visível ampliado do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Co(II)

Para um sistema eletrônico contendo Cu(II), o tipo de transição eletrônica esperada descreve a promoção dos elétrons dos orbitais T_{2g} para os orbitais E_g , caracterizando estruturalmente uma geometria octaédrica de spin alto. Entretanto devido a baixa intensidade de absorção da mesma, não foi possível observá-la mesmo com a ampliação na região do espectro onde seria esperado encontrá-la.

Lai *et al* (2010) sugerem que a presença de uma banda em 278 nm correspondente a uma transição eletrônica do tipo $\pi - \pi^*$ da ligação C=C de um anel benzênico. Tal valor sugerido está em concomitância com os valores observados na imina e seus polímeros de coordenação (Cu^{2+} e Co^{2+}) em 277nm, 277nm e 269nm, respectivamente (figuras 38,39 e 40). Somado a isso, Shaabani e Shaghghi (2010) sugerem que a existência de uma banda menos intensa em 336 nm corresponde a transição eletrônica do tipo $n - \pi^*$ da ligação C=N. Tal atribuição está de acordo com os valores observados na imina e seus polímeros de coordenação (Cu^{2+} e Co^{2+}) em 334 nm, 331nm e 327 nm, respectivamente.

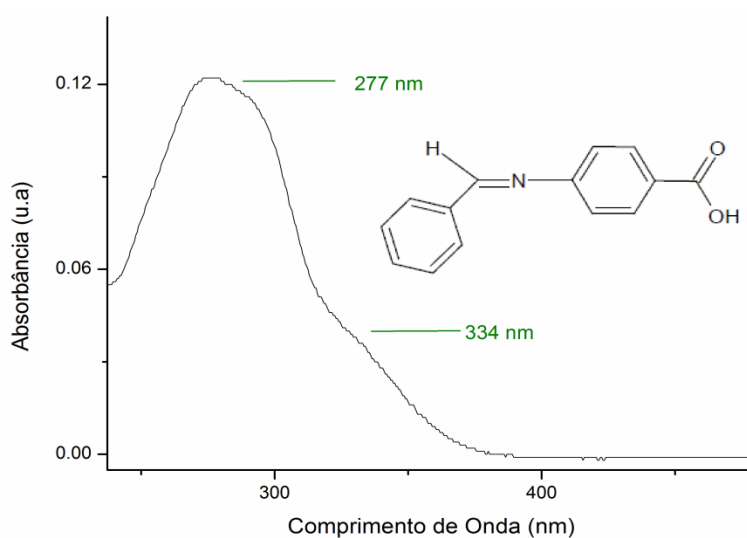


Figura 38- Espectro de Ultra-Violeta Visível do Ácido *p* –(Benzilidenamino) benzóico

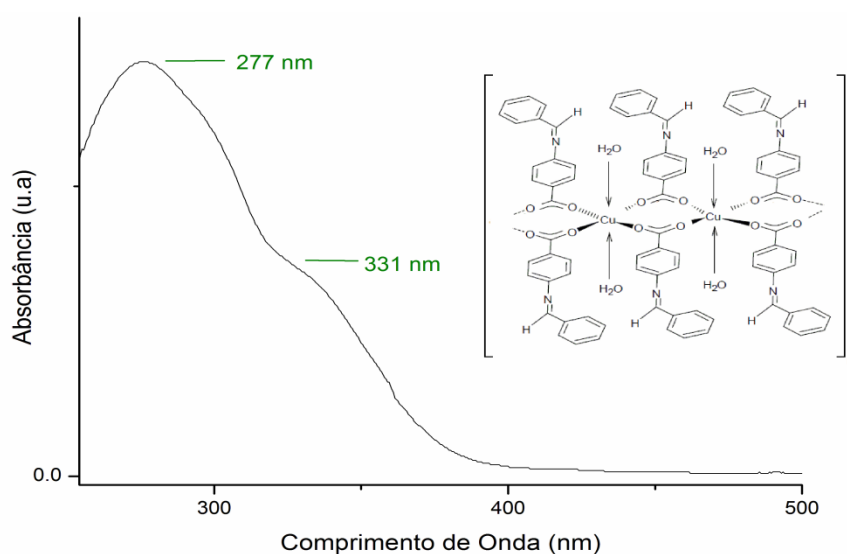


Figura 39 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do Bis (*p*–Benzilidenaminobenzoato) de $\text{Cu}(\text{II})$

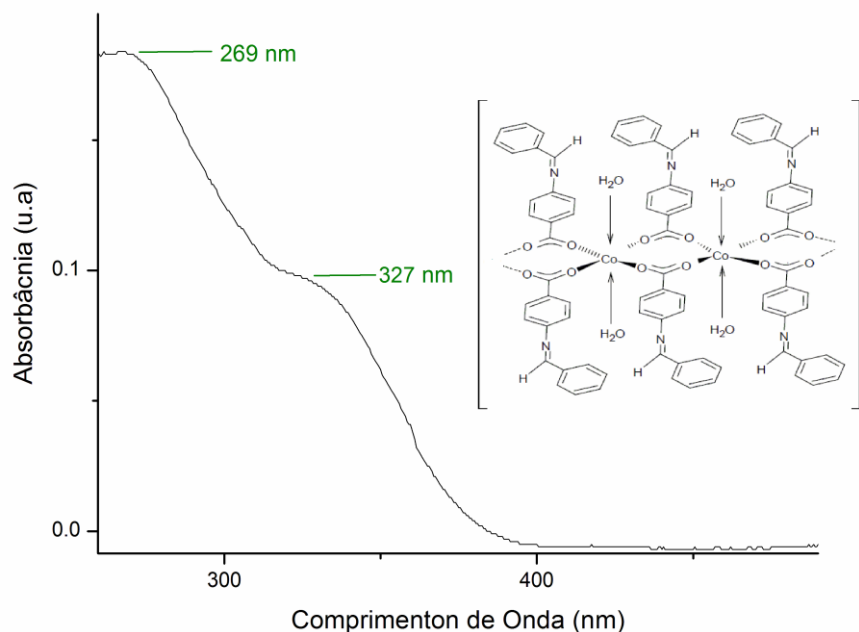


Figura 40 - Espectro de Ultra-Violeta Visível do complexo Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Co(II)

De maneira semelhante aos espectros dos polímeros de coordenação com Ácido *p*-aminobenzoico, não foi possível observar a presença de banda(s) de absorção referentes às transições eletrônicas ocorridas nos orbitais *d* para os polímeros de coordenação com Ácido *p* – (Benzilidenamino)benzoico devido a baixa intensidade de absorção das mesmas, mesmo com a ampliação na região do espectro onde seria esperado encontrar tais sinais espectrais.

Nesse sentido, as justificativas apresentadas anteriormente são igualmente válidas para explicar o comportamento gráfico dos espectros dos compostos Bis (*p* – Benzilidenaminobenzoato) de (Cu^{2+} e Co^{2+}).

Para sistema eletrônico contendo Co(II) frente um ligante de campo fraco, temos que de acordo com diagramas de Tanabe-Sugano existem 3 transições eletrônicas permitidas ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4P)$ e $T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$. Sendo que somente duas delas correspondem à banda de absorção observada enquanto que a terceira transição é ausente no espectro de ultra-violeta Visível, pois ligantes de campo fraco deslocam - lá para valores menos energéticos e conseqüentemente fazem com que a aparição da mesma ocorra em regiões de maiores comprimentos de onda. Para um sistema eletrônico contendo Cu(II), o tipo de transição eletrônica esperada descreve a promoção dos elétrons dos orbitais T_{2g} para os orbitais E_g , caracterizando estruturalmente uma geometria octaédrica.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Verificam-se através da Microscopia Eletrônica de Varredura, que os ligantes e seus polímeros de coordenação sintetizados apresentam morfologias estruturais distintas uma das outras. A espectroscopia de Energia Dispersiva confirmou a presença dos elementos químicos de cada espécie química descrita conforme mostrado a seguir.

