colloquium exactarum

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO LIGANTE BASE DE *SCHIFF N,N',N'',N'''*-TETRASALICIIDENO-1,2,4,5-TETRAAMINOBENZOATO E SEUS COMPLEXOS COM COBRE(II)

STUDY OF THE BEHAVIOR OF SPECTROSCOPIC *SCHIFF* BASE LIGAND *N, N',N'',N'''*-TETRASALICYDENE-1,2,4,5-TETRAAMINOBENZENE AND THEIR COMPLEXES WITH COPPER(II)

Danielle das Chagas Santos[1a], Airton Germano Bispo Junior[b], Wesley Bruno da Silva Machini[a], Ana Maria Pires[b] e Marcos Fernando de Souza Teixeira[2a]

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Química e Biologia, Presidente Prudente/SP.
[a]Laboratório de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores
[b]Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores
daniellechagas@gmail.com[1]; funcao@unesp.br[2]

RESUMO - O ligante base de *Schiff* do tipo *Bis-Salofen N,N',N'',N'''*-tetrasaliciideno-1,2,4,5-tetraaminobenzoato (TSAB) e seus complexos mono e bicoordenados com Cu(II) foram sintetizados e caracterizados por Espectroscopia na Região do UV-Vis e Espectroscopia de Luminescência a fim investigar o comportamento óptico e possível aplicação como quimiossensor. Os espectros de absorbância e de emissão apresentaram bandas características da base de *Schiff* e uma banda referente à transição de carga metal ligante (TCML). Também, os espectros de emissão apresentaram diferenças de intensidade relativa de luminescência entre o ligante TSAB e o seu complexo monocoordenado.
Palavras-chave: base de *Schiff*; luminescência; quimiossensor.

ABSTRACT - The *Schiff* base ligand type *Bis-Salophen N,N',N'',N'''*-tetrasalicydene-1,2,4,5-tetraaminobene (TSAB) and their mono and bicoordinated complexes with Cu(II) were synthesized and characterized by UV-Vis and Luminescence spectroscopy to investigate the optical behavior and possible application as chemosensor. The absorbance and emission spectra showed characteristic bands of the *Schiff* base and one band assigned to the metal-ligand charge transfer (MLCT). Also, the emission spectra showed differences of relative luminescence intensity between the TSAB ligand and its monocoordinated complex.
Keywords: *Schiff* base; luminescence; chemosensor.

Recebido em: 20/08/2014
Revisado em: 27/08/2014
Aprovado em: 28/08/2014_

1 INTRODUÇÃO

As bases de *Schiff* têm sido amplamente utilizadas na preparação de ligantes com capacidade de acomodar um, dois ou mais íons metálicos originando sistemas polinucleares (BORISOVA; RESHETOVA; USTYNYUK, 2007). Estes sistemas vêm desempenhando um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação na formação de complexos estáveis com diferentes metais de transição, tais como Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) (MERRELL; MAHEU, 1978).

Os ligantes do tipo *Salen* e *Salofen* são uma classe particular bases de *Schiff* tetradentadas altamente quelantes devido sua estrutura N_2O_2 ou O^N^N^O (CHENG et al., 2013). Estes ligantes possuem grandes sistemas π-conjugados e geralmente exibem alta intensidade de fluorescência com ou sem a incorporação de íons metálicos (O'DONNELL, 2004). Em função desta característica, muitos estudos com ligantes do tipo *Salen* e outras estruturas semelhantes têm sido desenvolvidos para atuar como sensores fluorescentes na detecção de diversos íons metálicos, como Zn(II) (SINGH; PAUL; PRAMANIK, 2014), Cu(II) (GHOLIVAND et al., 2005), Al(III) e Fe(III) (WANG; YANG; CAO, 2014).

A concepção de um sensor à um analito de interesse, como por exemplo cátions de metais potencialmente tóxicos, baseia-se na interação química a uma unidade receptora, ligada por meio de um espaçador a uma unidade ativa que emitirá um sinal químico provindo do meio ao qual foi inserida (PRODI et al., 2000). Este sinal pode ser traduzido como uma resposta às mudanças na faixa de absorção eletromagnética e/ou na emissão de luz.

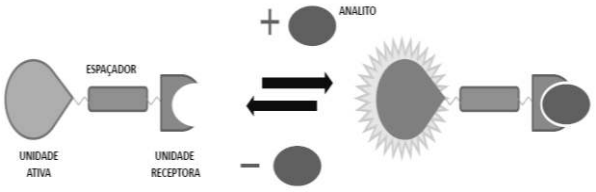


Figura 1. Representação do princípio de funcionamento de um quimiossensor.

