

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Catálise por complexos metálicos: I – Complexos de Ni(II),
Cu(II) e Pd(II) com bases de Schiff na oxidação de catecóis; II –
Complexos de Ru(II) com ligantes tipo-pinça na desidrogenação
de álcoois”**

Lucas dos Santos Mello*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS,
área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal
* bolsista CNPq

**São Carlos - SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Lucas dos Santos Mello, realizada em 11/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos (UFMG)

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Prof. Dr. Roberto Santana da Silva (USP)

Prof. Dr. Wilmer Jose Villarreal Peña (UFRGS)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico este trabalho a Creuza, Abel, Icaro e Chiara.
Dos quais amor, inspiração e motivação me são diários.

*“In a dark place we find ourselves, and
a little more knowledge lights our way”*

Yoda

Agradecimentos

À minha família, em especial à minha mãe Creuza, ao meu pai Abel e ao meu irmão Icaro;

À minha companheira Chiara, pelo amor e felicidade que compartilhamos;

Ao professor Dr. Edward Ralph Dockal, pelos nove anos de orientação, pautados na amizade, no respeito e nos diversos ensinamentos;

Ao professor Martin Nielsen, PhD, pela coorientação e pela oportunidade ímpar oferecida de contribuição em seu grupo de pesquisa. Também pelos ensinamentos, paciência, amizade e confiança; também à toda a sua equipe;

Ao professor Dr. José Wilmo da Cruz Júnior, pela orientação, colaboração e amizade. Obrigado por me iniciar às ciências;

Às minhas amigas e aos meus amigos de UFSCar ao longo dos 10 anos na instituição, em especial a Gabriela, Fábio, Kaline, Marianas, Tathiane, Mayumi, Adriana, Rafael, Carol, Robert, Abner e Binho;

Às e aos integrantes do LSICC e CCQM ao longo do tempo: Daniel, Ricardo, Juliana, Gustavo, Josias, George, Ludimila, Gabriela, Mauro, Vitor, Belém. Também ao professor Dr. Fillipe;

Aos meus amigos e às minhas amigas de Copenhagen: Luca, Giorgia, Lilja, Dani, Maria, Sakhitha, Jakob, Vanessa, Fabrizio, Michal, Alex, Elisa, Ale, Fabio e Cecilia(s); Além de Mike pela difração de raios X;

Aos meus amigos Thiago e Fernando, que me receberam tão bem em São Carlos e se tornaram irmãos para toda a vida;

À Técnica Luciana Vizotto, pela amizade e inúmeros auxílios ao longo de toda a minha trajetória na UFSCar – você é um exemplo de conduta científica e de honestidade;

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), seu Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela oportunidade de desenvolvimento e formação pessoal, acadêmica e profissional;

Às secretárias do PPGQ, Cris, Lu e Ariane pelo excepcional trabalho que realizam na secretaria e por estarem sempre prontas a ajudar;

À Universidade Técnica da Dinamarca (DTU), seu Departamento de Química e ao seu corpo de funcionários;

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPESP. Em especial para ao CNPq em função da bolsa de doutorado (Processo 141909/2017-0) e à CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche no âmbito do programa PrInt (88887.364521/2019-00);

A todos que direta e/ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concepção, elaboração e confecção da presente tese.

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Palavra/Expressão
AAD	Desidrogenação na ausência de aceptor (Acceptorless alcohol dehydrogenation)
ACN	Acetonitrila
ACN- d_3	Acetonitrila trideuterada
C_6D_6	Benzeno hexadeuterado
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
3,5-DTBC	3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol
3,5-DTBQ	3,5-di- <i>terc</i> -butil- <i>orto</i> -quinona
DAMN	Diaminomaleonitrila
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DTU	Universidade Técnica da Dinamarca (Danmarks Tekniske Universitet)
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest occupied molecular orbital)
IUPAC	União Internacional de Química Pura Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
IV/IR	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
k_{cat}	Constante catalítica
K_M	Constante de Michaelis-Menten
k_{cat}/K_M	Eficiência catalítica
LOCH	Líquido orgânico carregador de hidrogênio (Liquid Organic Hydrogen Carrier)
PNP	Ligante tipo-pinça com doadores P, N e P

Continua...

...Continuação

Abreviatura	Palavra/Expressão
PNS	Ligante tipo-pinça com doadores P, N e S
PrInt	Programa de Institucional de Internacionalização
RMN/NMR	Ressonância Magnética Nuclear
TCIL	Transferência de carga interna do ligante
TCML/MLCT	Transferência de carga metal - ligante
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Frequência de turnover (Turnover frequency)
TON	Número de turnover (Turnover number)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
$v_{máx}$	Velocidade máxima
v_o	Velocidade inicial
Λ_m	Condutividade molar
δ	Deslocamento químico
$\delta_{P \leftrightarrow P}$	Diferença de δ entre os sinais de ^{31}P no RMN
ϵ	Absortividade molar
λ	Condutividade iônica ou Comprimento de onda
ρ	Densidade
σ_m	Constante de substituinte <i>meta</i>
σ_p	Constante de substituinte <i>para</i>
σ_v	Plano vertical de simetria
ν	Estiramento vibracional no infravermelho
$\nu_{máx}$	Número de onda máximo/Frequência máxima

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Condições para execução dos testes catalíticos.....	33
Tabela 4.1. Relação de compostos previamente reportados e de compostos não reportados.	37
Tabela 4.2. Parâmetros de Hammett e eletronegatividade para os substituintes em estudo.	39
Tabela 4.3 - Dados gerais dos ligantes L_nH_2	40
Tabela 4.4. Dados gerais dos complexos CuL_n	42
Tabela 4.5. Dados gerais dos complexos NiL_n	43
Tabela 4.6. Dados gerais dos complexos PdL_n	44
Tabela 4.7. Dados de composição elementar dos compostos, com valores teóricos baseados nas estruturas propostas entre parênteses: Experimental (Teórico).....	45
Tabela 4.8. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos ligantes, em cm^{-1}	47
Tabela 4.9. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de cobre(II), em cm^{-1}	48
Tabela 4.10. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de níquel(II), em cm^{-1}	49
Tabela 4.11. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de paládio(II), em cm^{-1}	50
Tabela 4.12. Condutividade iônica, λ , concentração, c , e condutividade molar, Λ_m , dos complexos em DMSO.....	56
Tabela 4.13. Esquema estrutural genérico numerado e atribuição tentativa dos espectros de RMN de 1H , com ou solvente residual ou TMS como referência (deslocamentos químicos, δ , em ppm e constantes de acoplamento, J , em Hz).	58
Tabela 4.14. Bandas observadas nos espectros eletrônicos (DMSO, 1100-270 nm) em atribuições tentativas em função da região do espectro, com comprimento de onda, λ , em nm e absorvidade molar, ϵ , em $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	61
Tabela 4.15. Dados do cristal e estatística de refinamento para NiL_1 , $NiL_1 \cdot \frac{1}{4}H_2O$ e CuL_9	68
Tabela 4.16. Principais comprimentos de ligação (em Å) para complexos previamente reportados na literatura e para estruturas refinadas neste trabalho.	71
Tabela 4.17. Principais ângulos ($^\circ$) interatômicos envolvendo os centros metálicos para as estruturas $[NiL_1]$, $[NiL_1] \cdot \frac{1}{4}H_2O$ e $[CuL_9]$	71
Tabela 4.18. Parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios de oxidação do 3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol por O_2 catalisada por complexos tipo-salen a $25,0 \pm 0,5$ $^\circ C$, em solução metanólica saturada com O_2	77
Tabela 4.19. Dados de cinéticos da oxidação de 3,5-DTBC dos melhores catalisadores mononucleares de cobre sumarizados por Dey ²² e suas estruturas esquemáticas.	80
Tabela 4.20. Relação de compostos previamente reportados ¹²³ e de compostos não reportados, dentre os propostos no projeto original.....	85
Tabela 4.21. Atribuição dos sinais característicos nos espectros de RMN de 1H e $^{31}P\{-^1H\}$ dos ligantes PNP.....	90
Tabela 4.22. Atribuição dos sinais característicos nos espectros de 1H e $^{31}P\{-^1H\}$ RMN dos ligantes PNS.....	93
Tabela 4.23. Atribuição dos sinais referentes aos ligantes hidrido nos espectros de 1H e os sinais de fósforo nos espectros de $^{31}P\{-^1H\}$ nos complexos Ru-PNP. Colorações indicam os pares de sinais de fósforo que compõem uma mesma unidade isomérica.	94
Tabela 4.24. Atribuição dos sinais referentes aos hidrogênio da imina nos espectros de 1H e os sinais de fósforo nos espectros de $^{31}P\{-^1H\}$ dos complexos Ru-PNS.....	100
Tabela 4.25. Dados do cristal e estatística de refinamento para $[RuCIHL_{15}]$	102

Tabela 4.26. Principais comprimentos de ligação (em Å) envolvendo o centro de rutênio(II) para o complexo [RuClHL ₁₅].	103
Tabela 4.27. Principais ângulos (°) interatômicos envolvendo o centro metálico de rutênio para o complexo [RuClHL ₁₅].	104
Tabela 4.28. Comprimentos de ligação para [RuClHL ₁₅], RuPNP ^{iPr} e RuPN ^{Me} P ^{Ph}	106
Tabela 4.29. Dados relevantes sobre os substratos e padrão interno utilizados nos testes catalíticos para cálculo das conversões.	108
Tabela 4.30. Entradas para desidrogenação catalisada de isopropanol (95 °C).	109
Tabela 4.31. Entradas para desidrogenação catalisada de etanol (95 °C).	112
Tabela 4.32. Possíveis produtos da desidrogenação de etanol e seus sinais de RMN de ¹ H, da literatura. ²³⁵⁻²³⁸	113

Lista de Figuras

Figura 1.1. Os doze princípios da Química Verde, introduzidos por Anastas e Warner. ¹	3
Figura 1.2. Sítio ativo da enzima <i>Catecol Oxidase</i> de <i>Ipomoea batatas</i> no estado <i>met</i>	8
Figura 1.3. Mecanismos da oxidação do catecol por O ₂ catalisada enzima <i>Catecol Oxidase</i> propostos na literatura. ^{22,35,37}	9
Figura 1.4. Estado da arte na desidrogenação homogeneamente catalisada de bioetanol, reportado por Beller e colaboradores. ^{51,61}	12
Figura 1.5. Estado da arte na desidrogenação homogeneamente catalisada de isopropanol, reportado por Nielsen e colaboradores. ⁶²	13
Figura 1.6. Mecanismo sugerido para a desidrogenação de isopropanol homogeneamente catalisada por complexo [RuHL(CO)(PNP ^{iPr})]. ^{51,62}	14
Figura 1.7. Mecanismo mais aceito da reação de formação de uma base de Schiff genérica por condensação. ⁶⁷	15
Figura 1.8. Visão esquemática de um base de Schiff do tipo "salen", sendo que X se refere à diamina e R _n são os possíveis substituintes nos anéis aromáticos. ^{80,81}	16
Figura 1.9. Esquema das possíveis estruturas de ressonância adotadas pelo composto salen, como proposto por Ueno. ^{83,84}	17
Figura 1.10. Estado da arte na oxidação do 3,5-DTBC por complexos binucleares de cobre, acíclico e tipo-Robson, reportados por Banu. ^{97,98}	18
Figura 1.11. Resultados recentes no LSICC na oxidação do 3,5-DTBC por complexos metálicos com ligantes tipo-salen, por Mota-Silva, ^{102,103} Cruz-Júnior ¹⁰⁴ e Bucalon. ¹⁰⁵	19
Figura 1.12. Número de publicações indexadas ao <i>Web of Science</i> em 08/04/2021, às 11h00, ao longo dos anos com as palavras-chave "diaminomaleonitrile", "Schiff base" e "complex".	19
Figura 1.13. Potencial comportamento de ressonância dos compostos em estudo, como sugerido por Wöhrle. ¹¹⁴	21
Figura 1.14. Exemplos de complexos assimétricos com ligantes tipo-pinça usados por Milstein como catalisadores. ¹¹⁸⁻¹²¹	22
Figura 1.15. Esquema da reação de ativação do pré-catalisador [RuLH(PNP ^{iPr})] pela extrusão de H ₂ e propriedades importantes para a quebra de cada ligação (acidez do hidrogênio da amina e hidricidade do ligante hidrido).	22
Figura 3.1. Esquema da reação de formação dos ligantes L _n H ₂	25
Figura 3.2. Esquema da reação de formação dos complexos CuL _n e NiL _n	26
Figura 3.3. Esquema da reação de formação dos complexos PdL _n	27
Figura 3.4. Esquema da reação de formação dos ligantes bases de Schiff PNP, L ₁₀ -L ₁₃	27
Figura 3.5. Esquema da reação de formação dos ligantes amino PNP, L ₁₄ -L ₁₇	28
Figura 3.6. Esquema da reação de formação dos complexos Ru-PNP.	29
Figura 3.7. Esquema da reação de formação dos ligantes bases de Schiff PNS ^{aquil} , L ₁₈ e L ₁₉	29
Figura 3.8. Esquema da reação de formação do ligante base de Schiff PNS ^{aril} , L ₂₀	30
Figura 3.9. Esquema da reação de formação dos complexos Ru-PNS.	30
Figura 3.10. Representação esquemática do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.	35
Figura 4.1. Visão esquemática dos compostos da Parte I desta Tese, bem como os códigos adotados. Os compostos referentes às estruturas esmaecidas em cinza foram propostos, mas não foram obtidos.	38
Figura 4.2. Estrutura genérica proposta para os ligantes L _n H ₂	40
Figura 4.3. Estrutura genérica proposta para os complexos CuL _n	41
Figura 4.4. Estrutura genérica proposta para os complexos NiL _n	42
Figura 4.5. Estrutura genérica proposta para os complexos PdL _n	43
Figura 4.6. Comparação entre os espectros vibracionais de (i) L ₁ H ₂ , (ii) CuL ₁ , (iii) NiL ₁ e (iv) PdL ₁ . ..	46

Figura 4.7. Sobreposição dos espectros vibracionais de L_1H_2 e NiL_1 , de 700 a 300 cm^{-1} , com destaque do surgimento das bandas referentes às ligações M-N e M-O.	54
Figura 4.8. Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) do complexo PdL_7	58
Figura 4.9. Sobreposição dos espectros de RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) de NiL_7 e PdL_7 com TMS como padrão interno, e elucidação da desblindagem do complexo de níquel para o de paládio.	60
Figura 4.10. Espectros de UV-Vis dos ligantes, de 270 a 900 nm, em DMSO.	63
Figura 4.11. Estudos de desconvolução do Ligante L_1H_2 e CuL_1 , ambos realizados a partir dos espectros em DMSO, entre $10000\text{-}37000\text{ cm}^{-1}$ ($1000\text{-}270\text{ nm}$).	64
Figura 4.12. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c\approx 1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot L^{-1}$) de complexos de paládio(II) com substituinte metóxi nos anéis aromáticos nas posições 3 (PdL_3), 4 (PdL_6) e 5 (PdL_9).	65
Figura 4.13. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c\approx 1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot L^{-1}$) de complexos de cobre(II) com substituinte hidroxí (CuL_2), metóxi (CuL_3) e etóxi (CuL_4) na posição 3 dos anéis aromáticos.	65
Figura 4.14. Espectros eletrônicos (270-800 nm, $c\approx 1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot L^{-1}$) de complexos de cobre(II) com substituinte hidroxí (CuL_5), metóxi (CuL_6) e dietilamino (CuL_7) na posição 4 dos anéis aromáticos.	66
Figura 4.15. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c\approx 1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot L^{-1}$) de complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II) com o ligante sem substituintes no anel aromático, $[L_1]^{2-}$	66
Figura 4.16. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo NiL_1	69
Figura 4.17. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo $NiL_1\cdot\frac{1}{4}H_2O$	69
Figura 4.18. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo CuL_9	70
Figura 4.19. Representação ORTEP das formas poligonais observadas ao redor dos centros metálicos nas estruturas cristalinas.	70
Figura 4.20. Comparação das estruturas de NiL_1 reportadas nesta tese a partir de visão ao longo do plano de simetria σ_v	72
Figura 4.21. Evidência de interação entre o complexo e molécula de água que resulta na não-simetria dos grupos ciano.	73
Figura 4.22. Esquema da oxidação catalisada do 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol a 3,5-di- <i>terc</i> -butilquinona por O_2	74
Figura 4.23. Velocidades iniciais em função da concentração de substrato para a oxidação de 3,5-DTBC ($3\cdot 10^{-4}\text{ - }3\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot L^{-1}$, MeOH, $25,0\pm 0,5\text{ }^\circ C$) pelo complexo PdL_1 ($3,03\cdot 10^{-6}\text{ mol}\cdot L^{-1}$), bem como ajuste gráfico com o modelo de Michaelis-Menten.	75
Figura 4.24. Modelos do comportamento catalítico dos catalisadores utilizados pela aplicação do modelo de Michaelis-Menten.	78
Figura 4.25. Esquema simplificado do mecanismo de redução de uma base de Schiff a sua amina correspondente por boroidreto em solvente prótico.	86
Figura 4.26. Exemplo da nomenclatura adotada para as fosfinas na presente discussão, em L_{10} e L_{12}	86
Figura 4.27. Visão esquemática dos compostos da Parte II desta Tese, bem como os códigos adotados.	87
Figura 4.28. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) do ligante L_{10}	89
Figura 4.29. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, $DMSO-d_6$) do ligante L_{18}	92
Figura 4.30. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, $ACN-d_3$) do complexo $[RuCIHL_{17}]$, com aproximação nos sinais referentes ao ligante hidrido.	95
Figura 4.31. Sobreposição dos espectros de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ (162 MHz, C_6D_6) do ligante L_{17} (em vermelho) e do seu complexo $[RuCIHL_{17}]$ (em azul).	96
Figura 4.32. Isômeros de configuração nos clorido hidrido.	97