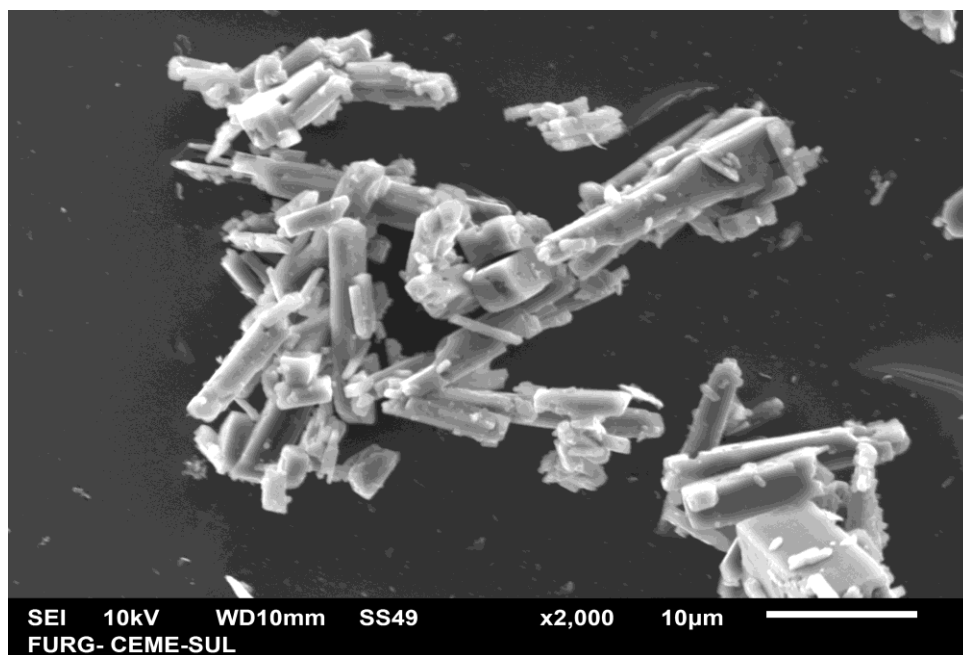


Figura41 - Imagem do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Cu(II) com magnificação de 2000 X

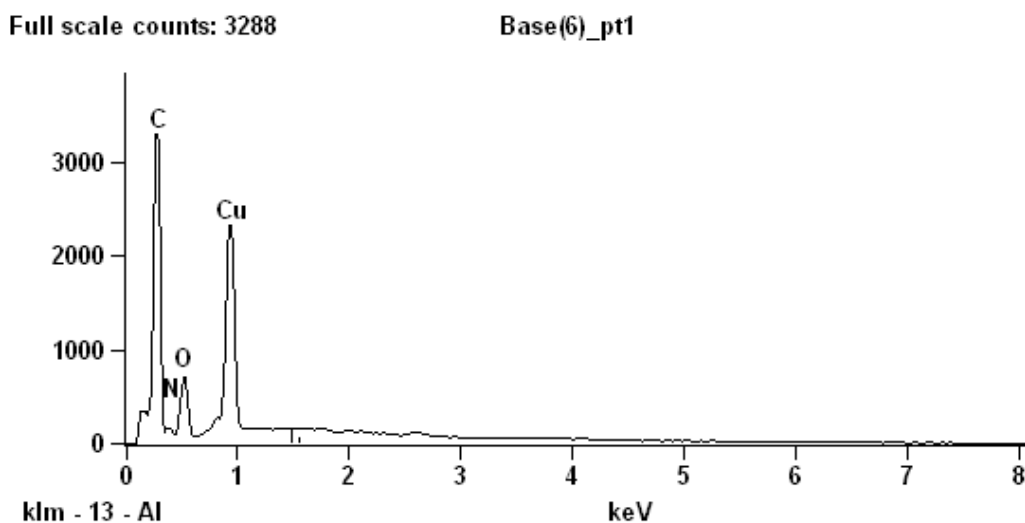


Figura 42 – Espectro de energia dispersiva do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Cu(II)

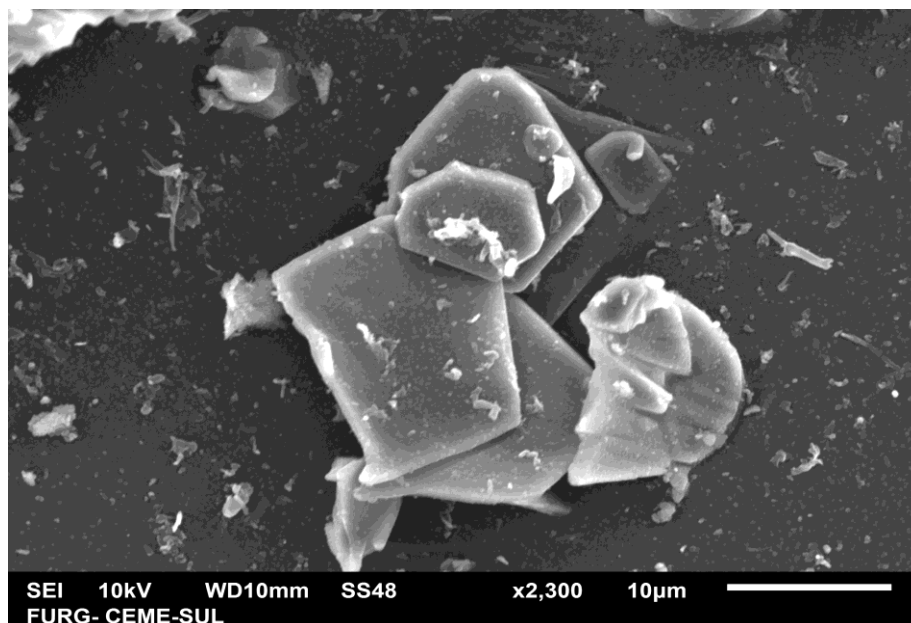


Figura 43- Imagem do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Co(II) com magnificação de 2300 X

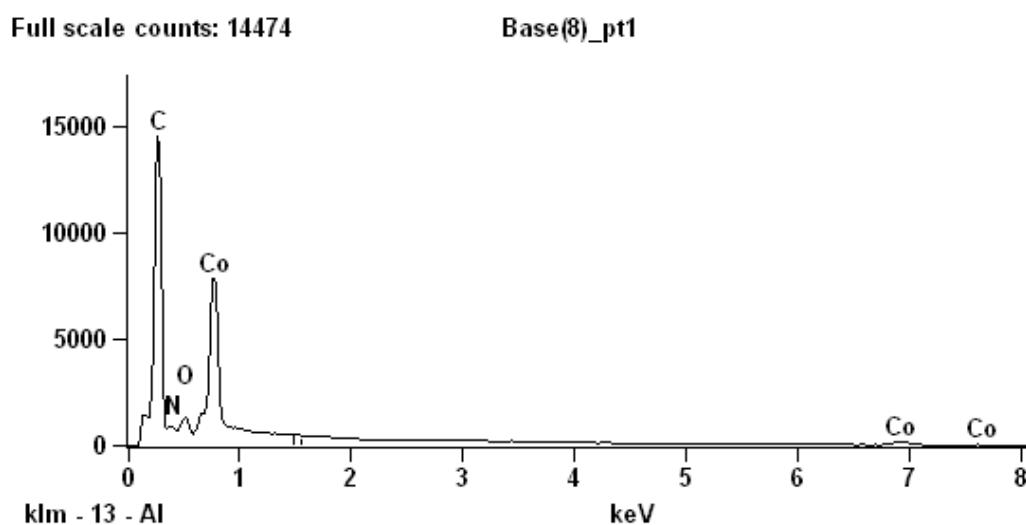


Figura 44 – Espectro de energia dispersiva do Bis (*p*-Aminobenzoato) de Cu(II)

Para ambos os complexos de coordenação envolvendo o Ácido *p*-aminobenzóico, é possível notar que as estruturas morfológicas são consideravelmente distintas entre si. Para o Bis (*p*-Aminobenzoato) de Cu(II) (figura 41) temos um formato enquanto que para Para o Bis (*p*-Aminobenzoato) de Co(II) (figura 43) temos um produto com formato lamelar. Ambos os espectros de energia dispersiva (figuras 42 e 44), confirmaram a presença de todos elementos químicos presentes nos respectivos produtos.