A obtenção de um quimiossensor é possível se a molécula for planejada para conter um sítio receptor, ao qual o analito deva se ligar, e uma unidade que sinalize a presença do analito ligado, como um grupo cromóforo, um fluoróforo ou um centro ativo redox.

De acordo com Zimmermann-Dimer e Machado (2008) a associação do analito ao sítio de ligação provoca uma perturbação no microambiente do sensor, que se traduz em mudanças nas propriedades da unidade de sinalização podendo ser uma alteração de coloração (para um grupo cromóforo) ou alterações no seu rendimento quântico e/ou no seu máximo de emissão (para um grupo fluoróforo).

Neste trabalho objetivou-se realizar a síntese e caracterização óptica do ligante binuclear base de *Schiff* do tipo *Bis-Salofen* conhecido como TSAB (ESPENSON; KIRKER, 1980) com a finalidade de aplicação como quimiossensor para íons de Cu(II). Para tanto, realizou-se a síntese e caracterização óptica dos complexos mono e bicoordenados do referido ligante com o cátion metálico.

2 METODOLOGIA

2.1 SINTESE DO LIGANTE *N,N',N'',N'''*-TETRASALICIIDENO-1,2,4,5-TETRAAMINOBENZOATO (TSAB)

O ligante TSAB (Figura 2 (A)) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura por Espenson e Kirker (1980), onde inicialmente realizou-se a desprotonação de 1,0 g (3,5 mmol) de tetracloridrato de 1,2,4,5-tetraaminobenzoato pela adição de 100 mL de uma solução de metóxido de sódio em metanol, com aquecimento e agitação e sob atmosfera de nitrogênio, resultando em uma solução de coloração amarela correspondente ao 1,2,4,5-tetraaminobenzoato desidrohalogenado. Em seguida, adicionou-se 1,47 mL (14,0 mmol) de salicilaldeído gota a gota. A mistura resultante foi mantida sob refluxo e aquecimento por 10 horas, obtendo um precipitado de coloração laranja, o qual foi filtrado e lavado com metanol gelado e recristalizado em clorofórmio.

2.2 SINTESE DO COMPLEXO MONO E BICOORDENADO COM O ÍON METÁLICO Cu(II)

Para a inserção do íon metálico Cu(II) nos sítios de coordenação do ligante TSAB e obtenção dos complexos mono e bicoordenados (Figura 2 (B) e 2 (C)), realizou-se a dissolução de acetato de cobre(II) monohidratado em 10 mL de metanol e a dissolução do ligante TSAB em 30 mL de metanol na proporção 1:1 ($^{mol}/_{mol}$) de ligante:metal para a obtenção do complexo monocoordenado e 1:2 ($^{mol}/_{mol}$) de ligante:metal para o complexo bicoordenado. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e aquecimento por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio, que resultou em um precipitado de coloração marrom nos dois complexos

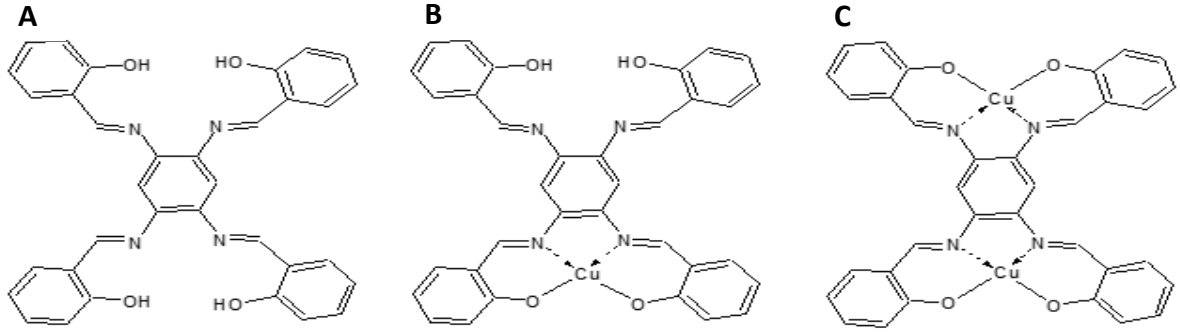


Figura 2. Representação estrutural para **(A)** ligante base de *Schiff* do tipo *Bis-Salofen* TSAB, **(B)** complexo monocoordenado Cu(II)-TSAB e **(C)** complexo bicoordenado $Cu(II)_2$-TSAB.

sintetizados. Após a síntese, os produtos obtidos foram filtrados, lavados com metanol e recristalizados em clorofórmio.