Figura 4.33. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (162 MHz) do complexo $[\text{RuClHL}_{17}]$ em $\text{ACN-}d_3$ (acima) e benzeno- d_6 (abaixo).....	97
Figura 4.34. Potenciais diastereoisômeros <i>mer</i> e <i>fac</i>	98
Figura 4.35. Exemplo de formação de enantiômeros na presença de dois ligantes axiais diferentes e ligante tipo-pinça não simétrico ligado meridionalmente.	98
Figura 4.36. Potenciais espécies presentes na amostra analisada de $[\text{RuClL}_{13}]$	99
Figura 4.37. Possibilidade de inserção migratória nos complexos com ligantes bases de Schiff e ligantes hidrido e potencial coordenação de ligante auxiliar L'	100
Figura 4.38. Representação da célula unitária do modelo cristalográfico obtido a partir do refinamento dos dados de difração de Raios-X do complexo $[\text{RuClHL}_{15}]$	102
Figura 4.39. Representação da forma poligonal observada ao redor do centro metálico de rutênio. ..	103
Figura 4.40. Enantiômeros observados no empacotamento cristalino do complexo $[\text{RuClHL}_{15}]$	104
Figura 4.42. Representação ORTEP da interação intermolecular entre duas unidades de $[\text{RuClH}(\text{CO})\text{L}_{15}]$ na rede cristalina, com distância $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ e ângulo $\text{Ru-Cl}\cdots\text{H}$	105
Figura 4.41. Complexos Ru-PNP escolhidos para comparação dos dados cristalográficos.	106
Figura 4.43. Reação de desidrogenação do isopropanol em condições AAD.	110
Figura 4.44. Condensação aldólica da acetona em meio básico para formação da enona óxido de mesitila bem como os sinais de RMN do reagente ²³⁵ e do produto. ²³⁸	112
Figura 4.45. Racionalização de possíveis rotas da desidrogenação de etanol em condições AAD em meio básico.	113

Resumo

CATÁLISE POR COMPLEXOS METÁLICOS: I – COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Pd(II) COM BASES DE SCHIFF MA OXIDAÇÃO DE CATECÓIS; II – COMPLEXOS DE Ru(II) COM LIGANTES TIPO-PINÇA NA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS. A química verde é uma ferramenta científica indispensável para um desenvolvimento sustentável e a catálise é um dos princípios pelos quais gastos energéticos e produção de produtos químicos perigosos podem ser minimizados. Nesse contexto, a catálise biomimética é um campo de estudo que se vale da versatilidade de síntese de complexos metálicos bem definidos inspirados em catalisadores naturais de alta eficiência, as enzimas. No desenho de catalisadores de alta eficiência para reações de oxidação de substratos orgânicos, complexos metálicos com ligantes do tipo-salen são conhecidos modelos miméticos para metaloenzimas e sua fácil síntese, disponibilidade e versatilidade das propriedades estéreo-eletrônicas os fazem possibilidades atrativas. Por outro lado, na procura por fontes energéticas renováveis e de menor impacto ambiental, complexos de rutênio com ligantes tipo-pinça tem se mostrado alternativas promissoras em reações de hidrogenação e desidrogenação. O uso de hidrogênio como fonte de energia é atrativo em função de sua alta densidade energética e baixa geração de resíduos, mas o transporte de H₂ é perigoso, sendo uma alternativa o uso de álcoois como carregadores de H₂ com desidrogenação *in loco*. A presente tese é dividida em duas partes nas quais dois tópicos em catálise foram estudados. Na primeira parte, foram sintetizados complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II) com nove bases de Schiff do tipo-salen derivadas da diaminomaleonitrila e salicilaldeído ou salicilaldeído substituído. Os compostos foram caracterizados por métodos físicos de análise no estado sólido, como espectroscopia vibracional no Infravermelho, análise elementar e difração de Raios-X, e em solução, por condutividade iônica molar, ressonância magnética nuclear de ¹H e espectroscopia eletrônica no UV-Vis. As propriedades dos complexos foram estudadas em função dos substituintes no nos anéis aromáticos e dos centros metálicos. Tais complexos foram testados como catalisadores na oxidação do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol por O₂ em condições brandas, caracterizando uma aplicação biomimética funcional da enzima *Catecol Oxidase*. Na segunda parte, foram obtidos complexos organometálicos de rutênio(II) com ligantes PNP e PNS tipo-pinça derivados do 2-(difenilfosfano)benzaldeído. Os complexos foram caracterizados por Ressonância Magnética nuclear de ¹H e ³¹P e cristalografia por difração de raios X. Tais complexos foram testados como catalisadores em reações de desidrogenação de álcoois (etanol e isopropanol) em uma perspectiva AAD.

Abstract

METAL COMPLEX CATALYSIS: I – Ni(II), Cu(II) AND Pd(II) COMPLEXES WITH SCHIFF BASES IN CATECHOL OXIDATION; II – Ru(II) COMPLEXES WITH PINCER-TYPE LIGANDS IN ALCOHOL DEHYDROGENATION REACTIONS. Green Chemistry is an indispensable scientific tool for sustainable development, catalysis is one of its twelve principles through which energy waste and hazardous chemicals production can be minimized. In this sense, biomimetic catalysis is a field that takes advantage of the versatility of well-defined metal complexes inspired by natural highly efficient catalysts, such as enzymes. In the design of efficient catalysts for the oxidation of organic substrates, salen-type complexes are known as mimetic models for several metalloenzymes. Their ease of synthesis, availability and versatility of stereo-electronic properties make them suitable attractive choices. On the other hand, in the search of new and more environmentally friendly sustainable energy sources, ruthenium-pincer complexes have shown promising results as catalysts in (de)hydrogenation reactions. The use of hydrogen as energy source is attractive due to its high energy density and low waste production. Nonetheless, transporting H₂ is dangerous and the use of alcohols as H₂ carriers with *in loco* hydrogen release is a highly desirable alternative. This thesis is divided in two parts in which two different catalytic processes had been studied.

In the first part, there were synthesized copper(II), nickel(II) and palladium(II) salen-type complexes with ligand derived from diaminomaleonitrile and salicylaldehydes. Those complexes were characterized by physical methods in the solid state, as elemental analysis, vibrational infrared spectroscopy (IR), and single crystal X-Rays diffraction, and in solution, by molar conductivity, nuclear magnetic resonance (NMR) and electronic spectroscopy (UV-Vis). Properties were compared in terms of substituents in the aromatic rings and metal center. Moreover, the synthesized complexes were tested as catalysts in the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol by O₂, in a functional biomimetic application of *Catechol Oxidase* enzyme.

In the second part, ruthenium(II)-pincer complex with PNP and PNS ligands derived from 2-(diphenylphosphane)benzaldehyde were synthesized and characterized by ¹H and ³¹P NMR and single crystal X-Rays diffraction crystallography. Furthermore, those complexes were tested as catalysts in the dehydrogenation of alcohols (ethanol and isopropanol) in an AAD perspective.

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 - Química verde e catálise	2
1.2 - Catálise biomimética	4
1.3 - Oxidação de substratos orgânicos	5
1.4 - Catecóis, a enzima <i>Catecol Oxidase</i> e seus compostos miméticos	7
1.5 - Diidrogênio como fonte de energia, líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio e desidrogenação na ausência de aceptor	10
1.6 - Bases de Schiff, bases de Schiff do tipo-salen e seus complexos metálicos	14
1.7 - Ligantes tipo-pinça e seus complexos organometálicos	21
2 - Objetivos	23
2.1 - Objetivos gerais: Parte I	23
2.2 - Objetivos específicos: Parte I	23
2.3 - Objetivos específicos: Parte II	24
3 - Experimental	25
3.1 - Sínteses	25
3.1.1 - Metodologias sintéticas – Parte I	25
3.1.1.1 - Ligantes bases de Schiff ONNO (L ₁ -L ₉)	25
3.1.1.2 - Complexos de cobre(II) e níquel(II) (CuL _n e NiL _n)	25
3.1.1.3 - Complexos de paládio	26
3.1.2 - Metodologias sintéticas – Parte II	27
3.1.2.1 - Ligantes bases de Schiff PNP (L ₁₀ -L ₁₃)	27
3.1.2.2 - Ligantes amino PNP (L ₁₄ -L ₁₇)	28
3.1.2.3 - Complexos Ru-PNP ([RuClHL ₁₀₋₁₇] ou [RuH ₂ L ₁₀₋₁₇])	28
3.1.2.4 - Ligantes bases de Schiff PNS ^{alquil} (L ₁₈ e L ₁₉)	29
3.1.2.5 - Ligante base de Schiff PNS ^{anil} (L ₂₀)	29
3.1.2.6 - Complexos Ru-PNS ([RuCl ₂ L ₁₈₋₂₀])	30
3.2 - Caracterizações e aplicações	31
3.2.1 - Caracterizações e aplicações - Parte I	31
3.2.1.1 - Análise elementar	31
3.2.1.2 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho	31
3.2.1.3 - Medidas de condutividade iônica molar	31
3.2.1.4 - Ressonância magnética nuclear	32
3.2.1.5 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível	32
3.2.1.6 - Difração de Raios-X de monocristal	32
3.2.1.7 - Ensaios cinéticos	33
3.2.2 - Caracterizações e aplicações - Parte II	34
3.2.2.1 - Ressonância magnética nuclear	34
3.2.2.2 - Difração de Raios-X de monocristal	34
3.2.2.3 - Ensaios catalíticos	35

4 - Resultados e discussão.....	37
4.1 - Parte I - Complexos de Ni(II), Cu(II) e Pd(II) com bases de Schiff na oxidação de catecóis	37
4.1.1 - Dados gerais	40
4.1.1.1 - Dados gerais dos ligantes bases de Schiff.....	40
4.1.1.2 - Dados dos complexos de cobre(II)	41
4.1.1.3 - Dados dos complexos de níquel(II)	42
4.1.1.4 - Dados dos complexos de paládio(II).....	43
4.1.2 - Análise elementar.....	44
4.1.3 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho	45
4.1.4 - Medidas de condutividade iônica molar.....	55
4.1.5 - Ressonância magnética nuclear	57
4.1.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível.....	60
4.1.7 - Difração de Raios-X de monocristal.....	67
4.1.8 - Estudos cinéticos.....	74
4.1.9 - Considerações finais – Parte I	82
4.2 - Parte II - Complexos de Ru(II) com ligantes tipo-pinça na desidrogenação de álcoois	85
4.2.1 - Dados gerais	85
4.2.2 - Ressonância magnética nuclear	88
4.2.2.1 - Acompanhamento reacional por RMN de ^1H e ^{31}P	88
4.2.2.2 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Ligantes PNP.....	88
4.2.2.3 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Ligantes PNS.....	92
4.2.2.4 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Complexos PNP.....	93
4.2.2.5 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Complexos PNS.....	100
4.2.3 - Difração de Raios-X de monocristal.....	101
4.2.4 - Testes catalíticos	107
4.2.5 - Considerações finais – Parte II	115
5 - Considerações finais	117
5.1 - Conclusões.....	117
5.1.1 - Parte I	117
5.1.2 - Parte II.....	119
6 - Referências bibliográficas	121
Apêndices	140

1 - Introdução

A presente tese descreve dois projetos realizados ao longo do doutorado do autor que compartilham o uso de complexos de metais de transição em aplicações catalíticas homogêneas.

O primeiro projeto trata da síntese e caracterização de complexos de níquel(II), cobre(II) e paládio(II) com ligantes bases de Schiff do tipo salen e testes dos complexos como catalisadores na atividade biomimética funcional da enzima Catecol Oxidase. Os ligantes utilizados foram derivados da diaminomaleonitrila (DAMN) e salicilaldeído ou salicilaldeído substituído. Os testes catalíticos foram conduzidos frente ao substrato padrão 3,5-di-*tert*-butilcatecol, em metanol saturado com O₂. De modo geral, intentou-se realizar contribuição para a área da catálise biomimética com base na atividade catecolase da enzima modelo de interesse. Sendo assim, a demanda de catalisadores para reações de oxidação foi endereçada pelo uso de complexos metal-salen com potencial ativação do dioxigênio por meio de coordenação ao centro metálico.

O segundo projeto concerne a síntese de ligantes tipo-pinça PNP e PNS derivados do 2-(difenilfosfano)benzaldeído e fosfanoalquilamina, tioeteralquilamina ou tioeterfenilamina. Tais ligantes foram utilizados na síntese de complexos de Ru(II), os quais foram testados como catalisadores para a desidrogenação de isopropanol ou etanol em uma perspectiva AAD. Nesse contexto, com a motivação da transposição da matriz energética de fontes fósseis para alternativas sustentáveis e renováveis, sugere-se que a extrusão de diidrogênio de álcoois pode ser uma maneira de viabilizar o transporte deste gás de forma segura e eficiente. Assim, a parte II desta tese endereça a necessidade de desenvolvimento de catalisadores adequados para reações de desidrogenação com o uso de líquidos orgânicos carregadores de hidrogênio, numa perspectiva da economia baseada no hidrogênio (Hydrogen Economy).

Dessa maneira, ao longo da introdução será apresentada revisão bibliográfica de temas relevantes para a fundamentar as hipóteses, discussões e conclusões da presente tese.