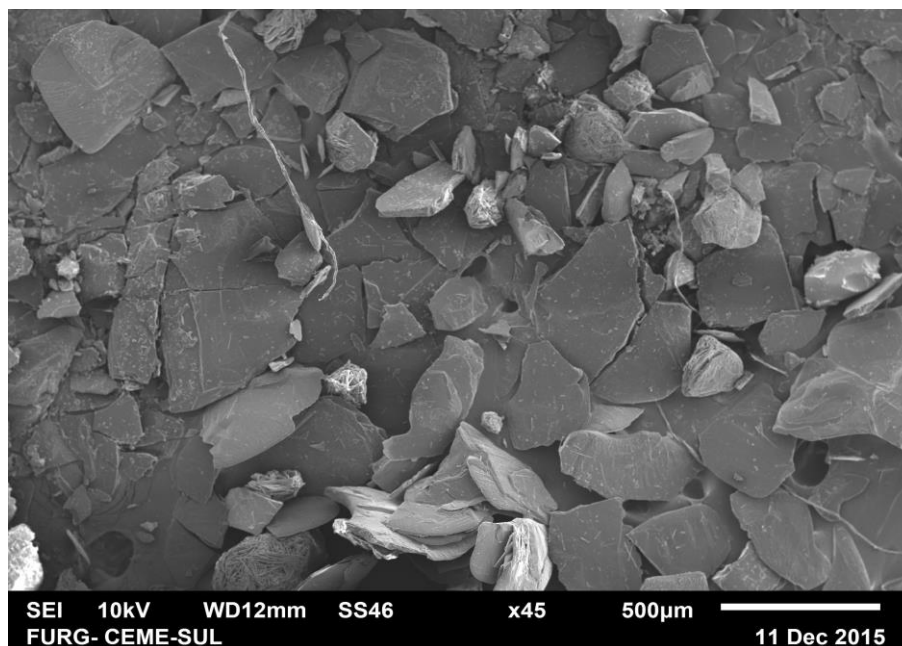


Figura 45-Imagem do Ácido *p*-(Benzilidenamino) benzóico com magnificação de 45 X

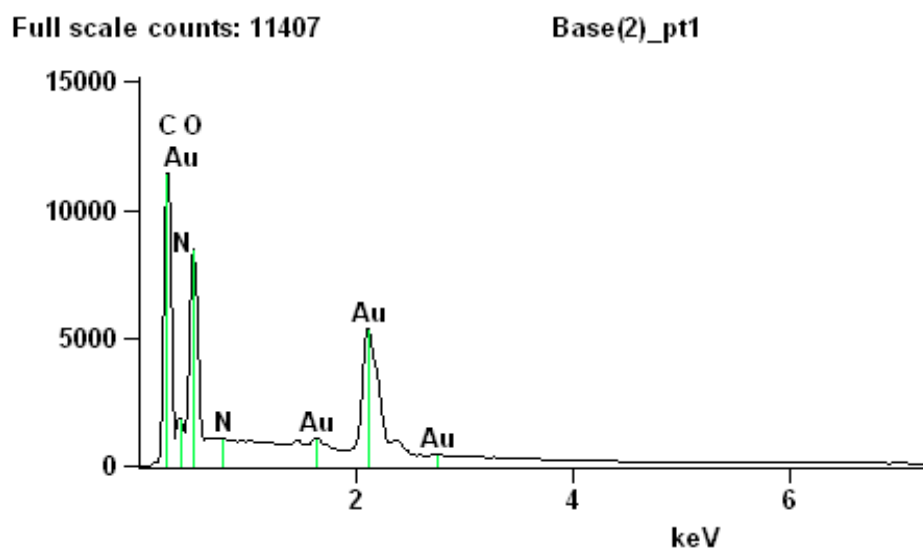


Figura 46 – Espectro de energia dispersiva do Ácido *p*-(Benzilidenamino) benzóico

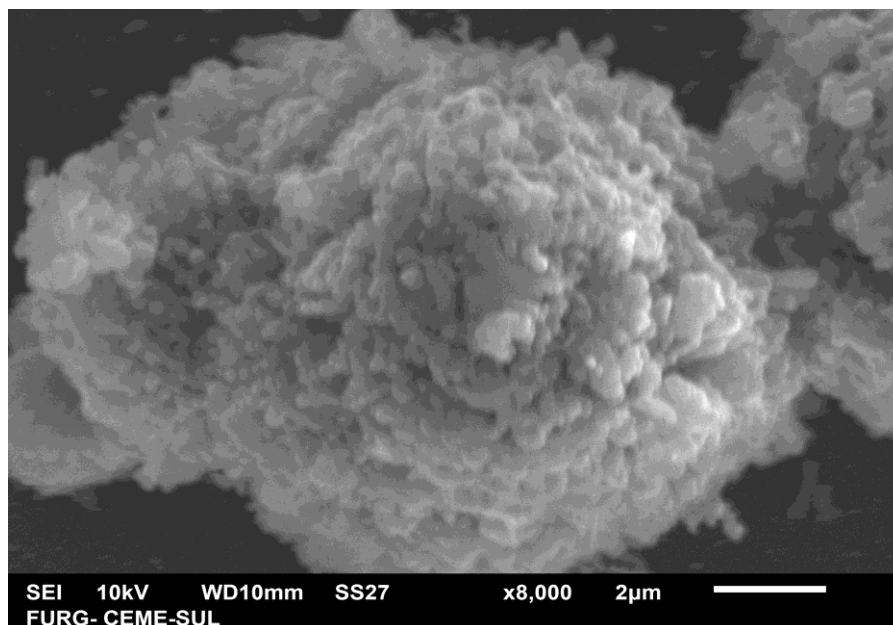


Figura 47-Imagem do Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Cu(II) com magnificação de 8000 X

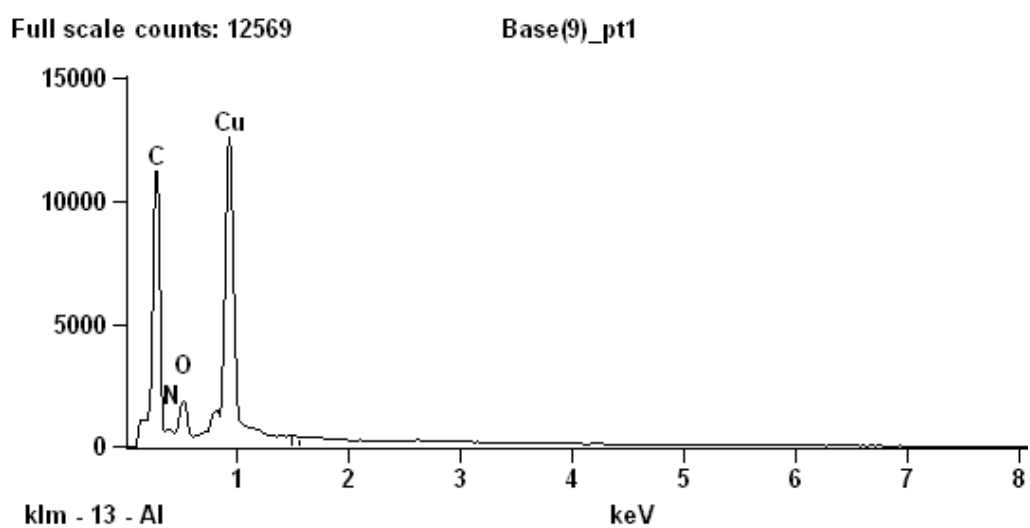


Figura 48 – Espectro de energia dispersiva do Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Cu(II)

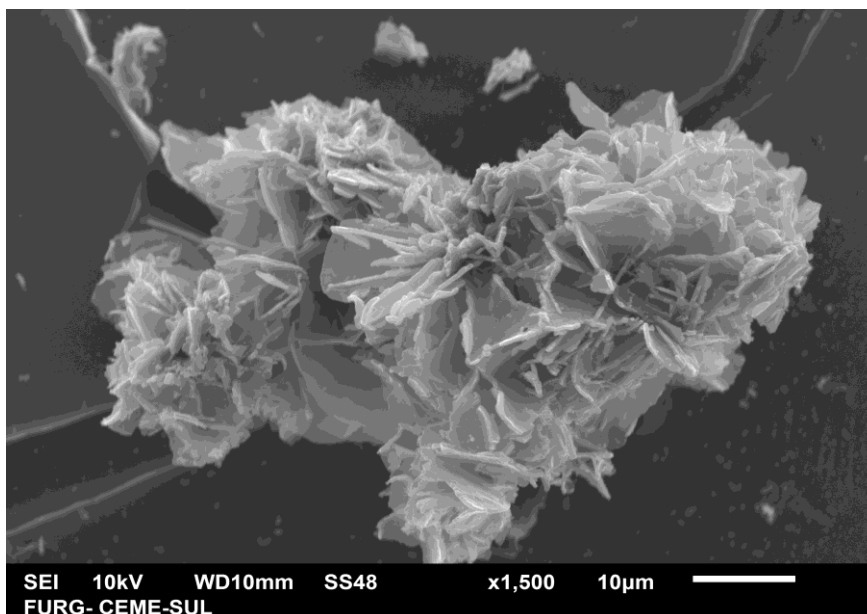


Figura 49 - Imagem do Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Co(II) com magnificação de 1500 X