2.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO LIGANTE TSAB E DOS COMPLEXOS Cu(II)-TSAB E $Cu(II)_2$-TSAB

O ligante e os complexos com o íon metálico Cu(II) foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis e por Espectroscopia de Luminescência. As medidas de absorbância foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis (PerkinElmer lambda 25). Os espectros foram obtidos em solução de 1×10^{-6} mol L^{-1} do ligante e dos complexos em tetrahidrofurano anidro (THF), em um intervalo de análise de 390 a 700nm.

Os espectros de luminescência foram obtidos para uma solução de 1×10^{-8} mol L^{-1} do ligante e dos complexos metálicos em THF, utilizando um Espectrofluorímetro de bancada (PerkinElmer Modelo LS55); equipado com lâmpada de xenônio pulsante de 9,9 Watt de potência, com intervalo de excitação de 200 a 800 nm e emissão de 400 a 900 nm com excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e fenda da emissão de 2,5 nm a 20 nm em 0,1 de incremento de fenda. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (298K).

3 RESULTADOS

O ligante TSAB bem como seus complexos metálicos com o Cu(II) foram sintetizados de maneira eficaz com rendimentos acima de 70%. Os produtos obtidos em cada síntese apresentaram coloração característica, com o ligante TSAB na forma de cristais de coloração laranja intensa e quando complexado ao cátion metálico Cu(II) na coloração marrom para ambos os complexos, mas com diferença na intensidade de cor, sendo o complexo $Cu(II)_2$-TSAB de uma coloração marrom mais escura que o complexo monocoordenado. Essa mudança de coloração do ligante de laranja para marrom é um indício de que ocorreu a coordenação com o cátion metálico nos centros de coordenação N_2O_2 do ligante TSAB. Isto porque a coordenação modifica a energia de transição eletrônica do grupo cromóforo e pode agregar transições relativas ao centro metálico tanto do tipo *d-d* quanto transferência de carga metal-ligante (TCML), o que consequentemente resulta em uma mudança na coloração no espectro visível.

Desta forma, através das medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi possível confirmar que os produtos sintetizados foram obtidos além da elucidação do comportamento do ligante TSAB quando complexado na proporção 1:1 e 1:2 (mono e bicoordenado) com o cátion metálico Cu(II).

Os espectros de absorção do ligante e dos complexos em solução de THF na concentração 1×10^{-6} mol L^{-1} em temperatura ambiente são apresentados na Figura 3, assim como as atribuições das bandas.

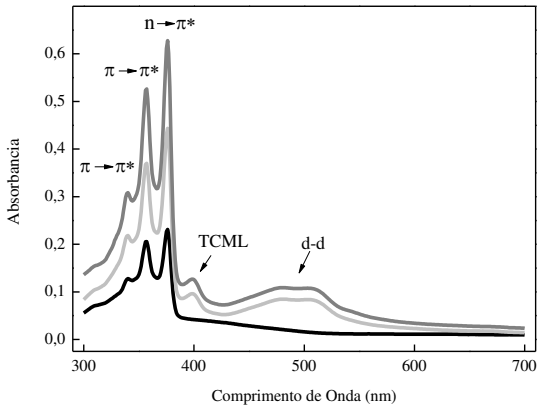


Figura 3. Espectros de UV-vis das soluções 1×10^{-6} mol L^{-1} do ligante TSAB e dos complexos metálicos Cu(II)-TSAB e $Cu(II)_2$-TSAB em THF (ligante TSAB linha preta, Cu(II)-TSAB linha cinza claro e $Cu(II)_2$-TSAB linha cinza escuro).

Os espectros de excitação e de emissão obtidos para soluções 1×10^{-8} mol L^{-1} em THF tanto do ligante TSAB quanto dos complexos mono e bicoordenados com Cu(II) são apresentados na Figura 4. Nos espectros de excitação (Figura 4 (A)) observa-se duas bandas bem definidas e de alta intensidade, tanto para o ligante como para os complexos com Cu(II), cujos máximos foram utilizados para gerar os espectros de emissão apresentados nas Figuras 4 (B) e 4 (C).