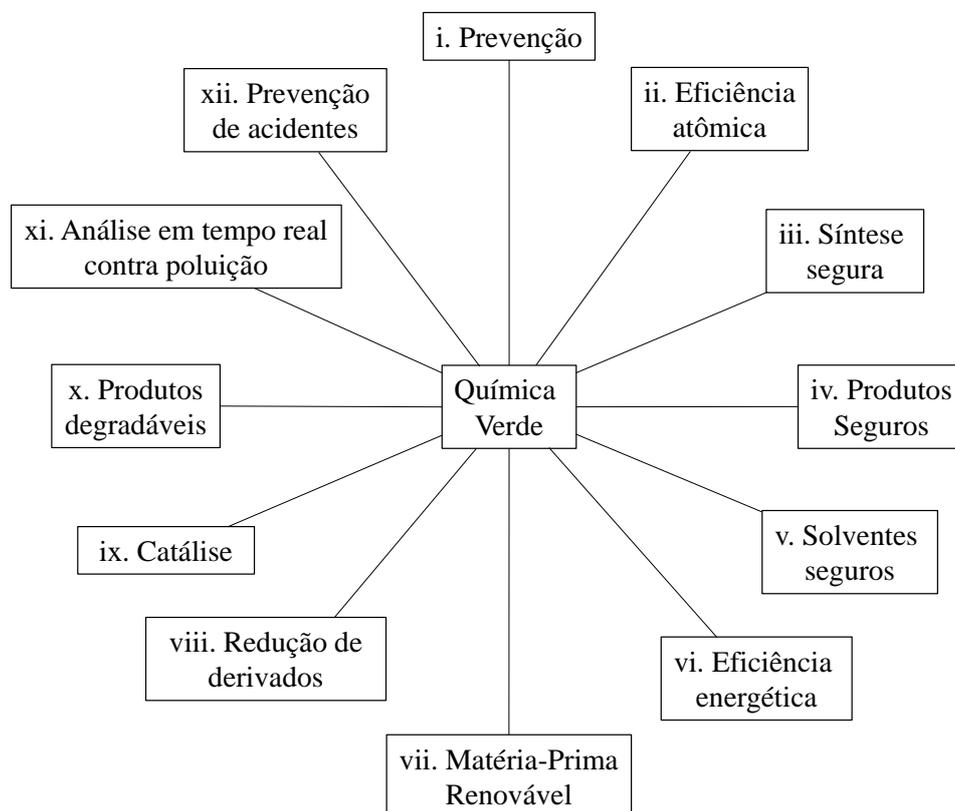
1.1 - Química verde e catálise

O avanço científico e tecnológico viabilizou à humanidade a criação e manipulação de moléculas, materiais e processos de manufatura de modo a permitir diversos avanços econômicos e sociais.¹ Neste panorama, diversos fundamentos teóricos da química e reatividade química foram estabelecidos.² O crescimento da oferta de alimentos e descoberta de fármacos são exemplos das conquistas associadas a esse contexto.³ Em contrapartida, os efeitos adversos do uso irrestrito de recursos não-renováveis e do uso e geração de materiais de toxicidade agregada paulatinamente se tornaram mais explícitos.³⁻⁵ Problemas ambientais sérios, como depleção da camada de ozônio,⁶ extinção de espécies, deterioração da qualidade de água, ar e solo, intensificação do efeito estufa e mudanças climáticas⁷ estão dentre as consequências do avanço científico e tecnológico em uma lógica capitalista, voltada para ganhos econômicos em despeito da preservação ambiental.^{4,8} O conhecimento químico e as inovações inerentes a ele são fundamentais para o desenvolvimento sustentável, no entanto, se os meios pelos quais se obtêm tais inovações forem fundamentalmente não-sustentáveis, alcançar o desenvolvimento sustentável torna-se essencialmente paradoxal.⁹

Tendo em vista, portanto, que a maioria dos processos que envolvem o uso de produtos químicos tem um inerente potencial de causar impactos ambientais negativos, existe uma necessidade crucial de eliminação ou minimização dos riscos.¹⁰ Para um futuro sustentável, é importante que se realize efetiva intersecção entre ciência e tecnologia com campos sociais, político, culturais, morais, éticos e ambientais.⁹ A química verde e a química sustentável compõem ferramentas que fornecem os aspectos científicos desta construção, de modo a alcançar objetivos humanitários e ambientais, rumo a um desenvolvimento sustentável.⁹ O desenvolvimento sustentável é pautado no desenvolvimento que seja adequado no presente sem potencial comprometimento das necessidades das futuras gerações.⁴

Considerando esse contexto, no início da década de 1990 o termo Química Verde foi cunhado e seus doze princípios (Figura 1.1) foram descritos por Paul Anastas e John Werner em 1998.¹ Isso não significa que a não havia preocupações com química sustentável antes disso, apenas que a nomenclatura e objetivos não eram tão bem traçados.¹¹ O termo foi cunhado de modo a “[...] promover a inovação em tecnologias químicas que reduzem ou eliminem o uso ou geração de substâncias perigosas no desenho, produção e uso de produtos químicos [...]”.¹² Existem diversas definições para química verde, mas de modo geral, postula-se que para a manufatura e aplicação de produtos químicos deve ser utilizada matéria-prima não processada

potencialmente renovável, que se elimine a geração de resíduos e que seja evitado uso de materiais tóxicos/perigosos.¹¹ Em sua essência, essa área de estudo surgiu da motivação em evitar a poluição ao invés de gerir e tratar resíduos.⁵



Fonte: adaptado de Delolo, 2018.¹³

Figura 1.1. Os doze princípios da Química Verde, introduzidos por Anastas e Warner.¹

O 9º princípio da Química verde é a catálise. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada), catalisador “é uma substância que aumenta a taxa de reação sem modificar a variação da energia de Gibbs padrão (ΔG°), ou seja, a catálise é um fenômeno puramente cinético, onde o catalisador não é consumido durante a reação”.¹⁴

Em função do uso de reagentes inorgânicos estequiométricos, os resíduos gerados na manufatura de compostos orgânicos, classicamente, são constituídos primariamente por sais inorgânicos. Nesse contexto, a catálise entra como uma alternativa sustentável. De modo geral, um grande desafio da aplicação de catálise em química fina é o planejamento e desenvolvimento de catalisadores e processos capazes de utilizar compostos como H_2 , O_2 , H_2O_2 , CO , CO_2 e NH_3 como fontes de H, C, O e N. Essa abordagem permitiria o uso de

compostos simples e potencialmente abundantes, caracterizando transformações com grandes eficiência e economia atômica.¹¹ Catalisadores possuem, portanto, um importante papel na indústria química e exercem um papel essencial no aumento da sustentabilidade de processos químicos.¹⁵

Nessa perspectiva, a catálise homogênea é uma área de especial interesse para a química orgânica sintética. Há mais de duas décadas têm-se observado grandes incentivos para o desenvolvimento de processos ambientalmente amigáveis e econômicos, e planejamento e obtenção de catalisadores mais eficientes e mais seletivos.¹⁶ De modo geral, os processos mais avançados de catálise homogênea encontrados na indústria envolvem o uso de compostos de coordenação e, comumente, compostos organometálicos. A coordenação de ligantes como hidrido, carbonil e alcenos a centros metálicos viabilizam a ativação de reagentes e substratos de modo a expandir o leque de aplicações em síntese orgânica e desenvolvimento de novos materiais. As transformações químicas mais relevantes em sítios catalíticos são aquelas que envolvem ligantes localizados na esfera de coordenação de um mesmo centro metálico, sendo que a presença de insaturação coordenativa em um catalisador é comumente crucial para ocorrência da reação catalisada. Nesse sentido, a presença sítios de coordenação vacantes ou de ligantes lábeis viabilizam a coordenação de substratos e reagentes para processamento da reação, por intermédio do centro metálico.¹⁷

1.2 - Catálise biomimética

Química biomimética é uma área da química que se inspira em princípios químicos observados na natureza e o termo foi cunhado em 1972 por Ronald Breslow.¹⁸ A critério, é um reflexo do esforço humano de criar novas invenções com base no que é realizado pela natureza.¹⁹

Mais especificamente, na catálise biomimética, entende-se que o planejamento e desenvolvimento de catalisadores sintéticos com inspiração em enzimas seja um passo natural,¹⁶ já que enzimas estão entre os mais sofisticados materiais no que se refere à catálise, uma vez que apresentam grande afinidade enzima-substrato, aumento substancial da velocidade de reações e conseqüente grande eficiência.^{20,21} A relevância do uso de catalisadores biomiméticos também advém do fato de que, apesar da alta atividade das enzimas na catálise, esses materiais possuem alto custo, funcionam em condições reacionais bem específicas e são

facilmente desnaturadas, minimizando seus potenciais usos industriais e laboratoriais.²⁰ A motivação para mimetização de enzimas advém, portanto, da potencialidade de obter informações mecanísticas do funcionamento da enzima, determinar o papel do centro metálico específico no sítio ativo e o desenvolvimento de catalisadores melhores inspirados na natureza.²²

Dentre os sub-ramos intrínsecos da catálise biomimética, destacam-se: (i) mecanismos de catálises por sítios ativos de enzimas e coenzimas por catálise ácido-base simples; (ii) ativação de pequenas moléculas ou facilitação de transporte de elétrons por complexos metálicos sintéticos; (iii) ligação específica de substrato por reconhecimento molecular; (iv) modificação química de enzimas para variação de atividade; (v) polímeros sintéticos com sítios ativos especialmente desenhados.²¹

Mais especificamente, diversas metaloenzimas são capazes de promover a ativação de dioxigênio e promover oxidações catalisadas de substratos orgânicos com excelente régio-, quimio- e estereosseletividade, em condições brandas, embora bem específicas. Dessa forma, a compreensão das relações entre estrutura e atividade de tais metaloenzimas pode ser acessada e explorada de modo a viabilizar transformações sintéticas análogas, com potenciais altas seletividades e eficiências, caracterizando processos alinhados com os princípios da química verde.²³ Em adição ao supracitado, o uso de catalisadores biomiméticos pode ainda viabilizar a expansão do escopo de substratos, aumento da escala reacional e refinamento de seletividade e/ou especificidade dos sistemas catalíticos, quando em comparação com (metalo)enzimas.²³

1.3 - Oxidação de substratos orgânicos

Reações de oxidação são transformações de ímpar importância em síntese orgânica.²⁴ Isso se dá porque são formas de introdução e variação de grupos funcionais em substratos orgânicos variados,²² tendo grande relevância para agregar valor a compostos como fármacos e outros produtos da química fina.²² Nesse sentido, há uma demanda corrente pelo desenvolvimento de métodos mais seletivos e eficientes para esse tipo de transformação.²⁵

A oxidação de substratos orgânicos é classicamente realizada pelo uso de oxidantes inorgânicos estequiométricos, como permanganato e dicromato,²⁶ que possuem baixa quimiosseletividade e geram subprodutos tóxicos, contribuindo para a poluição ambiental.²²

Há uma crescente demanda pelo uso de agentes oxidantes como dioxigênio e peróxido de hidrogênio, sendo que ambos se enquadram nos requisitos da química verde, já que são ambientalmente amigáveis e possuem alta eficiência por unidade de massa.²⁵ Dessa forma, pode-se dizer que, por motivações econômicas e ambientais, a oxidação de substratos na indústria ocorre primordialmente pelo uso de dioxigênio como oxidante primário.²² Ainda, em termos de química verde e sustentável, dioxigênio é um oxidante ideal em função da sua abundância, baixo custo e disponibilidade diretamente da extração do ar atmosférico.²²

A ativação de dioxigênio por complexos metálicos para o seu uso com mínima geração de resíduo é uma proposta ambientalmente amigável e é comumente inspirada pela possibilidade da ativação de O₂ por metaloenzimas com centros metálicos com elétrons *d* desemparelhados, como ferro, cobre e manganês.²⁷ Nesse contexto, um grande desafio do uso de dioxigênio como oxidante é o controle da reação, já que é comum haver baixa seletividade e oxidação excessiva de substratos.²²

A ativação do oxigênio é necessária em função de sua natureza inerte. Isso é, a molécula de dioxigênio possui estado fundamental tripleto, ao passo que a matéria orgânica de modo geral se apresenta no estado singlete.²⁵ Essa transformação, portanto, é proibida por spin, caracterizando uma barreira cinética. No entanto, a ativação do substrato orgânico pela geração de radical ou a ativação do oxigênio ao seu estado singlete, podem viabilizar que essas transformações sejam então permitidas por spin.²⁸ Sabe-se que a sobreposição orbitalar entre um complexo metálico e o dioxigênio pode realizar a ativação do oxidante por transferência de elétrons,²² o que se dá por que o dioxigênio coordenado está, na maioria dos casos, parcialmente reduzido.²⁸ O processo de oxidação catalisada pode ocorrer, ainda, pela oxidação do substrato ao produto desejado pela redução do(s) centro(s) metálico(s) do complexo catalisador, que por sua vez, pode ser reoxidado por um agente oxidante estequiométrico, idealmente o dioxigênio.²⁵ Esse último mecanismo proposto é fortemente inspirado em sistemas biológicos, em que metaloenzimas de cobre atuam após coordenação do dioxigênio ao centro metálico de cobre(I).^{29,30}

Diversas funções metabólicas conhecidas, como hidroxilação de metano em metanotrofos, dessaturação de ácidos graxos em plantas, reparo de material genético, biossíntese de antibióticos derivados de β -lactamas e a detecção de hipóxia em células de mamíferos para induzir a geração de vasos sanguíneos, são dependentes da oxidação controlada de matéria orgânica por dioxigênio com mediação de íons metálicos.³¹ Isso se dá por que, como forma de adaptação da vida à um ambiente aeróbio, a natureza evolutivamente desenvolveu um

gama de mecanismos de oxidação metabólica por metaloproteínas, inclusive com O₂,²² e um sistema de proteção contra espécies reativas de oxigênio.²⁷

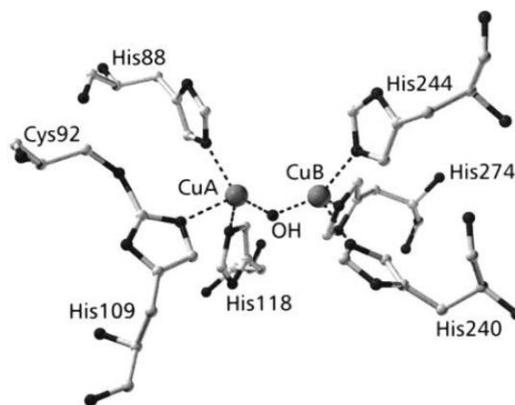
1.4 - Catecóis, a enzima *Catecol Oxidase* e seus compostos miméticos

Proteínas com centro de cobre que se ligam e/ou ativam o dioxigênio são conhecidas por exercer diversas funções biológicas críticas nos organismos vivos.³⁰ Tais funções incluem o transporte de O₂, oxidação de compostos aromáticos, biogênese de neurotransmissores e hormônios peptídicos, geração de peróxido de hidrogênio, entre outras.^{30,32}

O mecanismo pelo qual essas enzimas tipicamente interagem com o dioxigênio se dá pela reação pelo centro de Cu(I), de forma a gerar um aduto que é uma espécie intermediária, que subsequentemente reage com o substrato. No entanto, a variabilidade de sítios ativos faz com que haja uma vasta gama de mecanismos possíveis.³⁰ A possibilidade de interconversão entre sítios de cobre(I) e cobre(II) garante diferentes labilidades e afinidades, o que viabiliza o controle das espécies formadas e seus aspectos cinéticos e termodinâmicos.²⁹ Em adição, há indícios de que alterações mínimas nos ligantes coordenados ao centro metálico afetam drasticamente as reações de oxidação catalisadas pelos sítios ativos enzimáticos.²⁹

Metaloproteínas dinucleares de cobre do tipo 3 possuem três membros descritos na literatura: *Hemocianina*, *Tirosinase* e *Catecol Oxidase*. As hemocianinas são proteínas responsáveis pelo transporte e armazenamento de O₂ em artrópodes e moluscos. As tirosinases de fungos e vertebrados são enzimas com duas funções: (i) cresolase, que converte monofenóis em *orto*-catecóis (*orto*-difenois); e (ii) catecolase, que converte *orto*-catecóis em *orto*-quinonas.³³ Por sua vez, as *Catecol Oxidases* são enzimas que exercem a função catecolase.³⁴

Já foram resolvidas estruturas cristalinas de *Catecol Oxidases* de *Ipomoea batatas* (batata doce)³⁵ e de *Aspergillus oryzae*, um fungo ascomiceto.³⁴ A *Catecol Oxidase* de batata doce foi cristalizada no estado *met*, em que há um ligante hidroxilo em ponte entre os centros de cobre(II) e cada centro está coordenado a três histidinas, em uma geometria bipirâmide trigonal distorcida.^{22,35} A distância entre os sítios de cobre observada foi de 2,83 Å.³² A Figura 1.2 ilustra o sítio ativo da enzima no estado *met*.

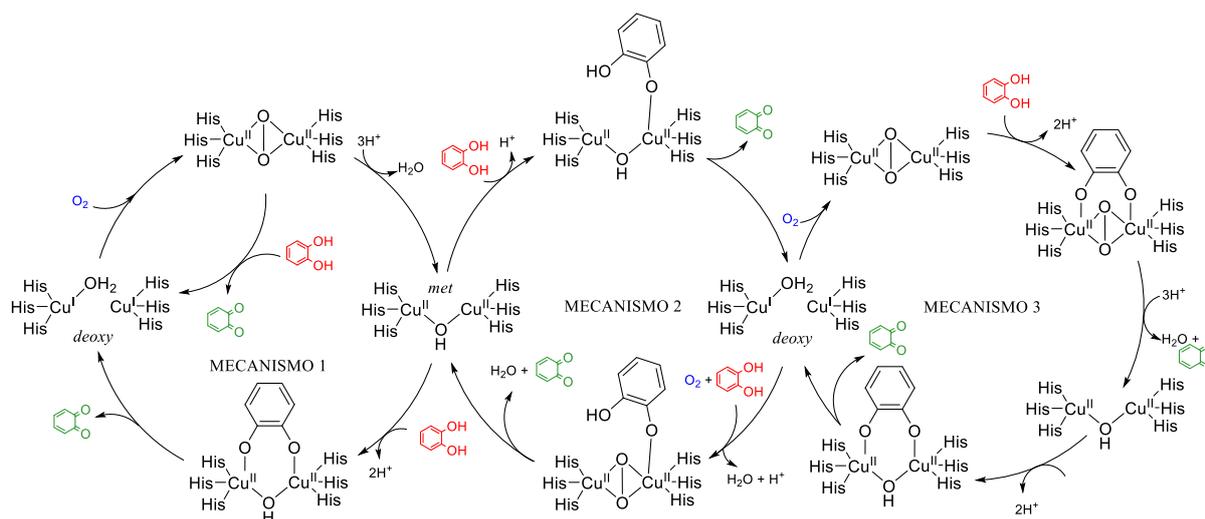


Fonte: extraído de Reedijk, *et al.*³⁶

Figura 1.2. Sítio ativo da enzima *Catecol Oxidase* de *Ipomoea batatas* no estado *met*.