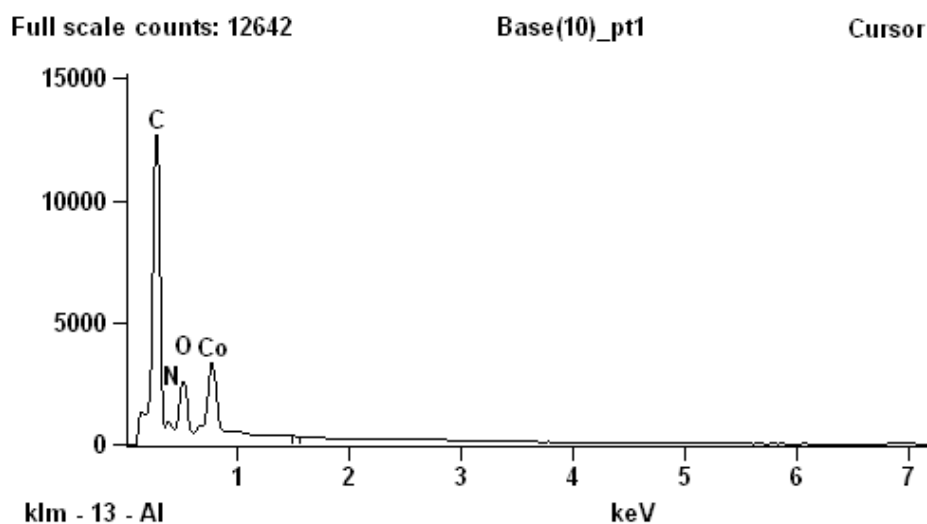


Figura 50 – Espectro de energia dispersiva do Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Co(II)

O composto Ácido *p* -(Benzilidenamino) benzóico apresentou uma morfologia lamelar de seus cristais enquanto que seus respectivos polímeros de (Cu^{2+} e Co^{2+}) se mostraram distintos entre si. O Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de Cu(II) (figura 47) possui uma morfologia semelhante a uma rede matricial porosa. Os espectros de energia dispersiva (figuras 46,48 e 50) confirmaram a presença de todos os elementos presentes. O espectro energia dispersiva do Ácido *p* -(Benzilidenamino) benzóico (figura 46) apresentou sinais de ouro , os quais são oriundos do recobrimento metálico da amostra.

3.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios γ (XPS)

Os dados de XPS permitiram confirmar instrumentalmente a síntese exitosa dos polímeros de coordenação, [Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II) e Bis-(4-aminobenzoato) de cobalto (II)], bem como corroborar com a validade dos resultados advindos das outras técnicas de caracterização apresentadas no decorrer deste trabalho. As figuras 51 e 53 mostram os espectros de varredura e as figuras 52 e 54 o espectro de alta resolução como sinal do C1s deconvoluído:

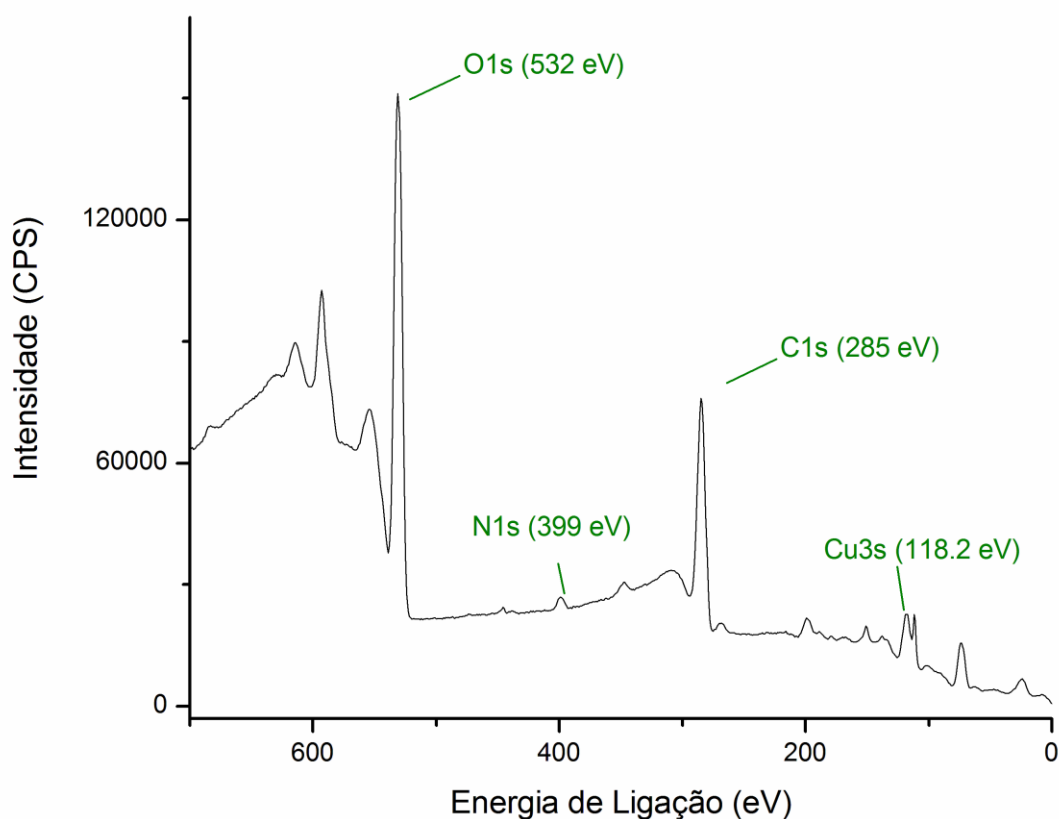


Figura51 – Espectro de varredura de XPS do polímero Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II).

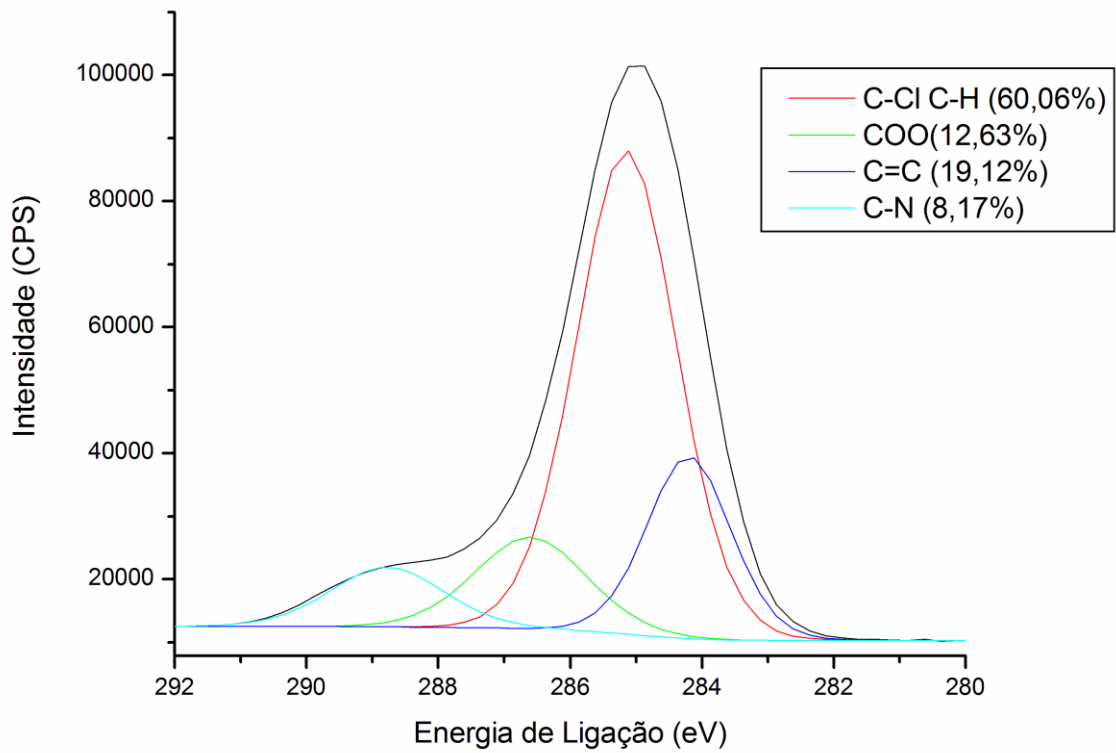


Figura 52– Espectro de alta resolução deconvoluído do polímero Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II).