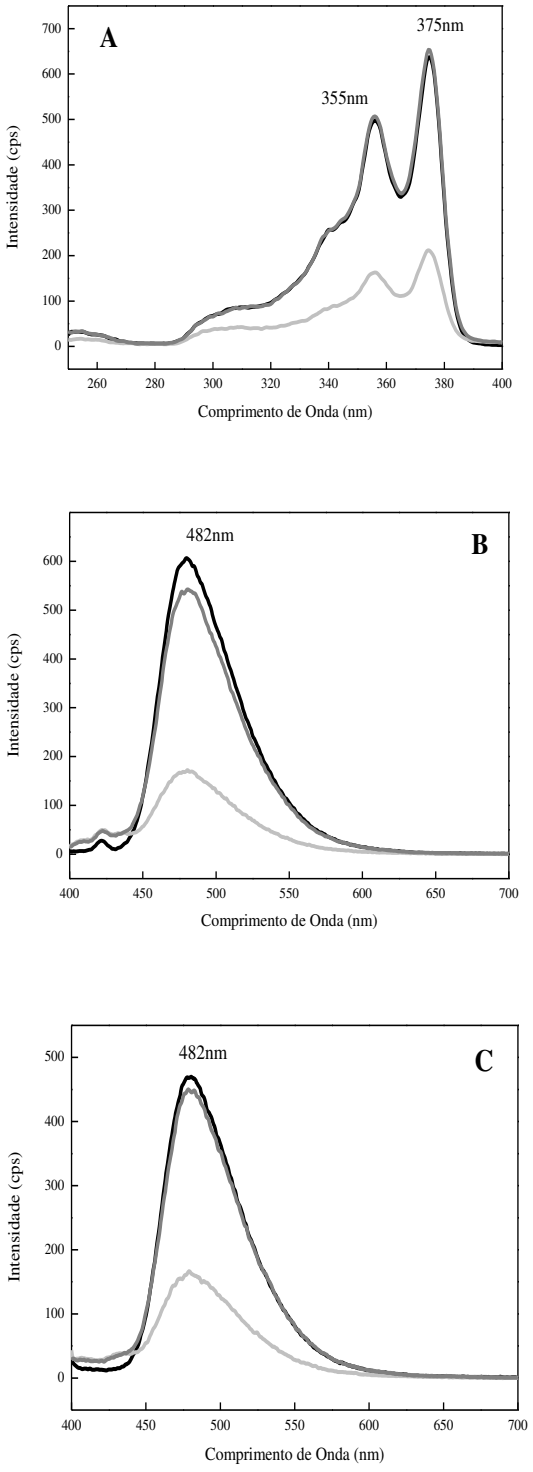


Figura 4. Espectros de **(A)** excitação, λ_{em} = 482 nm, **(B)** emissão, λ_{exc} = 375 nm e **(C)** emissão, λ_{exc} = 355 nm obtidos para soluções do ligante TSAB (linha preta), Cu(II)-TSAB (linha cinza claro) e $Cu(II)_2$-TSAB cinza escuro) em THF, utilizando fenda de excitação e de emissão de 5,0 nm a temperatura ambiente.

4 DISCUSSÃO

Nos espectros UV-Vis do ligante TSAB e dos complexos metálicos com Cu(II), Figura 2, são observadas três bandas de absorção no intervalo de 330 a 382 nm. Essas bandas são associadas às transições do tipo π → π* do grupo cromóforo para um orbital antiligante do anel aromático e do tipo n → π* dos grupos imina provenientes de um elétron do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo (C=N) característico das bases de *Schiff* para um orbital antiligante do grupo imina (XIE et al., 2013).

Após a complexação, o espectro de UV-Vis apresenta novas bandas de absorção, sendo a primeira com máximo em 398 nm atribuída à transição TCML referentes às transições do tipo dπ → π* (KIANFAR et al., 2010). Estas transições geralmente são observadas em complexos com ligantes que possuem orbitais π* de baixa energia e aparecem no espectro visível se o íon metálico estiver em um estado de oxidação baixo (ATKINS et al., 2008). No caso dos complexos Cu(II)-TSAB e $Cu(II)_2$-TSAB sintetizados tem-se o metal Cu(II) e portanto deve estar ocorrendo a transição do orbital dπ do cátion metálico para um orbital π* do ligante TSAB. As outras bandas observadas apenas nos espectros de absorção dos complexos mono e bicoordenados com máximo em 478 e em 505 nm são atribuídas às transições *d-d* do Cu(II), confirmando sua presença nos sistemas.

Já nos espectros de luminescência, Figura 4, observa-se uma mesma banda de emissão, bem definida e de alta intensidade, com máximo em 482 nm sob excitação em 355 e 375 nm, tanto para o ligante como para os seus complexos metálicos, o que indica que a estrutura vibracional do estado fundamental é diferente daquela do estado excitado (ZHOU et al., 2012). Verifica-se também que há supressão de luminescência no ligante TSAB quando complexado com o Cu(II). No entanto, a diferença entre a intensidade dos espectros de excitação e de emissão do ligante em relação aos complexos metálicos está mais evidenciada no complexo monocoordenado Cu(II)-TSAB (Figura 4 (B) e 4 (C) linha cinza claro). Este comportamento pode ser atribuído ao impedimento de relaxação vibracional da estrutura do ligante quando complexado com apenas um metal cobre. O Cu(II) (d^9) é paramagnético e exerce um efeito de extinção de luminescência dos ligantes após a complexação via processos não radiativos ultrarrápidos. Ao ocorrer a coordenação via dois centros metálicos, o impedimento rotacional é minimizado assim como a supressão dos processos radiativos (CHENG et al., 2013).