Essa mesma enzima também foi cristalizada no estado *deoxy*, em que os centros de cobre estão reduzidos (Cu(I)), com distância de 4,4 Å, no entanto, sem ligantes em ponte e com uma molécula de água coordenada a um dos centros.³²

Diversos potenciais mecanismos de ação da *Catecol Oxidase* e seus miméticos foram propostos e Dey e colaboradores²² os sumarizaram em um esquema como o representado na Figura 1.3. Os mecanismos compartilham os estados *deoxy* e *met*, com cobre(I) e cobre(II), respectivamente. Esses mecanismos são propostos, sobretudo, com base em catalisadores biomiméticos inspirados na enzima.³² No primeiro mecanismo observamos a redução do catecol após coordenação de ambos os oxigênios fenólicos aos centros de cobre do estado *met* da enzima. No segundo mecanismo, sugere-se a coordenação de apenas um oxigênio fenólico e com formação de duas quinonas por ciclo, sendo que uma oxidação se dá tanto pela redução direta de ambos os centros de cobre e pela molécula de oxigênio ativada em ponte entre ambos os cobres. O terceiro mecanismo, por sua vez, também conta com as duas formas de oxidação, no entanto com a coordenação de ambos os oxigênios fenólicos aos centros de cobre.²² Dentre os mecanismos, sabe-se que a enzima e diversos miméticos atuam pelos mecanismos 2 e 3, ao passo que diversos outros miméticos atuam pelo mecanismo 1.²²



Fonte: adaptado de Dey, 2016.²²

Figura 1.3. Mecanismos da oxidação do catecol por O₂ catalisada enzima *Catecol Oxidase* propostos na literatura.^{22,35,37}

Esse grupo de enzimas é de grande interesse na área da química biomimética uma vez que permitem um melhor entendimento da função biológica dos sítios ativos (biomimética mecanística) e do potencial desenvolvimento de catalisadores para oxidação de substratos (biomimética funcional).³² Entretanto, embora os modelos da enzima auxiliem na compreensão do sistema enzimático, os modelos miméticos possuem atividade (k_{cat} – constante catalítica) baixa quando comparados com a enzima. Nesse sentido, correlações entre estrutura e atividade têm fornecido informações para o desenvolvimento de novos modelos estruturais e funcionais da enzima, de modo a se obter catalisadores mais ativos com potencial para aplicação industrial.²² Sendo assim, os fatores que são comumente estudados na elaboração de modelos miméticos da *Catecol Oxidase* são: (i) distância metal-metal em complexos bimetalícos; (ii) propriedades eletroquímicas dos complexos; (iii) influência da estrutura do ligante e de ligantes auxiliares.²² Estudos indicam que mudanças sutis nas propriedades eletrônicas sugerem um sinergismo entre metal e ligante que afetam fortemente a afinidade pelo substrato, ao passo que o centro metálico é fator que mais afeta a afinidade por dioxigênio.²²

1.5 - Diidrogênio como fonte de energia, líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio e desidrogenação na ausência de acceptor.

O uso de combustíveis à base de petróleo é um problema ambiental bem estabelecido e cerca de 98% das emissões de carbono são provenientes da combustão de combustíveis fósseis,³⁸ sendo que 80% do consumo de energia global é baseado no uso desse tipo de fonte.^{39,40} Nesse contexto, em uma perspectiva de química verde e sustentável, é urgente que se discuta a mudança da matriz energética baseada no uso de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis,^{40,41} o que exige o desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento,⁴² produção, transporte e uso de energia de modo a minimizar impactos ao ambiente e à saúde humana.⁴³

Energia renovável é definida como um recurso que é naturalmente e rapidamente recomposto em uma escala humana de tempo, sendo sugerida como a alternativa mais promissora para as fontes energéticas fósseis.⁴⁴ Fontes de energia renovável tem a potencialidade de fornecer energia com nula ou quase nula emissão de gases poluentes ou intensificadores do efeito estufa.⁸ Combustíveis renováveis incluem biocombustíveis, como biodiesel, biomassa e etanol, sendo que essas são alternativas interessantes por que podem ser obtidas a partir de fontes vegetais.³⁸

Por outro lado, o diidrogênio (H_2) é uma potencial fonte alternativa de energia e pode complementar a conversão paulatina para matrizes energéticas econômicas e sustentáveis.^{41,45} O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e está expressivamente presente nos mais variados compostos químicos, como água e matéria orgânica, o que corrobora com a hipótese deste ser uma recurso renovável.^{43,46} O Diidrogênio possui uma elevada razão energia/massa (120.7 kJ/g)⁴⁷ e quando oxidado em um motor de combustão interna há reduzida exaustão e o único subproduto esperado é a água.⁴³ Esta é uma alternativa atrativa por que pode ser utilizada em processos de geração de energia de alto rendimento, incluindo células combustíveis. Este gás pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis, tais como hidrelétrica, eólica, solar, biomassa e geotérmica (sobretudo pela eletrólise da água *in loco* fomentada por essas fontes),⁴⁸ sendo possível sugerir, inclusive, que essa é uma fonte inesgotável, a depender da forma de produção.⁴⁶ No entanto, o diidrogênio atualmente é sobretudo produzido pela reforma do gás natural.⁴⁹ Dessa maneira, para o uso de diidrogênio como um combustível eficiente, sustentável e ambientalmente amigável é necessário investir e desenvolver meios de produção, armazenamento, transporte e uso.⁴³

Álcoois como metanol e etanol são exemplos de Líquidos Orgânicos Carregadores de Hidrogênio (LOHC – *Liquid Organic Hydrogen Carriers*)⁵⁰ e a extração de H₂ de álcoois pela formação de compostos carbonílicos é conhecida como Desidrogenação de Álcool na Ausência de Aceptores (AAD – *Acceptorless Alcohol Dehydrogenation*).⁵¹ Os gastos agregados ao uso de álcoois para transportar hidrogênio são mais que compensados pela eficiência energética média de 65% das células combustíveis à H₂, em comparação aos 25% médios de motores de combustão interna.⁴⁸

Nessa perspectiva, o metanol é um potencial carregador de hidrogênio por que possui 12,6% em massa de hidrogênio, está na fase líquida e sua desidrogenação, idealmente, forma apenas H₂ e CO₂ quando da reforma na presença de água.⁵² Ainda, a ausência de ligação C-C (tipicamente forte) facilita a reforma em baixas temperaturas (200-300°C), comparados com outros combustíveis comuns, como etanol (400°C), ou até o monocarbônico metano (500°C).⁵³

Tipicamente, a produção industrial de metanol é baseada no uso de fontes fósseis para obtenção do gás de síntese (mistura de H₂, CO e, eventualmente, CO₂) como intermediário e subsequente conversão para metanol em condições cíclicas.⁵⁴ Também é possível obter metanol a partir da reação catalisada entre CO₂ e H₂, o que permite a conversão de CO₂ em potenciais combustíveis ou blocos de construção químicos.⁵⁵ Nessa perspectiva, não há produção adicional de CO₂ antropogênico na reforma do metanol e há a possibilidade transposição da matriz fóssil para alternativas renováveis.⁵⁶

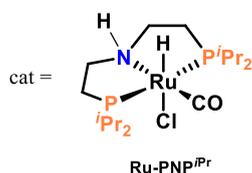
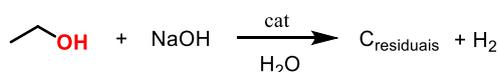
As reformas de compostos orgânicos a vapor e seca são, respectivamente, duas das mais efetivas rotas de produção de diidrogênio.⁵⁷ Por exemplo, a reforma de álcoois é uma alternativa plausível para a produção *in situ* de diidrogênio que facilita o armazenamento e o transporte.⁵³ Por outro lado, o diidrogênio pode ser obtido a partir de eletrólise da água com o uso de fontes renováveis de energia,⁵⁴ sendo que o processo e obtenção de hidrogênio a partir de fontes renováveis e posterior armazenamento e transporte na forma de metanol é conhecido como “economia de metanol” (*methanol economy*).⁵¹

Outro álcool de interesse para produção de hidrogênio em uma perspectiva AAD é o etanol.⁵⁸ O uso de etanol em AAD é interessante por que este é um álcool menos tóxico do que o metanol, sendo facilmente armazenado e manipulado com segurança. Inclusive, o etanol é produzido em larga escala a partir da cana de açúcar e pode ser extensamente obtido a partir de biomassa,⁵⁹ portanto, essa é uma fonte energética que não intensifica a emissão de CO₂,

tendo em vista que o gás produzido é consumido no processo de crescimento da biomassa, sendo parte, portanto, do ciclo curto do carbono.⁵⁹

O principal processo para conversão de etanol em hidrogênio também se dá através de reforma a vapor,⁴⁹ sendo tipicamente realizados por meio de catálise heterogênea e que catalisadores de metais nobres como Pd, Pt, Au, Ru e Rh geralmente exibem elevadas atividades catalíticas e catalisadores a base de ródio são aqueles com melhores atividades.⁵⁸ Nesse contexto, há consenso na literatura que o principal desafio dessa conversão é a cisão da ligação C-C.⁶⁰

Em contraposição, a aplicação de catálise homogênea para transformações de desidrogenação de etanol geralmente resultam em aumento do valor agregado nos produtos. Produtos como acetato de sódio,⁶¹ acetaldeído,⁶² e acetato de etila⁶³ são exemplos de produtos valorizados a partir do etanol em condições AAD. De modo geral, complexos organometálicos contendo ligantes tipo-pinça (*vide* secção 1.7) podem possuir altas atividades catalíticas em reações de hidrogenação e desidrogenação.⁵² Nesse contexto, rutênio e ferro são os dois mais estudados. O interesse no rutênio é baseado na facilidade sintética, estabilidade e elevada atividade catalítica, já no ferro baseia-se na similaridade química com o rutênio, abundância e baixo custo relativo. Beller e colaboradores⁶¹ reportaram o atual estado da arte da desidrogenação homogeneamente catalisada de bioetanol para obtenção de acetato de sódio (Figura 1.4).



TOF_{1h} = 1770 h⁻¹ (25 ppm)

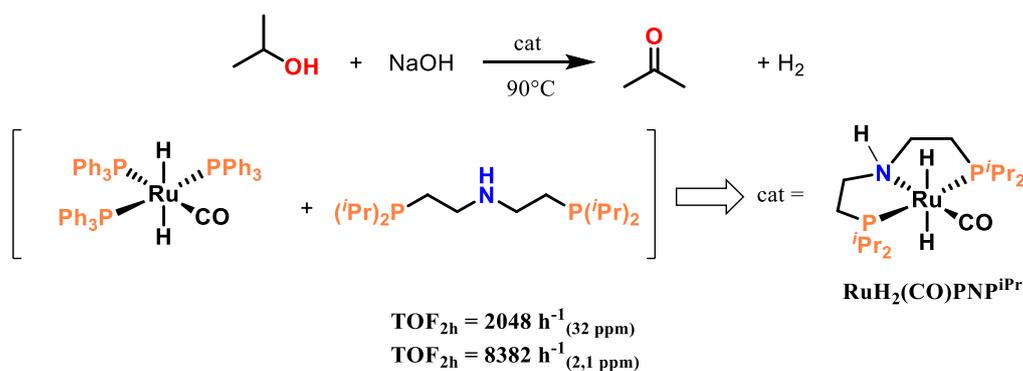
TON_{98h} = 80000 (10 ppm)

Prod. Maior.: NaOAc

Fonte: adaptado de Beller, 2014.⁶¹

Figura 1.4. Estado da arte na desidrogenação homogeneamente catalisada de bioetanol, reportado por Beller e colaboradores.^{51,61}

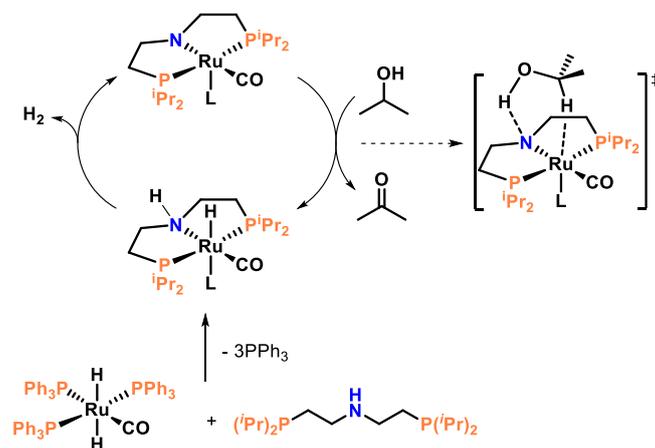
No que se refere ainda a desidrogenação de álcoois em uma perspectiva AAD, o substrato padrão na literatura é o isopropanol, já que é um álcool de fácil acesso e a sua desidrogenação é menos complexa do que a de álcoois primários. Isso se dá em função da maior estabilidade cinética e termodinâmica da cetona formada em comparação a aldeídos formados no caso de álcoois primários, além da menor possibilidade de reações consequentes para formação de ácidos carboxílicos, ésteres e amidas.⁵¹ Nielsen e colaboradores⁶² reportaram o estado da arte para a desidrogenação homogeneamente catalisada do isopropanol por complexo de rutênio com ligante tipo-pinça PNP formado *in situ*, como representado na Figura 1.5.



Fonte: adaptado de Nielsen.^{51,62}

Figura 1.5. Estado da arte na desidrogenação homogeneamente catalisada de isopropanol, reportado por Nielsen e colaboradores.⁶²

O mecanismo de ação do complexo é por meio da cooperação metal-ligante, em que o ligante tem comportamento não-inocente em um mecanismo de esfera externa, como apresentado na Figura 1.6.



Fonte: adaptado de Nielsen.⁶²

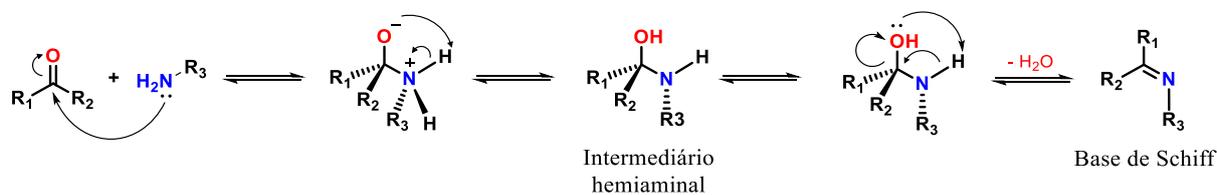
Figura 1.6. Mecanismo sugerido para a desidrogenação de isopropanol homogeneamente catalisada por complexo $[\text{RuHL}(\text{CO})(\text{PNP}^{\text{iPr}})]$.^{51,62}

Tendo em vista que a etapa determinante da velocidade da reação é o desprendimento de hidrogênio do pré-catalisador, alguns fatores poder ser destacados como determinantes para essa ocorrência. Dessa maneira, a saída do ligante hidrido ligado ao centro de rutênio é crucial e a especula-se que ela seja dependente da influência *trans* do ligante L em *trans* ao hidrido (atrelando maior hidricidade^{64,65} ao ligante hidrido). Por outro lado, a acidez do hidrogênio do grupo amina também é um fator importante. Em consequência, a estabilidade do complexo amido formado após a desidrogenação também auxilia no controle cinético e termodinâmico do processo e no design do complexo apresentado o ligante π -aceptor carbonil em *trans* ao nitrogênio favorece a estabilização do ligante amido, π -doador.⁶⁶

1.6 - Bases de Schiff, bases de Schiff do tipo-salen e seus complexos metálicos

Bases de Schiff são compostos orgânicos conhecidos por possuir ligação C=N, também denominados iminas ou azometinas.^{67,68} A critério, de acordo com a IUPAC, bases de Schiff são compostos que possuem o grupo imina ($\text{RN}=\text{CR}_2$) com um grupo hidrocarbílico ligado ao nitrogênio ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ com $\text{R}' \neq \text{H}$), sendo comumente considerados parte do grupo das azometinas ($\text{RN}=\text{CR}_2$, com $\text{R} \neq \text{H}$).¹⁴ Esses compostos são classicamente preparados pela reação de condensação entre uma amina primária e um composto que possui um grupo carbonílico ativo.^{67,68} A obtenção de bases de Schiff foi reportada inicialmente por Hugo Schiff, em 1864,⁶⁹ e o termo imina foi cunhado apenas dezenove anos depois, por Albert Ladenburg.⁷⁰