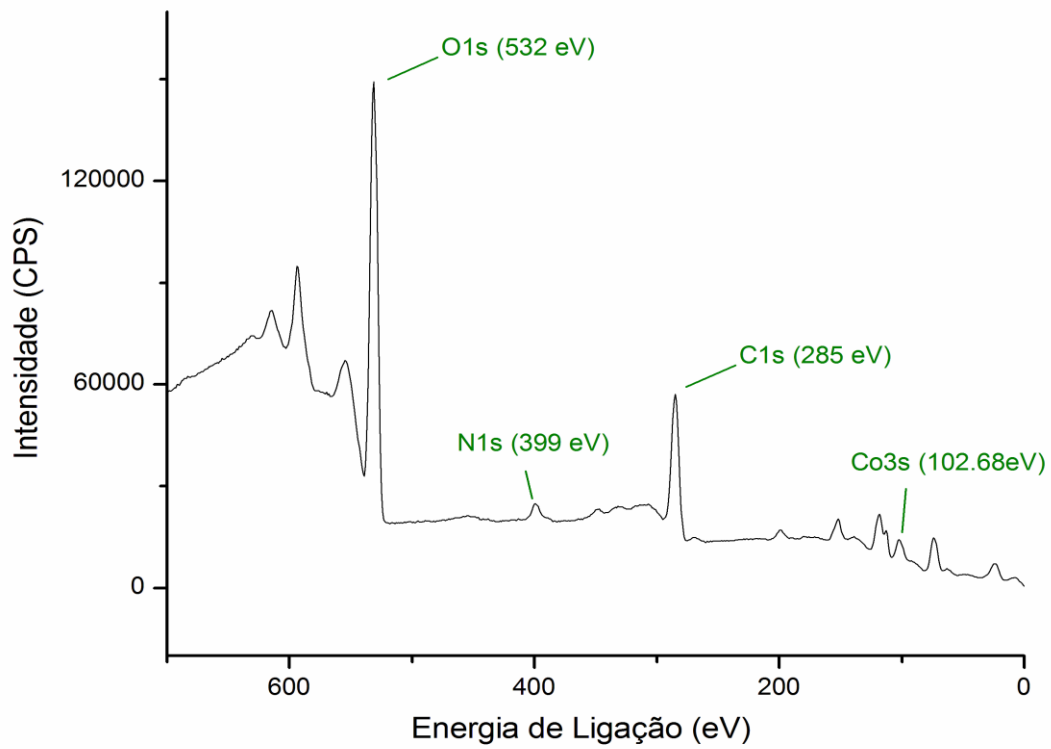


Figura 53- Espectro de Varredura de XPS do polímero Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobalto(II).

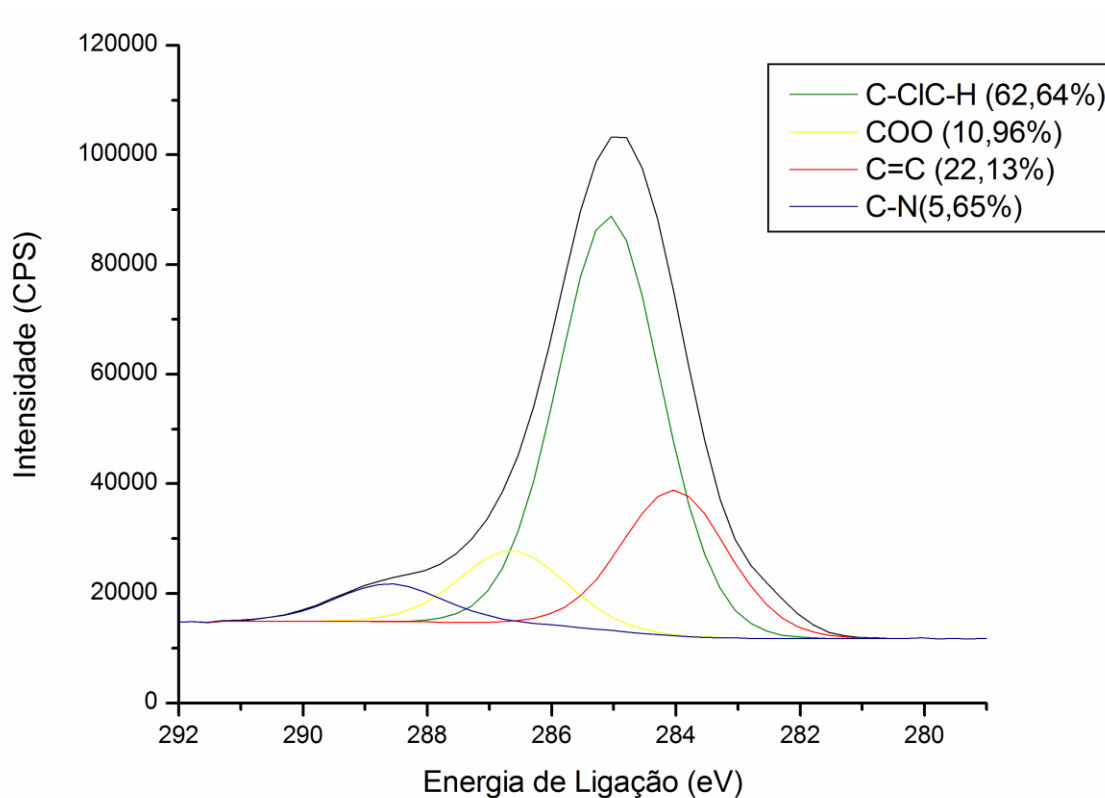


Figura 54 – Espectro de alta resolução deconvoluído do polímero Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobalto (II).

No espectro de varredura dos polímeros de coordenação foram identificados os sinais espectrais como as energias de ligação características das presenças dos átomos de C1s, O1s, N1s. Somado a esses sinais, inclui-se também os sinais de Cu3s e Co3s para cada polímero de coordenação. Ambos os metais apresentaram valores de energia referentes aos elétrons da camada 3s ao invés da camada 1s como os demais átomos. Isso se deve ao fato de que a energia de ligação dos elétrons da camada 3s é mais alta do que os elétrons da camada 1s, ou seja, o valor de energia cinética da ejeção dos elétrons da camada 3s será menor do que os elétrons da camada 1s. Conseqüentemente, ocorrem perdas dessa energia cinética quando os mesmos atravessam as demais camadas eletrônicas até chegar ao sistema de detecção, fazendo com os mesmo não sejam registrados no espectro.

Axet *et al* (2016) sugerem os seguintes valores de energia de ligação para o átomo de carbono ligado a outros elementos : C-C/C-H (285,0eV) e C-N (286,0 eV). Somado a esses dados, Atzei *et al* (2014) sugerem que a ligação insaturada do carbono pertencente à um anel aromático (C=C) se encontra localizada em 284,7 eV. O processo de deconvolução do espectro de alta resolução do sinal do C1s para o polímero de coordenação de cobre (II) mostrou 4curvas quais foram atribuídas as ligações: C-

C/C-H (285,07eV) ,C=C (284,2 eV) ,COO(286,63eV) eC-N (288,61eV).No espectro de alta resolução do polímero de coordenação de cobalto (II), foi possível também identificar 4 sinais espectrais os quais foram atribuídos as ligações : C-C/C-H (285,14eV) ,C=C (284,20eV) ,COO(286,00 eV) e C-N (288,78eV).

Os valores e atribuições anteriormente descritas estão coerentes com as informações presentes na literatura consultada. Contudo é possível observar que a atribuição do sinal espectral para o valor de 288,61eV foi feito para ligação C-N e o valor 286,63eV para a ligação COO. Em princípio seria esperado que o maior valor de energia estivesse associado a ligação química mais eletronegativa, porém nesse caso quando o grupo carboxilato é desprotonado, há a deslocalização do par eletrônico π da ligação C=O e conseqüentemente a perda parcial do caráter de dupla ligação que ela possui ao se coordenar a um centro metálico. Com isso, ocorre a redução eletronegatividade e também do valor da respectiva energia da ligação quando comparado com a ligação C-N, o que justifica a atribuição feita.