Na Figura 5 tem-se a representação estrutural do complexo monocoordenado Cu(II)-TSAB e suas possibilidades rotacionais.

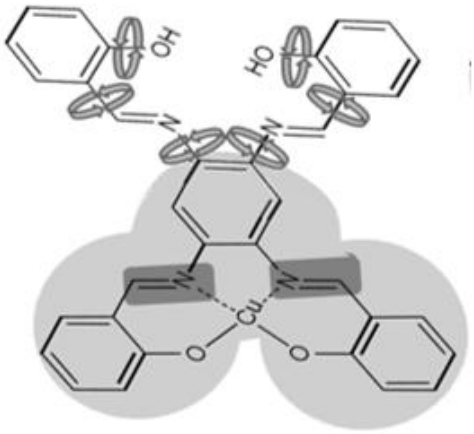


Figura 5. Representação estrutural do complexo monocoordenado Cu(II)-TSAB e as possibilidades de movimentos rotacionais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi relatada a síntese bem sucedida de um ligante Base de *Schiff* do tipo N_2O_2, TSAB, e a caracterização do comportamento óptico deste ligante frente ao cátion metálico Cu(II) através do estudo dos complexos mono e bicoordenados. A verificação de que ao coordenar o ligante TSAB ao Cu(II) há uma diminuição da intensidade relativa de emissão caracterizando supressão da luminescência pode ser considerada um sinal óptico. Desta forma o ligante TSAB é um potencial candidato a atuar como um quimiossensor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelo apoio à pesquisa. Os autores agradecem a SJT.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. et al. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. 5. ed. New York: Oxford, 2010.

BORISOVA, N. E.; RESHETOVA, M. D.; USTYNYUK, Y. A. Metal-free methods in the syntheis of macrocyclic schiff bases. **Chemical Review**, v.107, p.46-79, 2007. http://dx.doi.org/10.1021/Cr0683616

CHENG, J. et al. Synthesis and photophysical properties of colorful salen-type schiff bases. **Journal of Physical Chemistry C**, v.117, p.16552-16563, 2013. http://dx.doi.org/10.1021/Jp403750q

ESPENSON, J. H.; KIRKER, G. W. Some cobalt complexes of binucleating schiff base ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v.40, p.105-110, 1980. http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91988-1

GHOLIVAND, M. B. et al. Characterization of an optical copper sensor based on N,N´-bis(salycilidene)-1,2-phenylenediamine. **Analytica Chimica Acta**, v.538, p.225-231, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.059

KIANFAR, A. H. et al. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni(II) and Cu(II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.77, n.2, p.424-429, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.06.008

MERRELL, P. H.; MAHEU, L. J. Synthesis and characterization of some metal complexes of a novel binucleating ligand (II): 1,2,4,5-tetra(3-isopropylsalicylidene)aminobenzene. **Inorganica Chemica Acta**, v.28, p.47-54, 1978. http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87412-5

O'DONNELL, M. J. The enantioselective synthesis of α-amino acids by phase-transfer catalysis with achiral Schiff base esters. **Accounts of Chemical Research**, v.37, p.506-

517, 2004. http://dx.doi.org/10.1021/Ar0300625

PRODI, L. et al. Luminescent chemosensors for transition metal ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v.205, p.59-83, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00242-3

SINGH, T. S.; PAUL, P. C.; PRAMANIK, H. A. R. Fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for selective detection of Zn^{2+}. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.121, p.520-526, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.002

WANG, L.; YANG, L.; CAO, D. A visual and fluorometric probe for Al(III) and Fe (III) using diketopyrrolopyrrole-based Schiff base. **Sensor and Actuators B: Chemical**. v. 202, 949-958, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.052

XIE, Y. Z. et al. A novel class of Zn(II) Schiff base complexes with aggregation-induced emission enhancement (AIEE) properties: Synthesis, characterization and photophysical /electrochemical properties. **Dyes and Pigments**, v.96, p.467-474, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.09.020

ZHOU, L. et al. Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu2+. **Analytica Chimica Acta**, v.735, p.96-106, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.022

ZIMMERMANN-DIMER, L.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v.21, n.8, p.2134-2146, 2008. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000800038