O mecanismo de formação de uma base de Schiff a partir da condensação de amina com composto carbonílico, como apresentado na Figura 1.7 é bem conhecido e aceito na literatura. Nele, há o ataque nucleofílico da amina ao carbono eletrofílico da carbonila, com formação de um intermediário hemiaminal (carbonolamina), que, após desidratação, fornece o produto base de Schiff. Essa reação pode ser realizada sob catálise ácida, o que promove ativação da carbonila em função da interação de par de elétrons não-ligantes do oxigênio carbonílico com o ácido, polarizando a ligação C=O, assim, aumentando a eletrofilicidade no carbono.^{67,68} Entretanto, a formação de iminas é lenta em pH extremos, muito alto ou muito baixo, sendo a velocidade máxima observada com pH entre 4 e 5.⁷¹ Outra forma conhecida de ativação de carbonilas pouco reativas se dá pela introdução de grupo abandonador ao oxigênio.⁷² Ademais, há outras metodologias sintéticas conhecidas e reportadas para obtenção de bases de Schiff.⁶⁸



Fonte: adaptado de Clayden, 2012⁶⁷

Figura 1.7. Mecanismo mais aceito da reação de formação de uma base de Schiff genérica por condensação.⁶⁷

Essa é uma importante classe de compostos e suas propriedades físico-químicas e reatividade têm sido estudadas por mais de cem anos,⁶⁸ caracterizando-as como uma das mais amplamente usadas classes de compostos orgânicos.⁷³ Sabe-se que a ligação imina garante estabilidade aos compostos e a escolha adequada de aminas e precursores carbonilados permite a racionalização de estruturas para as bases de Schiff de interesse, conferindo potencial versatilidade no que se refere às suas propriedades estéricas e eletrônicas.⁷⁴

Em função da presença da ligação imina,⁷⁵ bases de Schiff tem recebido grande importância em química medicinal e farmacêutica em função de seu amplo espectro de atividades biológicas, abrangendo anti-inflamatórias, analgésicas, antimicrobica, anticonvulsante, antituberculosa, anticâncer, antioxidante, etc.^{73,76} Estudos indicam que complexos metálicos com bases de Schiff geralmente possuem maior atividade biológica do que os ligantes livres.⁷⁶

Bases de Schiff também são usadas, por exemplo, como catalisadores, intermediários em síntese orgânica, pigmentos, corantes, estabilizantes de polímeros e inibidores de corrosão.⁷⁶ São relatados também o uso em química analítica, refinamento de metais, galvanoplastia, metalurgia e fotografia.⁷⁷

No que se refere à química de coordenação, bases de Schiff têm sido extensamente estudadas em função da fácil síntese, disponibilidade e propriedades eletrônicas.⁷⁷ Elas são ditas “ligantes privilegiados”, já que são capazes de estabilizar íons metálicos nos mais variados estados de oxidação, controlando inclusive a performance desses complexos em reações catalíticas úteis.⁷⁸ Em especial, químicos bio-inorgânicos apresentam um crescente interesse por complexos de bases de Schiff, uma vez que vários desses complexos se comportam como modelos para compostos importantes na biologia.⁷⁹

Uma classe de bases de Schiff de especial interesse para a química de coordenação são os compostos tipo-salen. Salen se refere à base de Schiff bis-iminada produto da reação entre dois equivalentes de salicilaldeído e um equivalente de etilenodiamina, sendo o nome uma contração dos nomes dos precursores. No entanto, ao longo do tempo, o termo “salen” foi generalizado de modo a se referir às bases de Schiff bis-iminadas do tipo ONNO, como ilustradas genericamente na Figura 1.8.



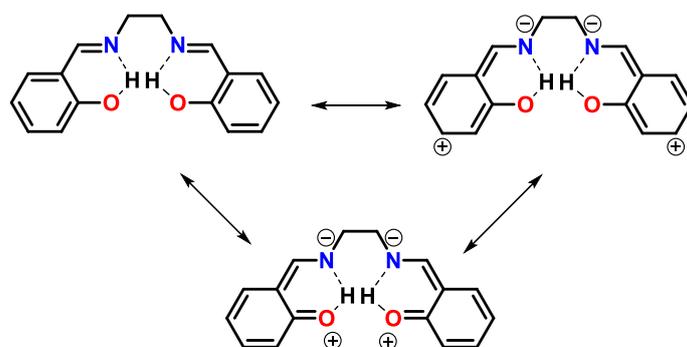
Fonte: adaptado de Anselmo, 2013.⁸⁰

Figura 1.8. Visão esquemática de um base de Schiff do tipo "salen", sendo que X se refere à diamina e R_n são os possíveis substituintes nos anéis aromáticos.^{80,81}

Esses compostos são considerados agentes quelantes em função da presença de grupos fenólicos na posição *orto* aos grupamentos iminas no anel aromático, caracterizando quatro sítios de coordenação coplanares (como ilustrado na Figura 1.8), o que permite que os sítios axiais dos complexos formados estejam livres para a coordenação de ligantes auxiliares ou, ainda, caracterizando pontos de insaturação coordenativa, propriedade importante para potencial aplicação catalítica.⁷⁸ Dessa maneira, as bases de Schiff do tipo-salen são

consideradas uma das mais importantes classes de ligantes sintéticos, sobretudo se tratando de aplicações em catálise assimétrica.⁸²

Estruturalmente, é importante ressaltar que na década de 1950 descobriu-se a possibilidade de ocorrência de um tautomerismo clássico envolvendo as bases de Schiff do tipo Salen, entre as formas ceto-amina e enol-imina.^{83,84} A formação de ligação de hidrogênio intramolecular permite a formação de anel ressonante vicinal ao anel benzênico,^{83,84} resultando nas possíveis estruturas de ressonância apresentadas na Figura 1.9.



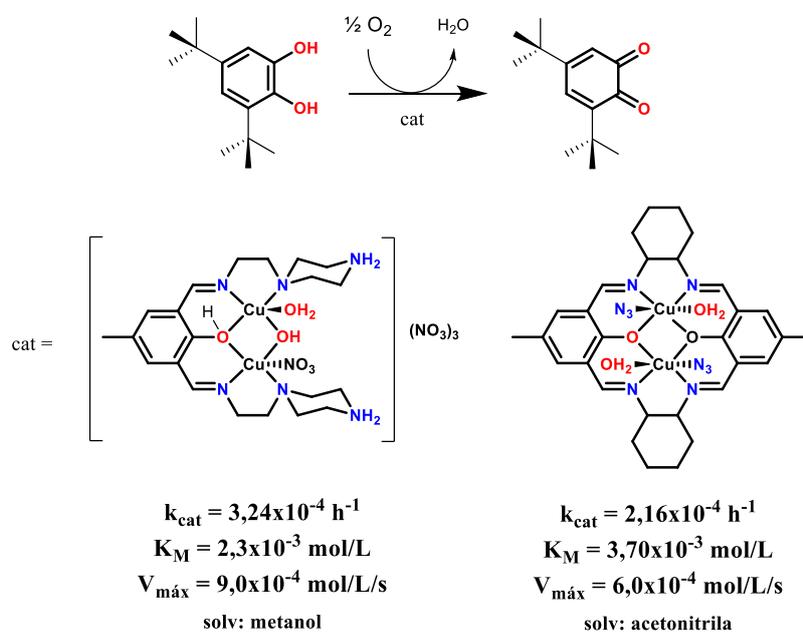
Fonte: adaptado de Ueno, 1955-56.^{83,84}

Figura 1.9. Esquema das possíveis estruturas de ressonância adotadas pelo composto salen, como proposto por Ueno.^{83,84}

A síntese do primeiro complexo metálico tipo-salen é comumente atribuída à Combes⁸⁵, que em 1889 reportou a obtenção do complexo [Cu(acacen)] durante um estudo envolvendo diaminas e dicetonas.⁸² O Complexo [Co(salen)], também conhecido como salcomina, que foi reportado inicialmente por Tsumaki e colaboradores, em 1933,⁸⁶ foi reconhecido como um carregador de O₂ na década de 40.⁸⁷ Desde então a capacidade de carregador O₂ de diferentes complexos metal-salen tem sido testada.⁸⁸

No que se refere ao uso de complexos metal-salen como catalisadores, no início da década de 1990, os grupos de pesquisa de Jacobsen e Katsuki, independentemente, relataram o uso de complexos de manganês(III) com ligantes tipo-salen opticamente ativos na epoxidação assimétrica de olefinas.^{89,90} A enantiosseletividade ímpar apresentada por tais complexos é produto do direcionamento apropriado do substrato por aspectos estéreo. Os refinamentos e estudos seguintes⁹¹⁻⁹⁴ dos grupos de pesquisa fizeram com que esses pesquisadores se tornassem referências em catálise assimétrica e na síntese e aplicação de complexos metal-salen.^{95,96}

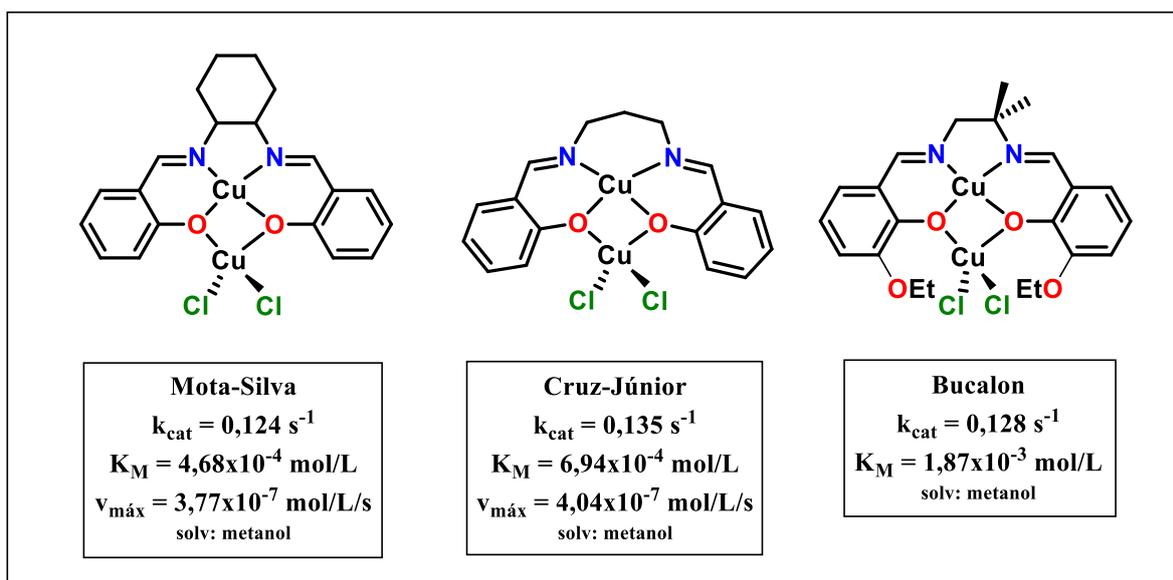
No final da década de 2000, Banu, Das e colaboradores^{97,98} reportaram o atual estado da arte em catalisadores de cobre mais ativos na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol. Todos possuem ligantes bases de Schiff derivadas de isoftalaldeído, como ilustrado na Figura 1.10.



Fonte: adaptado de Banu,⁹⁷ Banu⁹⁸ e Dey.⁹⁹

Figura 1.10. Estado da arte na oxidação do 3,5-DTBC por complexos binucleares de cobre, acíclico e tipo-Robson, reportados por Banu.^{97,98}

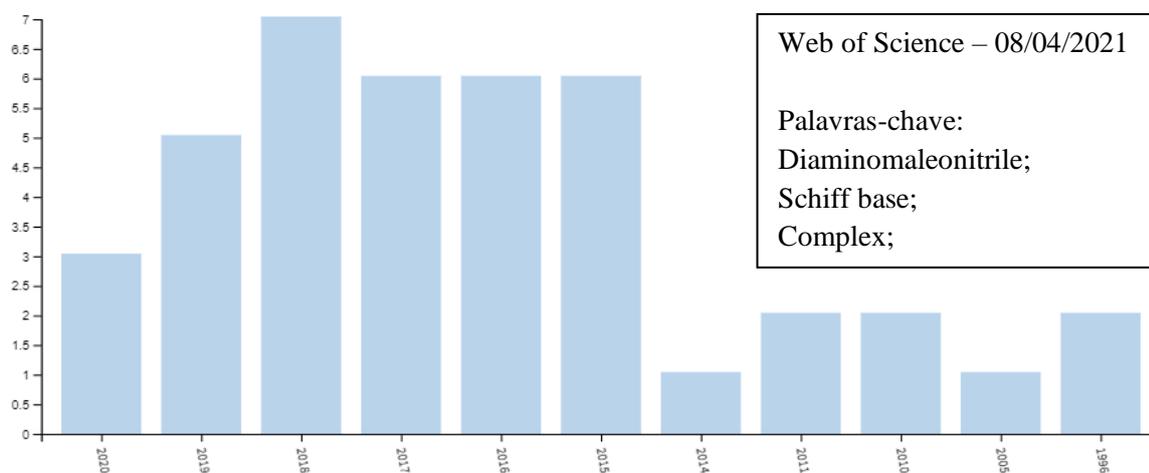
Recentemente, nosso grupo de pesquisa obteve resultados comparáveis à literatura⁹⁷⁻¹⁰¹ na oxidação catalisada de 3,5-DTBC por O₂ em condições brandas e três exemplos estão sumarizados na Figura 1.11.



Fonte: adaptado de Mota-Silva,^{102,103} Cruz-Júnior¹⁰⁴ e Bucalon.¹⁰⁵

Figura 1.11. Resultados recentes no LSICC na oxidação do 3,5-DTBC por complexos metálicos com ligantes tipo-salen, por Mota-Silva,^{102,103} Cruz-Júnior¹⁰⁴ e Bucalon.¹⁰⁵

As bases de Schiff derivadas da diaminomaleonitrila e seus complexos metálicos são uma classe de compostos de interesse crescente (Figura 1.12) e que apresentam propriedades interessantes para potenciais aplicações catalíticas.



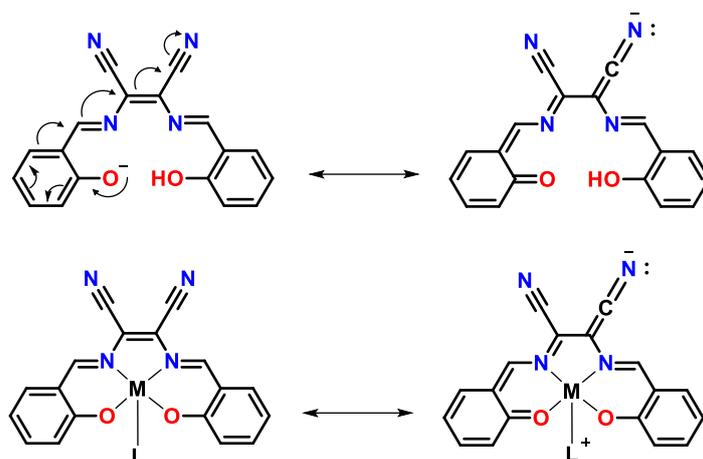
Fonte: adaptado de Web of Science

Figura 1.12. Número de publicações indexadas ao *Web of Science* em 08/04/2021, às 11h00, ao longo dos anos com as palavras-chave “diaminomaleonitrile”, “Schiff base” e “complex”.

A diaminomaleonitrila é uma molécula orgânica que, embora tenha representação esquemática simétrica, se organiza de forma assimétrica, como indicam dados cristalográficos.¹⁰⁶ Embora o grande número de insaturações desse composto o classifiquem como rico em elétrons, no entanto, os grupamentos nitrilas conjugados aos grupos amina exercem efeito elétron-retirador, resultando em baixa nucleofilicidade e baixa basicidade nos grupos NH₂.¹⁰⁷ Para síntese de compostos do tipo-salen derivados da diaminomaleonitrila agentes desidratantes são necessários, como H₂SO₄, P₂O₅ ou peneiras moleculares, em função da baixa nucleofilicidade nas aminas. De fato, em condições brandas, mesmo em excesso de composto carbonílico, são formados preferencialmente compostos mono-iminados, em reações 1:1.^{108,109}

Nesse sentido, complexos metálicos contendo ligantes do tipo salen derivados da diaminomaleonitrila foram reportados inicialmente por Iwamoto e colaboradores no final da década de 1970, envolvendo centros metálicos de cobre(II), níquel(II), paládio(II), ferro(II) e manganês(II).^{107,108} Recentemente os complexos metálicos de ligantes do tipo salen derivados da DAMN mais reportados são os tetradentados,¹¹⁰ embora haja exemplos de complexos tridentados do tipo “meio-salen”,¹¹¹ e as aplicações mais comuns são no estudo de propriedades ópticas¹¹² e luminescentes.¹¹³

Como citado, bases de Schiff do tipo salen apresentam o tautomerismo enol-imina ceto-amina, como apresentado por Ueno^{83,84} (Figura 1.9), o que permite a racionalização de estruturas de ressonância que incluem potenciais substituintes nos anéis aromáticos. No que se refere à compostos tipo-salen derivados da diaminomaleonitrila e seus complexos metálicos, o tautomerismo pode ser racionalmente combinado com o extenso sistema conjugado, como apresentado por Wöhrle¹¹⁴ e colaboradores e ilustrado na Figura 1.13.