A partir do tratamento dos dados de XPS, foi possível inferir a porcentagem proporcional das ligações em cada polímero de coordenação, a partir das áreas das curvas resultantes da deconvolução dos espectros de alta resolução o que permitiu de modo complementar, confirmar a estrutura química apresentada pelos mesmos, conforme tabelas 10 e 11:

Tabela 10– Comparação das porcentagens das ligações para o polímero de cobre (II)

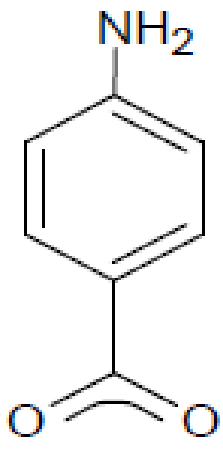
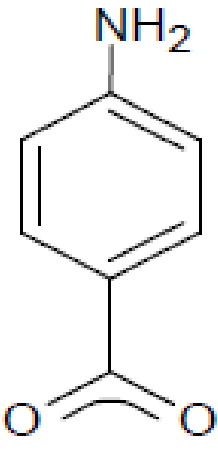
	Ligação	Teórico (%)	Experimental (%)
	C-C /C-H	64,70	60,06
	C=C	17,64	19,12
	COO	11,76	12,63
	C-N	5,88	8,17

Tabela11-Comparação das porcentagens das ligações para o polímero de cobalto (II)

	Ligação	Teórico (%)	Experimental (%)
	C-C /C-H	64,70	62,24
	C=C	17,64	22,13
	COO	11,76	10,96
	C-N	5,88	5,65

Somado à todas estas informações, convém destacar outro dado pertinente a respeito dos produtos Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II) e Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobalto (II). Nas medidas realizadas no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS), foram incididas radiações eletromagnéticas com valores de energias perto da borda dos mesmos sendo que havia um espectrômetro de massas acoplado ao anteparo de detecção do XPS. Não foi registrada a presença de nenhum fragmento do detector mostrando que estes materiais apresentam resistência a radiação eletromagnética de alta intensidade.

4. CONCLUSÕES

Com base em todos os resultados obtidos e discussões feitas acerca dos mesmos, pode-se concluir que os objetivos propostos do trabalho foram alcançados.

De acordo com documento provisório da IUPAC acerca da normatização das terminologias adequadas para cada caso (PCs, MOFs e etc), as espécies químicas resultantes das reações de complexação apresentadas no decorrer do trabalho são polímeros de coordenação, pois apresentam entidades de coordenação que se repetem ao longo de uma dimensão espacial e não apresentam reticulações entre suas cadeias.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirmou os estiramentos moleculares característicos dos produtos sintetizados, sendo o mais pertinente deles a diferença entre os valores dos estiramentos assimétricos e simétricos ($\Delta\nu = \text{COO}^-_{\text{asym}} - \text{COO}^-_{\text{sym}}$) observados nos carboxilatos complexados. A espectroscopia na região do ultravioleta-visível apresentou em resumo 3 transições eletrônicas principais, sendo a transição d-d o sinal espectral comprovador da formação dos polímeros de coordenação. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia eletrônica de varredura revelaram a morfologia superficial dos produtos e confirmou os elementos químicos intrínsecos respectivamente. Por fim, a espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X, corroborou na caracterização dos polímeros de coordenação com PABA através do registro dos valores das energias das ligações oriundos dos elétrons ejetados da amostra. Nos espectros de alta resolução a deconvolução do sinal do C1s resultou nas curvas correspondentes as ligações que o carbono faz com outros elementos. Somado a isso, foi feita a determinação da porcentagem das ligações a partir das áreas dos sinais resultantes da deconvolução.

A partir desses primeiros resultados utilizando a técnica de XPS, futuramente pode-se realizar a respectiva análise e a interpretação dos espectros de alta resolução referentes ao material de partida (Ácido p-aminobenzóico) para fins comparativos com o objetivo de corroborar na confirmação da ocorrência da reação da síntese da imina bem como a complexação com metais cobre(II) e cobalto(II).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁICAS

AMERAM, Nadiah; OTHMAN, Uwaisulqarni. Synthesis and Characterization of Co (II),Cu(II),Cd(II),Zn(II) andNi(II) Complexes of Schiff Base Ligand Derived from S-Benzylidithiocarbamate(Sbdtc) and Acetophenone with their Biological Activity Studies.**Journal of Engineering (IOSRJEN)**,nº 8,vol.3, p.38-50, 2013.

ATZEI, Davide; FANTAUZZI, Marzia; ROSSI, Antonella; FERMO, Paola; PIAZZALUNGA, Andrea; VALLI, Gianluigi; VECCHI, Roberta. Surface Chemical Characterization of PM₁₀ Samples by XPS. **Applied Surface Science**,Vol.307, p.120-128, 2014.

AXET, M.R. DECHY-CABARET, O. ; DURAND, J.; GOUYGOU, M.; SERP, P. Coordination Chemistry on Carbon Surfaces. **Coordination Chemistry Reviews**,Vol.308,p236-345,2016.

BATALHA, Pedro; SAGRILLO, Fernanda; GAMA, Ivson. Acoplamento Cruzado C-C: Novas Metodologias, Aplicações e Descobertas ao longo dos Últimos Anos. **Revista Virtual de Química**, nº 2, vol.6, p 494-550,2013.

BATTEN, Stuart; CHAMPNESS, Neil; CHEN, Xiao-Ming; MARTINEZ, Javier Garcia; KITAGAWA, Susumu; OHRSTROM, Lars; O'KEEFFE, Michael; SUH, Myunghyun Paik; REEDIJK, Jan. Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines.**CrystEngComm**,Vol.14,p.3001-3004,2012.

BATTEN, Stuart; CHAMPNESS, Neil; CHEN, Xiao-Ming; MARTINEZ, Javier Garcia; KITAGAWA, Susumu; OHRSTROM, Lars; O'KEEFFE, Michael; SUH, Myunghyun Paik; REEDIJK, Jan. Terminology of Metal -Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Provisional Recommendation).**Pure and Applied Chemistry**,Vol.85,nº8,p.1715-1724, 2013.

BIRADHA, Kumar; RAMANAN, Arunachalan; VITAL, Jagadese. Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. **Crystal Growth & Design**, Vol.9, nº7, 2009.

BRADY, James E; HOLUM, John R; RUSSEL, Joel W. **Química a Matéria e suas Transformações**, 3ªed, Rio de Janeiro:LTC,2003.

BRUCE, Paula Yurkains. **Química Orgânica**. 2ªed, vol.1,São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2006.

CAMPBELL, M.K; FARRELL, S.O.**Bioquímica**.5ªed,vol.1,São Paulo: Thomson Learning,2007.

CAREY,F.A. **Química Orgânica**. 7ªed, vol.1,Porto Alegre: AMGH, 2011.

CERCHIARO, Giselle. Reatividade e Implicações em processos biológicos de complexos Imínicos de Cobre (II).**Tese (Doutorado)** – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de São Paulo, 2005.

CORREIA, C.R.D; OLIVEIRA, C.C. A evolução da química orgânica sintética: Quo vadis?. **Revista Ciência e Cultura**,nº1,vol.63, p. 33-36, 2011.

DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [Recurso Eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. - Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

EJIDIKE, I.P; AJIBADE, P.A. Synthesis, Characterization and Biological Studies of Metal (II) Complexes of (3E)-3-[(2-{(E)-[1-(2,4-Dihydroxyphenyl) ethylidene] amino} ethyl) imino]-1-phenylbutan-1-one Schiff Base. **Molecules**, Vol. 20,p.9788-9802,2015.

FARIAS R. F. **Química de Coordenação: Fundamentos e atualidades**, 2ª Ed, Campinas: Átomo, 2009.

FONTES, Ana Paula Soares; CESAR, Eloi Teixeira; BERALDO, Heloísa. A Química Inorgânica na terapia do Câncer. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, nº6,p.13-18,2005.

GONÇALVES, B.L; GERVINI, V.C; FLORES, A.F.C; JUNIOR, J.L.P;BORTOLUZZI, A.J; BURROW,R.A; DUARTE,R; SILVA,R.R.S; VICENTI,J.R.M. Formation of a New Copper (II) Dimer Through Heterocyclic Ligand Ring Opening Reaction : Supramolecular Features and Magnetic Properties.**Journal of Molecular Structure**,Vol.1128, p.410-418,2016.

HEATH, JULIAN; TAYLOR, NICK. **Energy Dispersive Spectroscopy**. 2ª Ed, Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd,2015.