Fonte: adaptado de Wöhrle, 1985.¹¹⁴

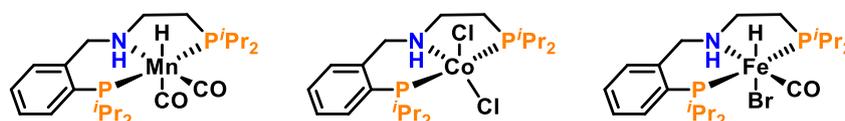
Figura 1.13 Potencial comportamento de ressonância dos compostos em estudo, como sugerido por Wöhrle.¹¹⁴

1.7 - Ligantes tipo-pinça e seus complexos organometálicos

Os ligantes do tipo-pinça são versáteis e funcionais ligantes tridentados que tipicamente estabelecem ligações em uma geometria meridional e o quelato formado, em geral, apresenta estabilidade termodinâmica e cinética inerte no que se refere a dissociação de ligantes. Com isso, esse tipo de ligante pode ser usado em casos nos quais a dissociação de ligantes não é desejável.¹¹⁵ Essa propriedade é atrativa na racionalização de catalisadores para reações altamente endotérmicas, como desidrogenação de substratos orgânicos.^{116,117} Ademais, modificações estruturais nos ligantes permitem o ajuste fino de suas propriedades estéreo-eletrônicas sem afetar significativamente sua química de coordenação. Tais ligantes podem dispor de uma grande gama de combinações de átomos doadores, e geralmente são referidos a partir do símbolo químico dos átomos que estabelecem as ligações coordenadas.¹¹⁵ Há relatos de complexos com os mais variados centros metálicos que são potenciais catalisadores em reações de hidrogenação, acoplamento e polimerização.

De modo geral, ligantes do tipo-pinça possuem simetria C_{2v} . Quebra da simetria pode ser viabilizada pela modificação das cadeias carbônicas (“braços” – tradução direta do inglês do termo “*arms*”, como utilizado pelas referências^{115,116}) presentes entre os átomos doadores e/ou pelo uso de diferentes átomos doadores em um dos substituintes.¹¹⁷ O uso de “braços” diferentes em um ligante tipo-pinça pode ser de interesse para a catálise, tendo em vista que pode resultar na otimização das etapas determinantes da catálise de interesse (*vide*

seção 1.5): desidrogenação do álcool e extrusão do hidrogênio do catalisador. Resultados obtidos pelo grupo de Martin Nielsen, na Universidade Técnica da Dinamarca, indicam que complexos PNP com “braço” etileno auxiliam na estabilização de complexos octaédricos amino-hidrido, ao passo que “braços” fenileno estabilizam a pirâmide de base quadrada dos compostos amido. Nesse sentido, o uso de grupos volumosos ou assimétricos podem induzir quiralidade ao complexo, o que pode, por sua vez, viabilizar atividade catalítica assimétrica.¹¹⁶ A extensão dos “braços” dos ligantes determina o tamanho dos metalociclos formados e o ângulo de mordida, um fator que afeta a reatividade dos complexos.¹¹⁶ Ligantes tipo-pinça contendo “braços” com propriedades diferentes têm potencial para a hemilabilidade, isto é, a maior labilidade de um dos átomos doadores permite a criação de um sítio livre de coordenação em condições catalíticas enquanto os demais átomos doadores garantem a estabilidade.¹¹⁷ Exemplos de complexos pinça assimétricos (Figura 1.14) usados em catálise foram recentemente reportados por Milstein, para reações de *N*-formilação de aminas,^{118,119} α -olefinação de nitrilas,¹²⁰ e *cross-linking* de nitrilas e aminas.



Fonte: adaptado de Milstein.¹¹⁸⁻¹²¹

Figura 1.14. Exemplos de complexos assimétricos com ligantes tipo-pinça usados por Milstein como catalisadores.¹¹⁸⁻¹²¹

No que se refere ao uso de ligantes tipo-pinça PNP em complexos organometálicos para reações catalisadas de desidrogenação de álcoois, sugere-se que o ligante possui papel importante na abstração de hidrogênio para ativação do catalisador com formação do complexo amido,^{52,62,66} como apresentado na Figura 1.15. Em função disso, os ligantes são denominados “não-inocentes”.

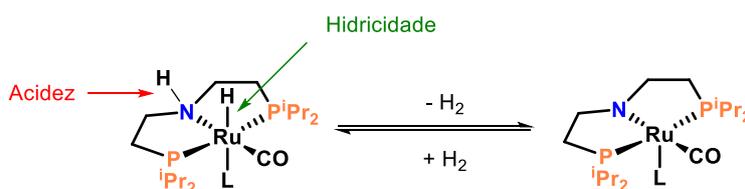


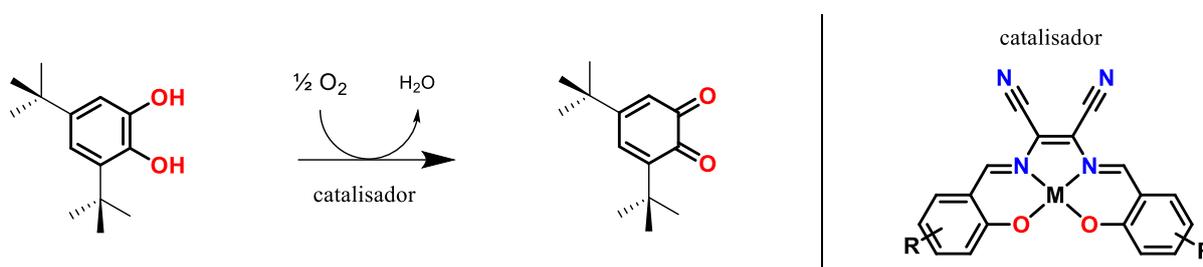
Figura 1.15. Esquema da reação de ativação do pré-catalisador $[RuLH(PNP^{iPr})]$ pela extrusão de H_2 e propriedades importantes para a quebra de cada ligação (acidez do hidrogênio da amina e hidricidade do ligante hidrido).

2 - Objetivos

A presente tese sumariza dois projetos de pesquisa. Sendo assim, duas séries de objetos são descritas a seguir. A Parte I foi integralmente realizada no Brasil, ao passo que a Parte II foi realizada integralmente na Universidade Técnica da Dinamarca (DTU), em doutorado sanduíche no âmbito do programa CAPES-PrInt, sob supervisão do professor assistente Martin Nielsen, PhD.

2.1 - Objetivos gerais: Parte I

Síntese e caracterização de complexos de Cu(II), Ni(II) e Pd(II) com ligantes tipo-salen derivados da diaminomaleonitrila, bem como sua aplicação biomimética da enzima *Catecol Oxidase* frente a oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

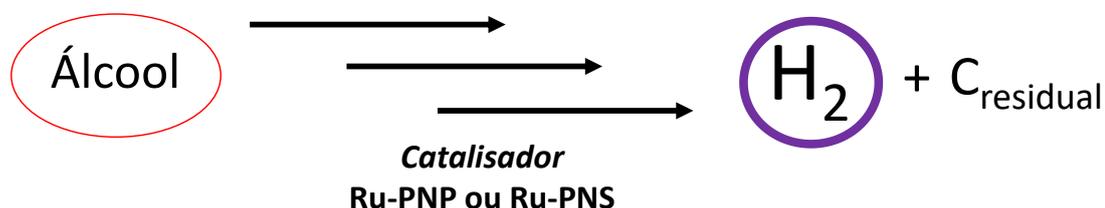


2.2 - Objetivos específicos: Parte I

- Síntese de ligantes bases de Schiff derivados da diaminomaleonitrila e salicilaldeídos;
- Síntese de complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II) com os ligantes bases de Schiff supracitados;
- Caracterização dos compostos sintetizados por métodos físico-químicos de análise: análise elementar, espectroscopia vibracional na região do Infravermelho, espectroscopia eletrônica no UV-Vis, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e difração de raios-X de monocristal;
- Estudo do efeito da posição e da natureza química dos substituintes do anel aromático dos ligantes nas propriedades espectroscópicas dos compostos;
- Avaliação da atividade catalítica dos complexos frente a oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol por dioxigênio (O_2);
- Estudo do efeito da posição e da natureza química dos substituintes do anel aromático dos ligantes na catálise;

Objetivos gerais: Parte II

Síntese e caracterização de ligantes do tipo-pinça PNP e PNS e seus complexos de rutênio(II), bem como sua aplicação como catalisadores em reações de hidrogenação e desidrogenação.



2.3 - Objetivos específicos: Parte II

- Síntese de ligantes bases de Schiff PNP ou PNS não-simétricos do tipo-pinça derivados da 2-(difenilfosfano)-benzaldeído e (fosfano)-alquilamina ou (tioeter)-alquilamina;
- Síntese dos ligantes PNP e PNS não simétricos a partir da redução dos ligantes bases de Schiff;
- Síntese dos complexos de rutênio(II) com os ligantes sintetizados a partir da reação com precursores $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ou $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$;
- Caracterização dos compostos por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e por difração de raio-X de monocristal, quando possível;
- Avaliação da atividade catalítica dos complexos frente reações de desidrogenação de etanol e isopropanol;
- Estudo do efeito do ligante e do átomo doador na atividade catalítica dos complexos.

3 - Experimental

3.1 - Sínteses

3.1.1 - Metodologias sintéticas – Parte I

3.1.1.1 - Ligantes bases de Schiff ONNO (L_1 - L_9)

O procedimento para a síntese dos ligantes ONNO foi adaptado de método descrito por Wöhrle e colaboradores.¹¹⁴ A um balão de fundo chato de 125 mL foram adicionados 50 mL de etanol e 0,47 mmol (50 mg) de DAMN. Após a solubilização do sólido foram adicionadas cinco gotas de ácido sulfúrico concentrado (98%). Foram então adicionados 1,41 mmol de salicilaldeído (ou salicilaldeído substituído) e o sistema foi deixado sob agitação por 10 minutos. Adicionou-se 0,5 mmol de $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ e o sistema foi fechado com tampa esmerilhada e agitado ao longo de 5 dias. A suspensão foi filtrada em funil de placa sinterizada e o sólido lavado com 20 mL de tolueno e 20 mL de etanol gelado. O sólido foi seco em dessecador sob vácuo na presença de sílica-gel ativada ao longo de uma semana.

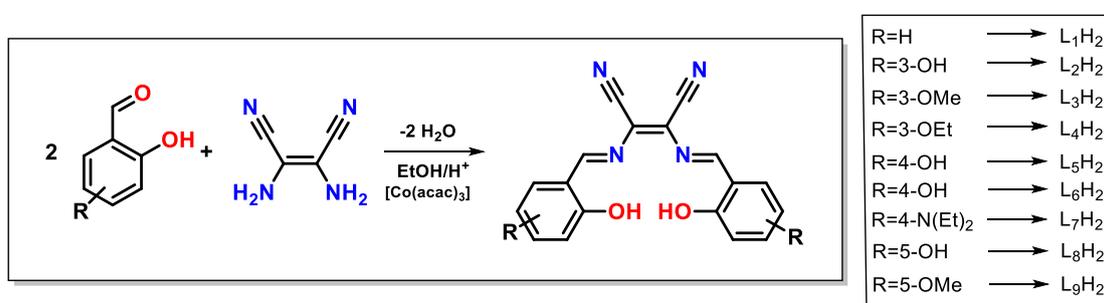


Figura 3.1. Esquema da reação de formação dos ligantes L_nH_2 .

3.1.1.2 - Complexos de cobre(II) e níquel(II) (CuL_n e NiL_n)

O procedimento para síntese dos complexos mononucleares com ligantes bases de Schiff ONNO foi baseado em metodologias descritas por Iwamoto e colaboradores.^{107,122} A um copo de béquer (I) de 50 mL contendo 30 mL de etanol absoluto adicionaram-se 2 mmol de diaminomaleonitrila (216 mg). A outro copo de béquer (II) de 50 mL contendo 20 mL de etanol absoluto, adicionaram-se 4 mmol de salicilaldeído ou salicilaldeído substituído. Por fim, a um balão de fundo chato (III) de 125 mL contendo 20 mL de etanol absoluto foram adicionados 2 mmol de sal ou complexo metálico ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ou $NiCl_2 \cdot 6H_2O$). As três misturas foram agitadas sob ebulição até completa dissolução dos sólidos. Em seguida, as soluções de DAMN (I) e de aldeído (II) foram simultaneamente adicionadas,

gota-a-gota, à solução contendo íon metálico (III) (fração aproximada de 3 gotas por segundo). Após as adições, o sistema foi acoplado a condensador sob agitação e refluxo por 5 h. A suspensão obtida foi filtrada em funil de placa sinterizada de 10 mL sob vácuo, lavada com 50 mL água destilada e 50 mL de etanol absoluto. Assim, o funil com o sólido foi alocado em dessecador, sob vácuo, durante uma semana.

Cristais verde escuros de $[\text{CuL}_9]$ adequados para difração de raios-X foram obtidos por evaporação lenta de solução do complexo em etanol.

Cristais vermelho-escuros de $[\text{NiL}_1]$ adequados para difração de raios-X foram obtidos por evaporação lenta de solução do complexo em etanol.

Cristais vermelho-escuros de $[\text{NiL}_1] \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ adequados para difração de raios-X foram obtidos por evaporação lenta de solução do complexo em metanol.

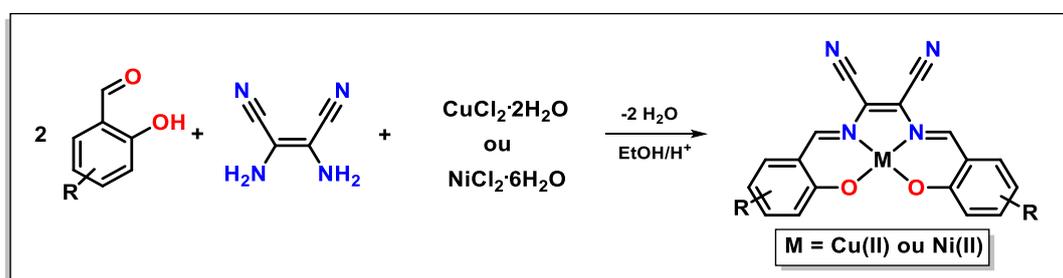


Figura 3.2. Esquema da reação de formação dos complexos CuL_n e NiL_n .

3.1.1.3 - Complexos de paládio

O procedimento para a síntese dos complexos de paládio foi similar àquele empregado nos complexos de cobre(II) e níquel(II) (Secção 3.1.1.2), no entanto, o solvente utilizado foi a acetonitrila e a escala reacional foi diminuída. Foram 0,25 mmol de diaminomaleonitrila em 20 mL de acetonitrila, 0,5 mmol de aldeído em 10 mL de acetonitrila e 0,25 mmol de $[\text{PdCl}_2(\text{ACN})_2]$ em 15 mL de acetonitrila. O tempo reacional foi aumentado para 24 h. O sólido recolhido no filtro foi lavado, também, com 30 mL de acetonitrila.

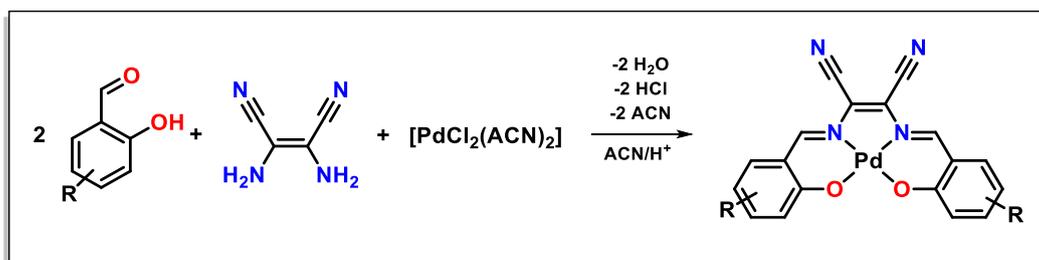


Figura 3.3. Esquema da reação de formação dos complexos PdL_n.

3.1.2 - Metodologias sintéticas – Parte II

A menos que explicitamente descrito, todos os solventes foram devidamente secos, desaerados por métodos químicos padrão e utilizados dentro de uma *glovebox* ou desaerados por técnica *Freeze-Pump-Thaw*. Ainda, a menos que descrito, todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, ou pelo uso de uma *glovebox* ou pelo uso de Técnica Padrão de Schlenk (*Standard Schlenk Technique*).

3.1.2.1 - Ligantes bases de Schiff PNP (L₁₀-L₁₃)

O procedimento para a síntese de ligantes foi adaptado de uma metodologia de Bluhm e colaboradores.¹²³ A um frasco de Schlenk tipo-pêra de 25 mL foram adicionados 0,25 mmol de (fosfano)alquilamina e 0,25 mmol (76 mg) de 2-(difenilfosfano)benzaldeído. A essa mistura, 10 mL de diclorometano foram adicionados e um sistema foi mantido sob agitação por 24 h. O solvente foi então removido sob pressão reduzida e um óleo viscoso amarelo-alaranjado foi obtido.

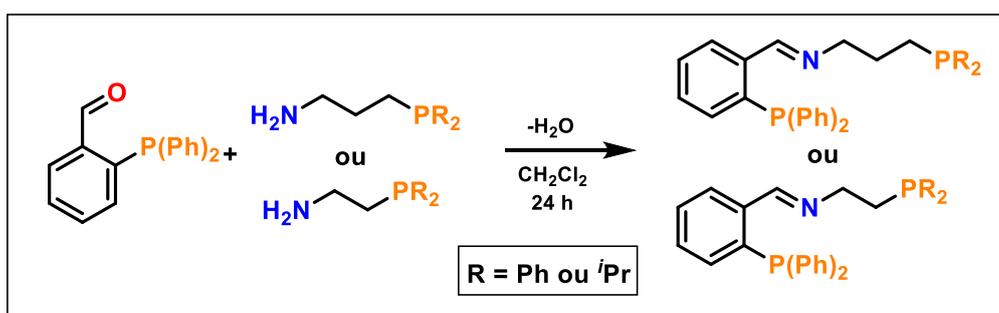


Figura 3.4. Esquema da reação de formação dos ligantes bases de Schiff PNP, L₁₀-L₁₃.

3.1.2.2 - Ligantes amino PNP (L_{14} - L_{17})

A redução do ligante base de Schiff obtido em 3.1.2.1 foi realizada com procedimento similar ao descrito por Bluhm e colaboradores.¹²³ O óleo obtido na secção anterior (3.1.2.1) foi dissolvido em 5 mL de metanol e 2,64 mmol (100 mg) de boroidreto de sódio foram adicionados à solução, que foi agitada por 3 h. Após remoção do solvente sob pressão reduzida, adicionou-se 5 mL de água destilada e realizou-se 3 extrações com diclorometano. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio e filtrada com filtro de cânula. O solvente foi então removido sob pressão reduzida e um óleo viscoso incolor/amarelo pálido foi obtido.

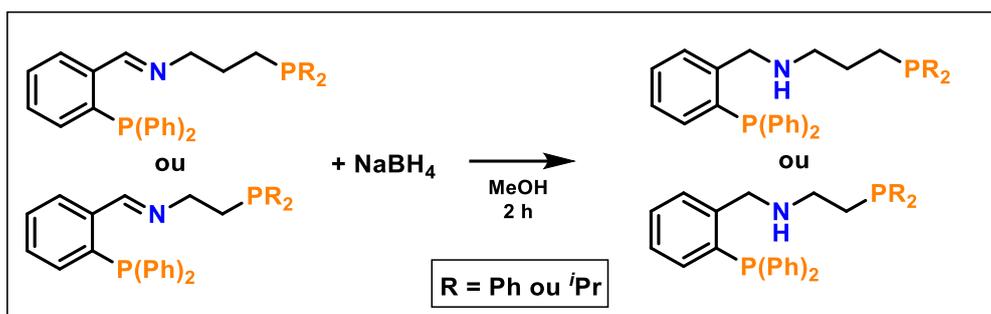


Figura 3.5. Esquema da reação de formação dos ligantes amino PNP, L_{14} - L_{17} .

3.1.2.3 - Complexos Ru-PNP ($[RuClHL_{10-17}]$ ou $[RuH_2L_{10-17}]$)

Os complexos Ru-PNP foram obtidos com metodologia adaptada da reportada por Milstein e colaboradores.¹²⁴ Ao frasco contendo o óleo obtido em 3.1.2.1 ou em 3.1.2.2 0,20 mmol de $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$ ou $[RuH_2(CO)(PPh_3)_3]$ e 10 mL de THF foram adicionados. O sistema foi agitado a 50 °C por 72 h. O solvente foi então removido sob pressão reduzida. O resíduo oleoso foi lavado com 20 mL de éter etílico em refluxo quatro vezes. Após as lavagens, sólidos bege-amarelados (com ligantes bases de Schiff) e amarelo pálido foram obtidos (com ligantes reduzidos).

Cristais adequados de $[RuClH(CO)L_{15}]$ foram obtidos por lenta evaporação de solução do complexo em acetonitrila em atmosfera inerte.

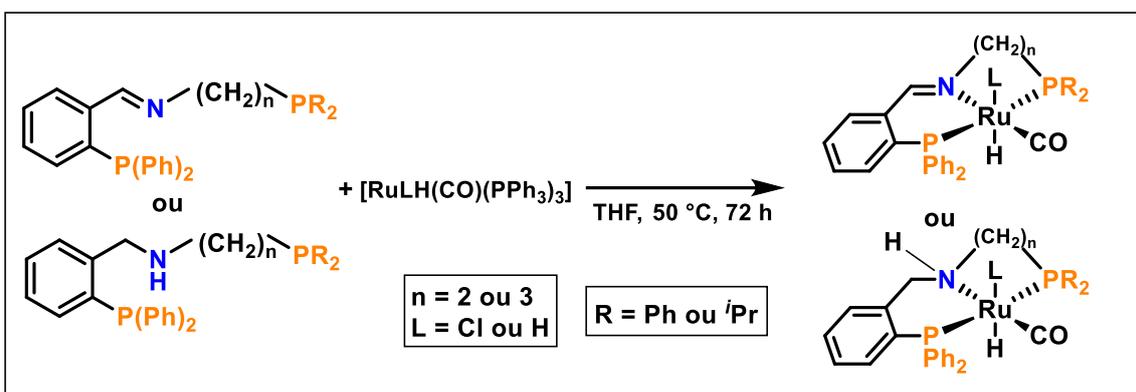


Figura 3.6. Esquema da reação de formação dos complexos Ru-PNP.

3.1.2.4 - Ligantes bases de Schiff PNS^{alquil} (L₁₈ e L₁₉)

O procedimento aqui descrito não foi realizado em atmosfera inerte ou com solventes tratados. A um vial de vidro de 20 mL foram adicionados 0,25 mmol de (2-*alquiltio*)etilamina e 0,25 mmol (76 mg) de 2-(difenilfosfano)benzaldeído. À mistura foram adicionados 5 mL de metanol e 3 gotas solução aquosa de HCl a 1 mol·L⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por 24 h. o solvente foi então removido sob pressão reduzida e foi obtido um óleo viscoso laranja avermelhado.

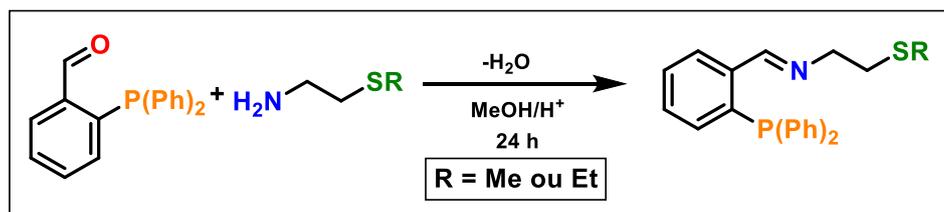


Figura 3.7. Esquema da reação de formação dos ligantes bases de Schiff PNS^{alquil}, L₁₈ e L₁₉.

3.1.2.5 - Ligante base de Schiff PNS^{aril} (L₂₀)

O procedimento aqui descrito não foi realizado interamente em atmosfera inerte ou com solventes tratados. A um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 50 mL de tolueno, 0,6 mmol de 2-(difenilfosfano)benzaldeído e 0,6 mmol de 2-(isopropiltio)anilina. O sistema foi agitado por 30 minutos e um sistema *Dean-Stark* foi montado. Após isso, o sistema foi purgado três vezes com ciclos de vácuo/argônio, 5 g de sulfato de magnésio foram adicionados e o sistema foi agitado sob refluxo por 96 h, sob atmosfera inerte. A suspensão

obtida foi filtrada, em atmosfera ambiente, em funil de placa sinterizada sob vácuo e o filtrado transferido para uma balão de fundo redondo de 100 mL. O solvente foi removido sob pressão reduzida e foi obtido um óleo viscoso laranja avermelhado.

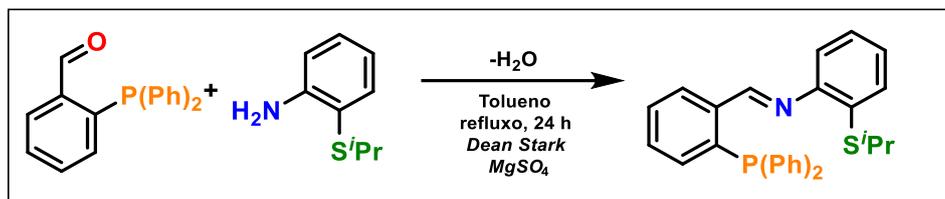


Figura 3.8. Esquema da reação de formação do ligante base de Schiff PNS^{aril}, L₂₀.

3.1.2.6 - Complexos Ru-PNS ([RuCl₂L₁₈₋₂₀])

Os complexos Ru-PNS foram obtidos com metodologia adaptada da reportada por Milstein e colaboradores.¹²⁴ Ao frasco contendo o óleo obtido em 3.1.2.4 ou em 3.1.2.5 foram adicionados 0,20 mmol de [RuCl₂(PPh₃)₃] e 10 mL de THF. O sistema foi agitado por 72 h a 55°C. O solvente foi então removido sob pressão reduzida. O resíduo oleoso foi lavado com 20 mL de éter etílico em refluxo quatro vezes. Após as lavagens, sólidos vermelhos (com bases de Schiff PNS^{alquil}) e verde foram obtidos (com base de Schiff PNR^{aril}).

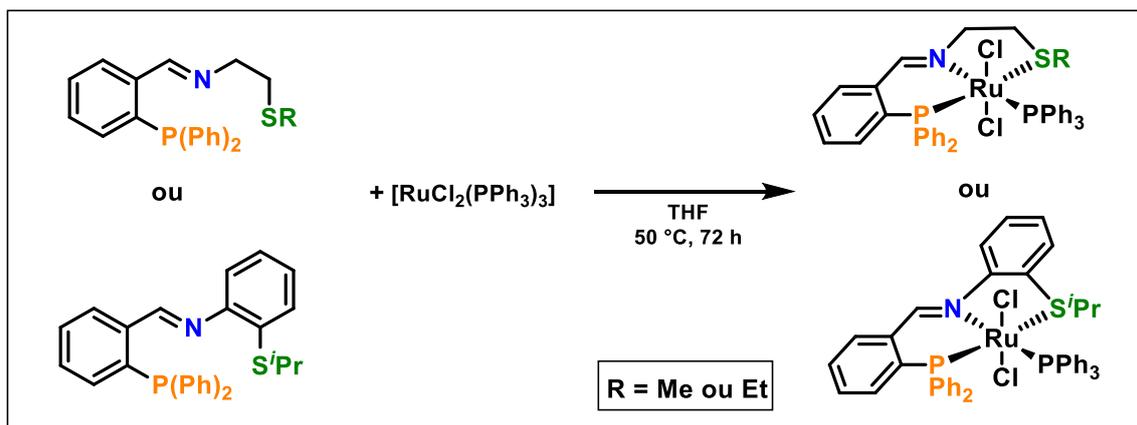


Figura 3.9. Esquema da reação de formação dos complexos Ru-PNS.

3.2 - Caracterizações e aplicações

3.2.1 - Caracterizações e aplicações - Parte I

3.2.1.1 - Análise elementar

As medidas de análise elementar foram realizadas no laboratório de microanálises, do Departamento de Química da UFSCar, no aparelho FAISON EA 1108, acoplado a um computador VENTURIS 575. Os valores teóricos de composição elementar dos compostos foram estimados com o uso do software *ChemDraw* 16.0.

3.2.1.2 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos em espectrômetro SHIMADZU IRTracer-100. Após a obtenção do branco com pastilha de iodeto de céσιο ou brometo de potássio, utilizaram-se pastilhas de solução sólida de cada composto em CsI ou KBr, na proporção de 2:100 (m/m). Foram realizadas 64 varreduras na região de números de onda que compreende de 240 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2.0 cm^{-1} . O software utilizado para obter e interpretar, *Shimadzu IRSolution* 1.60, foi fornecido pela Shimadzu e o Iodeto de Césio foi obtido junto a ALDRICH. Os dados foram tratados com auxílio do software *OriginPro* 9.0.

3.2.1.3 - Medidas de condutividade iônica molar

As medidas de condutividade foram sucedidas com condutivímetro MARCONI modelo MA 521 e eletrodo com constante de cela $k \approx 0,89$. Utilizou-se soluções, em DMSO ou DMF, de cada um dos complexos com concentração próxima a $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O branco foi obtido pela adição de DMSO (ou DMF) a um béquer de 10 mL e introdução dos eletrodos à solução. A condutividade iônica das amostras foi obtida pela adição da solução a um copo de béquer de 10 mL e introdução dos eletrodos ao sistema. Os valores de condutividade iônica dos complexos foram obtidos pela subtração do valor da condutividade do solvente puro da condutividade bruta das soluções das amostras.

3.2.1.4 - Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrômetro BRUKER ARX 9,4 T do Departamento de Química (DQ) da UFSCar. As amostras foram preparadas com adição de 10 mg de composto a tubo de 5 mm com posterior adição de 600 μL de solvente deuterado, $\text{DMSO-}d_6$ ou CDCl_3 . Os espectros de ^1H foram obtidos com frequência 400 MHz. Os solventes $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3 foram obtidos da *Cambridge Isotopic Laboratories* – CIL. Os dados foram interpretados e tratados com o programa *MestReNova* 6.0.2-5475.

3.2.1.5 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Após a obtenção da linha de base com solvente puro, utilizaram-se soluções de cada um dos compostos, em DMSO, DMF ou THF, a 25°C , de concentração próxima a $\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm e a região de varredura se resumiu de 1100 a 190 nm, com precisão de 0,500 nm. O Software *UVProbe* 2.21 utilizado para obtenção e interpretação de espectros foi fornecido pela Shimadzu e os dados foram tratados com auxílio do software *OriginPro* 9.0. Análises Gaussianas (Desconvoluções) foram realizadas através do software *PeakFit* 4.12, com ajuste VoigtAmp G/L.

3.2.1.6 - Difração de Raios-X de monocristal

A coleta e refinamento dos dados de difração de raios-X de monocristal foram realizados pelo Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural do Instituto de Física da USP São Carlos, sob supervisão do Prof. Dr. Javier Ellena, em um difractrometro XtaLAB Mini (ROW). A estrutura foi resolvida com o programa de solução de estruturas *ShelXT* 2014/5¹²⁵ e *Olex2*¹²⁶ como interface gráfica. O modelo foi refinado com o software *ShelXL* 2017/1^{127,128} usando método dos mínimos quadrados e utilizou-se o software *Mercury* 2020.2.0 para análise estrutural e representações gráficas.

3.2.1.7 - Ensaio cinéticos

Os ensaios catalíticos para oxidação catalisada do 3,5-di-*terc*-butilcatecol e obtenção dos parâmetros cinéticos para os complexos foram realizados por espectroscopia de absorção da região do UV-Vis, pelo uso do espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC (Duplo feixe) acoplado a banho termostatizado. A metodologia adotada é uma adaptação de métodos descritos na literatura,^{97,100,129,130} e a formação de 3,5-di-*terc*-butilquinona foi acompanhada em 400 nm.

Os estudos foram realizados em temperatura constante $25,0 \pm 0,5$ °C, com o uso de cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico, com boca esmerilhada e vedadas com tampa de teflon.

Foram preparadas soluções estoque de catalisador em concentração $1 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, solução estoque de substrato em solvente desoxigenado em concentração $1 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹. Para os ensaios, foram adicionadas alíquotas de solução estoque de catalisador, alíquotas de solvente oxigenado (concentração de O₂ aproximada de $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹).¹³¹ e alíquota de solução estoque de substrato. Os volumes adicionados e as concentrações de substrato e catalisador estão descritos na Tabela 3.1, sendo que cada “entrada” foi realizada em triplicata.

Tabela 3.1. Condições para execução dos testes catalíticos.