JIANG, Xin-Hui; WANG, Bao -Dui; YANG, Zheng-Yin; LIU, Yong-Chun; Li, Tian-Rong; LIU, Zeng-Chen. 8-Hydroxyquinoline-5-Carbaldehyde Schiff-base as highly Selective and Sensitive Al^{3+} sensor in Weak Acid Aqueous Medium. **Inorganic Chemistry Communications**, Vol.14,p.1224-1227,2011.

JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antônio Sanchez de Almeida. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**, Vol.28,nº2,p.281-288,2005.

JOSEYPHUS, R.S.; NAIR, M.S. Synthesis, Characterization and Biological Studies of Some Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes derived from Indole-3-Carboxaldehyde and Glycylglycine as Schiff Base Ligand. **Arabian Journal of Chemistry**, Vol.3,p.195-204,2010. .

KALAIVANI, S; PRIYA, N.P; ARUNACHALAM, S. Schiff Bases: Facile Synthesis , Spectra Biocidal Studies. **International Journal of Applied Biology And Pharmaceutical Technological**. Vol.3,p.219-223,2012.

KALINA, Lukás; MÁŠILKO, Jirí; KOPLÍK, Jan; SOUKAL, Frantisek. XPS Characterization of Polymer-monocalcium Aluminate Interface. **Cement and Concrete Research**, Vol.66,p.110-114,2014.

KHAN, Murad Ali; KHAN, Ayub; HUSSIAN, Iqbal; GUL, Saima; IQBAL, Mohammad; RAHMAN, Inayat-Ur; KHUDA, Fazli. Spectral, XRD, SEM and Biological Properties of New Mononuclear Schiff Base Transition Metal Complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, Vol.35, p.104-109, 2013.

LEE, John David. **Química Inorgânica não tão Concisa**, 5ª ed ,São Paulo : Blucher,1999.

MAESTRIN, Ana Paula Jecks; NERI, Cláudio Roberto; OLIVEIRA, Kleber Thiago de Oliveira; SERRA, Osvaldo Antonio; IAMAMOTO, Yassuko. Extração e Purificação de Clorofila A , da alga *Spirulina maxima*: Um Experimento Para os Cursos de Química. **Química Nova**, Vol.32,nº6,p.1670-1672,2009.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. 6ªed, vol.1,São Paulo : Pioneira Thomson Learning, 2005.

NAIR, R.; SHAH, A.; BALUJA, S.; CHANDA, S. Synthesis and Antibacterial Activity of Some Schiff Base Complexes. **Journal of the Serbian Chemical Society**, vol.71,p.733-744,2006.

NASCENTE, P.A.P. Análise de Superfícies por Espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Vol. 17, nº1, p.15-22, 1998

PALACIOS, E.G.; MONHEMIUS, A.J. Infrared Spectroscopy of metal Carboxylates I. Determination of free acid in Solution. **Hydrometallurgy**, Vol. 62, p.135-143, 2001.

PAN, L; ZHENG, N; WU, Y; HAN, S; YANG, R; HUANG, X; LI, J. Synthesis, Characterization and Structural Transformation of A Condensed Rare Earth Metal Coordination Polymer. **American Chemical Society**, Vol.40, p.828-830, 2001.

PAPAGEORGIOU, S.K.; KOUVELOU, E.P.; FAVVAS, E.P.; SAPALIDIS, A.A.; ROMANOS, G.E.; KATSAROS, F.K. Metal Carboxylate Interactions in metal-alginate Complexes Studied with FTIR Spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Vol.345, p.469-473, 2010.

PERES, Gisele Louro. Síntese e Caracterização de Ligantes Oximas e Tiossemicarbazonas e seus Complexos. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, 2009.

RAMOS, A.L.D; ROTHENBERG, G ; TANASE, S. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações em Catálise. **Química Nova**, Vol.37, nº1, p.123-133, 2014.

RAO, V.K.; REDDY, S.S; KRISHNA, B.S.; NAIDU, R.D; RAJU, C.N; GHOSH, S.K. Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium : a Green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. **Green Chemistry Letters and Reviews**. Vol.3, nº3, p.217-223, 2010.

RODRIGUES, Jordana Aparecida Gravito. Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons de Nanotubos de Carbono Funcionalizados. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

ROUSELL, J.L.C; YAGHI, O.M. Metal-Organic Frameworks : a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol.73, p.3-14, 2004.

SAMSONOWICZ, M. HRYNASZKIEWICZ, R. SWISLOCKA, E.; REGULSKA, W.; LEWANDOWSKI, W. Experimental and Theoretical IR, Raman, NMR Spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic Acids. **Journal of Molecular Structure**, Vol. p.345-352, 2005.

SADEEK,S.A; EL-ATTAR, M.S; EL-HAMID, A. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Some New Transition Metal Complexes With Ciprofloxacin-Imine. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, Vol.29, N°2, p.259-274, 2015.

SHAABANI, B.; SHAGHAGHI, Z. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Two New Calix[4]arene Derivates Bearing Two Ferrocene Imine or Ferrocene Amine Units at the Upper rim. **Tetrahedron** , Vol.66, p.3259-3264, 2010.

SHAFATIAN, B.; MOUSAVI, S.S.; AFSHARI, S. Synthesis, Characterization, Spectroscopy and Theoretical Studies of New Zinc(II), Copper(II) and Nickel(II) Complexes Based on Imine Ligand Containing 2-aminothiophenol Moiety. **Journal of Molecular Structure**, Vol.1123, p.191-198, 2016.

SILVA, Vanessa Nascimento; SANTOS, Cláudio. Eduardo Rodrigues; ECHEVARRIA, Aurea. **Síntese Regiosseletiva de Novas Bases de Schiff a Partir de Aminas Bidentadas Através de Ultrassom e Maceração**. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Química, 2011. Disponível em : < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T1747-1.pdf>>. Acesso em: 18 out.2015.

SWISLOCKA, R.; SAMSONOWICZ, M.; REGULSKA, E.; LEWANDOWSKI, W. Molecular Structure of 4-Aminobenzoic Acid Salts with Alkali Metals. **Journal of Molecular Structure**, Vol. p.227-238, 2006.

TOMA, H.E. **Química de Coordenação, Organometálica e Catálise**. 1ªed, São Paulo : Blucher, 2013.

XIAO-HONG, Guan; HAO-GUANG, Chen; CHIL, Shang. ATR-FTIR and XPS Study on the Structure of Complexes Formed Upon the Adsorption of Simple Organic Acids on Aluminum Hydroxide. **Journal of Environmental Sciences**, Vol.19, N°4, p.438-443, 2007.

WIETHAUS, Guilherme. Síntese e Caracterização de novas Iminas com Aplicação em Óptica Não linear **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

ZELENÁK, V. VARGOVÁ, Z; GYORYOVÁ, K. Correlation of Infrared Spectra of Zinc (II) Carboxylates with their Structures. **Spectrochimica Acta Part A**, Vol.66,p.262-272,2007.

6.ANEXOS

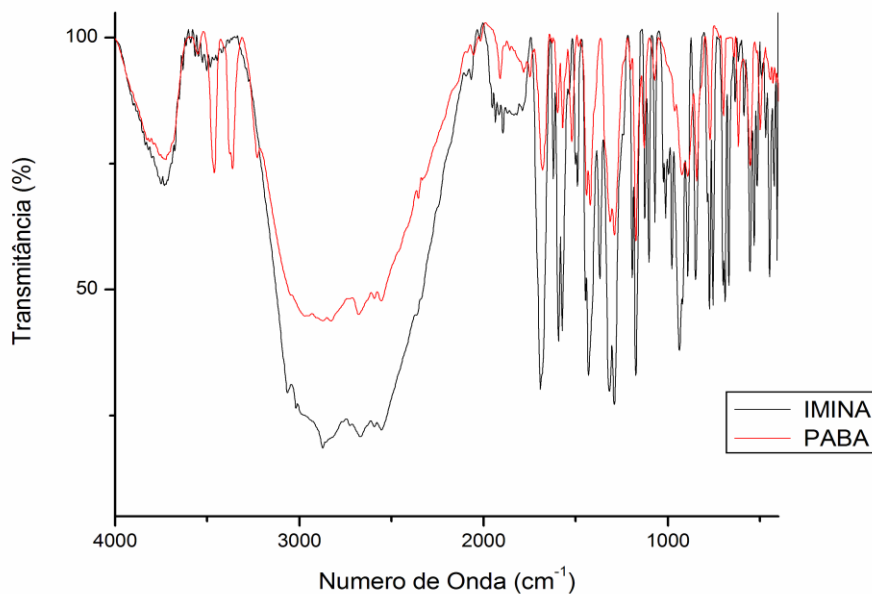


Figura 55 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e Ácido *p*-Benzilidenamino Benzóico

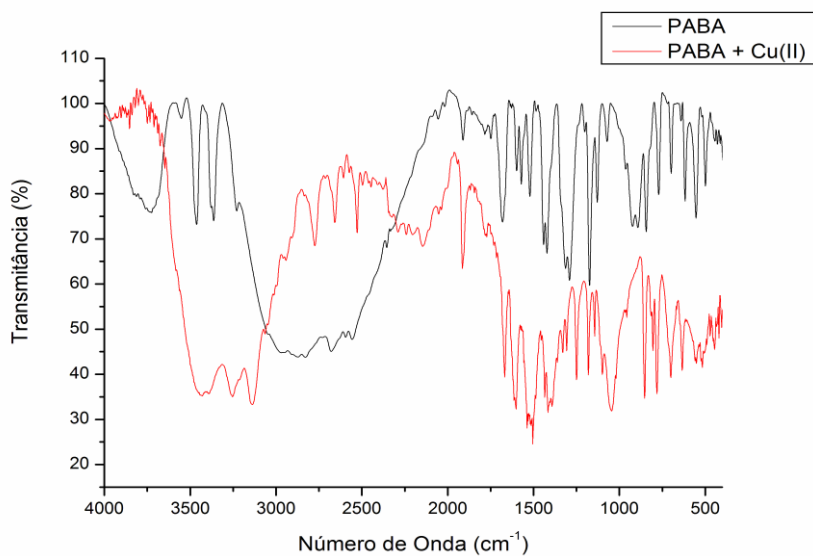


Figura 56 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e do Bis-(*p*-aminobenzoato) de cobre (II).

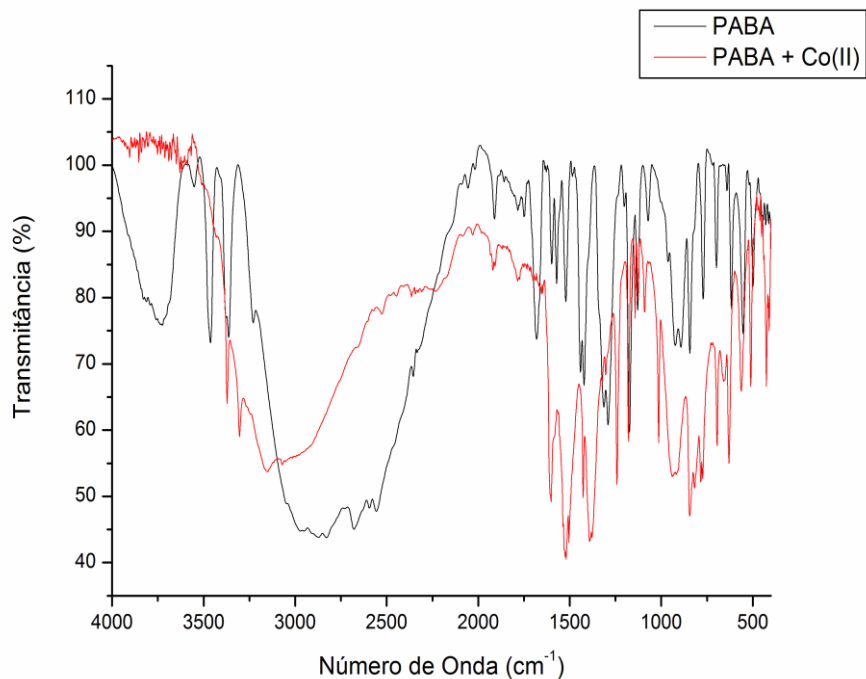


Figura 57 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-aminobenzóico e do Bis-*p*-aminobenzoato) de cobalto(II).

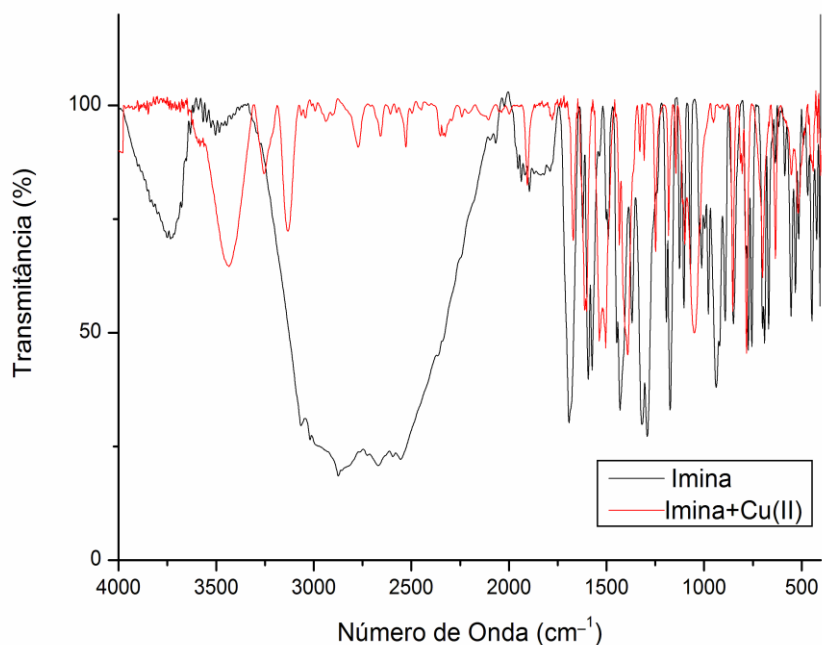


Figura 58 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p*-(Benzilidenamino) benzóico e do Bis(*p*-Benzilidenaminobenzoato) de cobre (II).

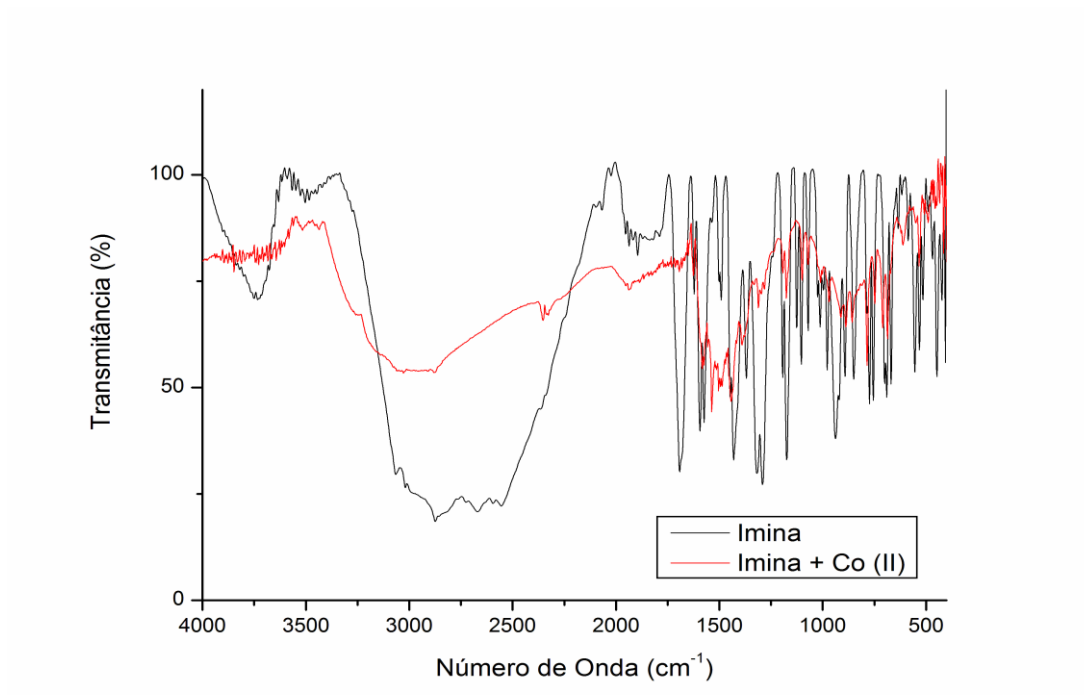


Figura 59 - Espectro de Infravermelho do Ácido *p* –(Benzilidenamino) benzóico e do Bis (*p*-Benzilidenaminobenzoato) de cobalto (II).