Entrada	[sub] (mol·L ⁻¹)	V _{sub} (μL)	V _{solvente} (μL)	[cat] (mol·L ⁻¹)	V _{cat} (μL)
1	$3 \cdot 10^{-4}$	10	3280		
2	$4 \cdot 10^{-4}$	13	3277		
3	$5 \cdot 10^{-4}$	17	3273		
4	$6 \cdot 10^{-4}$	20	3270		
5	$7 \cdot 10^{-4}$	23	3267	$3,03 \cdot 10^{-6}$	10
6	$8 \cdot 10^{-4}$	27	3263		
7	$9 \cdot 10^{-4}$	30	3260		
8	$2 \cdot 10^{-3}$	67	3223		
9	$3 \cdot 10^{-3}$	100	3190		

O início da reação é dado quando da adição de solução de substrato e a reação acompanhada durante 120 s, sendo monitorada pelo incremento da absorbância no comprimento de onda 400 nm, característica da formação de 3,5-di-*terc*-butilquinona

($\epsilon_{\text{máx}}=1900 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, em metanol).¹³² A partir de cada entrada foi possível obter valores de velocidade inicial para cada concentração de substrato, com o que se traçou um gráfico de velocidade inicial em função da concentração do substrato. A partir do ajuste da equação de Michaelis-Menten a esses gráficos, por meio do programa *OriginPro* 9.0, obteve-se os parâmetros cinéticos: velocidade máxima ($v_{\text{máx}}$), constante catalítica (k_{cat}), constante de Michaelis-Menten (K_{M}) e eficiência catalítica ($k_{\text{cat}}/K_{\text{M}}$).

3.2.2 - Caracterizações e aplicações - Parte II

3.2.2.1 - Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P foram obtidos utilizando-se um espectrômetro BRUKER ARX 9,4 T do Departamento de Química da DTU. As amostras de RMN dos ligantes foram preparadas pela remoção do solvente de uma alíquota de 100 μL do ligante solubilizado em diclorometano em um tubo de RMN. O resíduo foi então solubilizado pela adição de 500 μL de solvente deuterado (DMSO- d_6 , Benzeno- d_6 ou Acetonitrila- d_3). Amostras dos complexos foram obtidos pela adição de 2-10 mg de sólido a um tubo de RMN e 500 μL de solvente deuterado. Os solventes deuterados utilizados foram obtidos de marcas comerciais por técnicos da do DQ da DTU. Os dados foram interpretados e tratados com o programa *MestReNova* 6.0.2-5475. Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte.

3.2.2.2 - Difração de Raios-X de monocristal

A coleta de dados de difração de raios-X de monocristal foi realizada pelo doutorando Mike S. B. Jørgensen utilizando um difractrometro *SuperNova Dual Source CCD-Diffractometer* do Departamento de Química da DTU. Esse equipamento consiste em um goniômetro-kappa de quatro-círculos combinado a um detector CCD-Atlas e duas micro-fontes (radiação Cu e Mo $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$) com monocromador multi-camadas. Foram utilizados os programas *SHELX*^{127,128} para o refinamento da estrutura com *Olex2* 1.3.0¹²⁶ como interface gráfica e *Mercury* 2020.2.0 para análise estrutural e representações gráficas.

3.2.2.3 - Ensaio catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em atmosfera inerte com emprego de técnicas padrão de Schlenk. O sistema utilizado era composto por um balão de fundo redondo de 25 mL de duas bocas acoplado a condensador de alta eficiência com saída para um borbulhador (Figura 3.10).

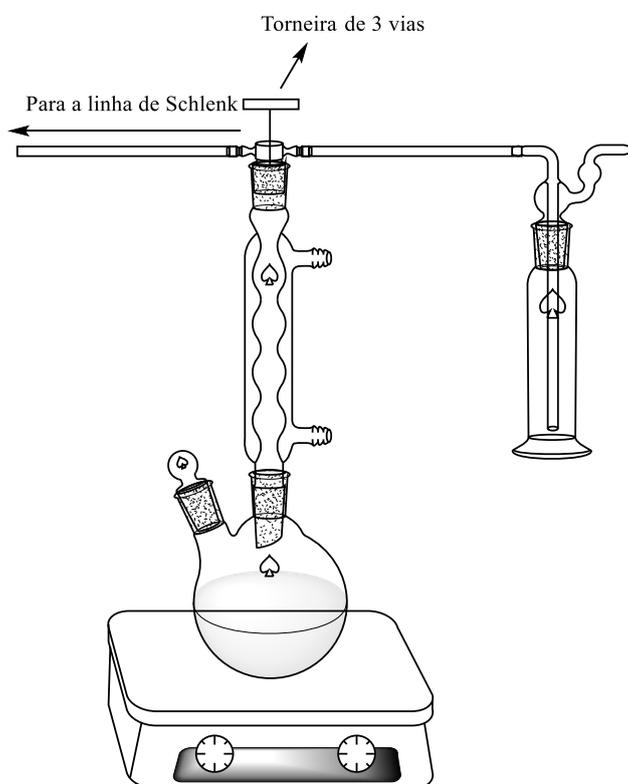


Figura 3.10. Representação esquemática do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.

Foram adicionados 10,0 mL de álcool ao balão e o sistema foi aquecido sob agitação até 95°C. Foram adicionados a base e o catalisador, contidos em cacinhos de teflon, ao sistema reacional, que foi mantido a 95°C e sob agitação por 2 h. O sistema foi então resfriado até temperatura ambiente e foram então adicionados 5 % (em mol - com relação ao álcool-) do padrão interno anisol, seguido de agitação magnética por 1 min e coleta de alíquota de 200 µL do sistema. A alíquota foi transferida para tubo de RMN, para o qual adicionaram-se 350 µL de solvente deuterado adequado. Foram obtidos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C e calculou-se a liberação de H_2 em função da concentração remanescente de álcool e/ou formação de subprodutos.

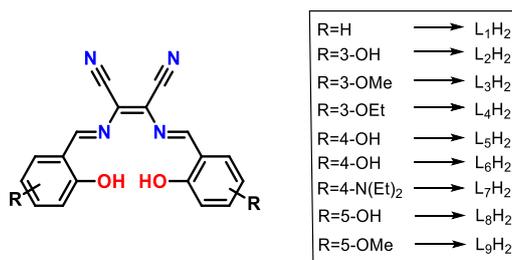
4 - Resultados e discussão

Note que ao longo desta Tese, a nomenclatura de Química Inorgânica adotada é baseada na adaptação de Toma, Ferreira, Massabni e Massabni para a língua portuguesa¹³³ das recomendações da IUPAC.^{134,135} A nomenclatura de Química Orgânica adotada é baseada nas recomendações da IUPAC.^{136,137}

4.1 - Parte 1 - Complexos de Ni(II), Cu(II) e Pd(II) com bases de Schiff na oxidação de catecóis

Na Parte I desta esse foram propostas as sínteses de nove ligantes simétricos (apenas cinco foram isolados com sucesso) bases de Schiff tipo-salen derivados da diaminomaleonitrila e salicilaldeído ou salicilaldeído substituído e seus complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II). As estruturas propostas estão apresentadas na Figura 4.1. Em adição, a Tabela 4.1 a seguir sumariza quais os compostos propostos no presente trabalho são inéditos e quais já foram reportados previamente na literatura.

Tabela 4.1. Relação de compostos **previamente reportados** e de compostos **não reportados**.



Ligantes	Cobre(II)	Níquel(II)	Paládio(II)
L ₁ H ₂ ¹³⁸	CuL ₁ ¹⁰⁸	NiL ₁ ^{107,139}	PdL ₁ ¹⁰⁷
L ₂ H ₂ ¹⁴⁰	CuL ₂	NiL ₂	PdL ₂
L ₃ H ₂	CuL ₃	NiL ₃ ¹⁴¹	PdL ₃
L ₄ H ₂ ¹⁴²	CuL ₄ ¹⁴²	NiL ₄ ¹⁴²	PdL ₄
L ₅ H ₂ ¹⁴⁰	CuL ₅ ¹⁴³	NiL ₅	PdL ₅
L ₆ H ₂ ¹⁴⁴	CuL ₆	NiL ₆	PdL ₆
L ₇ H ₂ ¹¹²	CuL ₇ ¹¹²	NiL ₇ ¹¹²	PdL ₇ ¹¹⁰
L ₈ H ₂	CuL ₈	NiL ₈	PdL ₈
L ₉ H ₂	CuL ₉	NiL ₉	PdL ₉

<https://scifinder.cas.org/> - 17-02-2021 às 15h35 min

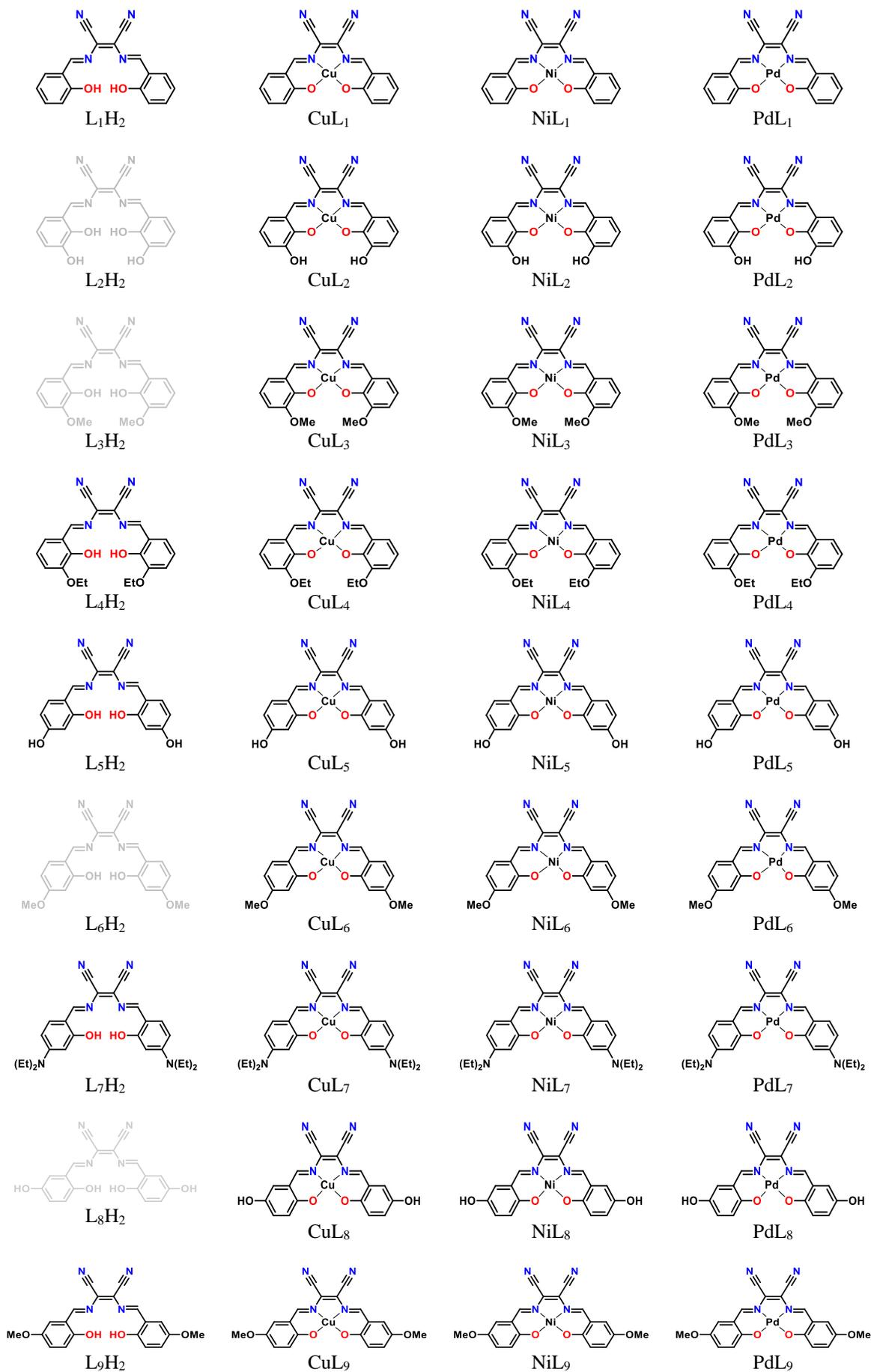


Figura 4.1. Visão esquemática dos compostos da Parte I desta Tese, bem como os códigos adotados. Os compostos referentes às estruturas esmaecidas em cinza foram propostos, mas não foram obtidos.

Tendo em vista que um dos objetivos do presente trabalho está no efeito da natureza química e da posição dos substituintes nos anéis aromáticos, a Tabela 4.2 sumariza dados relevantes para tal análise: parâmetros de Hammett, σ_m e σ_p ,^{145,146} e eletronegatividade de grupos.¹⁴⁷⁻¹⁵¹

Tabela 4.2. Parâmetros de Hammett e eletronegatividade para os substituintes em estudo.

Grupo	σ_m ^{145,146}	σ_p ^{145,146}	Mullay ¹⁴⁷	Proft (eV) ¹⁴⁸	Datta ¹⁴⁹	Inamoto ¹⁵⁰	Bratsch ¹⁵¹
OH	0,12	-0,37	3,97	5,59	3,46	3,494	2,68
OMe	0,12	-0,27	4,03	4,57	3,4	3,543	2,44
OEt	0,10	-0,24	-	-	3,39	-	-
N(Et)₂	-0,23	-0,72	-	-	-	3,011	-

Para a síntese dos compostos do presente trabalho, defende-se que o uso do ácido sulfúrico realiza um fator duplo. Ao menos tempo que tem o potencial de ativar o grupamento carbonila dos aldeídos utilizados, tornando-os mais eletrofílicos e mais susceptíveis ao ataque nucleofílico das aminas da diaminomaleonitrila, esse ácido tem um caráter desidratante, deslocando o equilíbrio da reação no sentido de formação de água e, portanto, no sentido de formação das bases de Schiff. Essa etapa é importante por que, embora a formação de bases de Schiff do tipo-salen seja comumente processada em ambas as aminas mesmo em baixa concentração de aldeído,¹⁵² os grupos nitrila conjugados às aminas na DAMN diminui a nucleofilicidade de modo a fazer com que o produto monoiminado seja majoritário mesmo em excesso de aldeído.^{107,108}

Embora a metodologia sintética de complexos de cobre e níquel seja equivalente, a baixa solubilidade do PdCl₂ em variados solventes, bem como a solubilidade do precursor [PdCl₂(ACN)₂], fez com que se optasse pela acetonitrila como solvente reacional para os complexos de paládio. Em função da maior inércia cinética de troca de ligantes do paládio(II) em relação a Cu(II) e Ni(II),¹⁵³ as reações de formação dos complexos de Pd(II) foram mais longas.

4.1.1 - Dados gerais

4.1.1.1 - Dados gerais dos ligantes bases de Schiff

Foram obtidos cinco dos nove ligantes propostos no projeto inicial. Os compostos foram obtidos com rendimentos abaixo dos 15 % o que, embora sejam valores baixos, são comparáveis aos obtidos na literatura.^{114,138} A estrutura genérica proposta é apresentada na Figura 4.2.

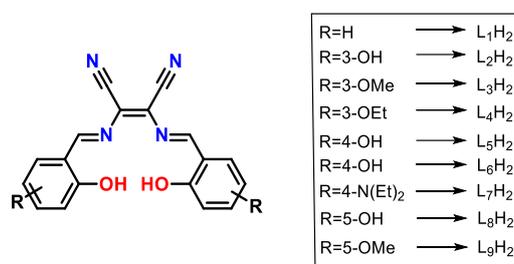


Figura 4.2. Estrutura genérica proposta para os ligantes L_nH₂

Os dados gerais dos ligantes obtidos, como fórmula molecular, massa molar, coloração do sólido e rendimento da reação, estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Dados gerais dos ligantes L_nH₂.

Composto	Fórmula Molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Coloração do sólido	Rendimento
L ₁ H ₂	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₂	316,31	Laranja claro	14 %
L ₄ H ₂	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₄	404,42	Amarelo	7 %
L ₅ H ₂	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₄	341,31	Vermelho	4 %
L ₇ H ₂	C ₂₆ H ₃₀ N ₆ O ₄	458,56	Roxo escuro	15 %
L ₉ H ₂	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄	376,37	Marrom	7 %

A dificuldade de obtenção dos compostos bis-iminicos derivados da diaminomaleonitrila e aldeídos é conhecida, pelo menos, desde a década de 1970.¹⁰⁸ Estima-se que a presença dos grupos nitrila conjugados aos grupos amins da diaminomaleonitrila faz com esse seja um composto com baixa basicidade e nucleofilicidade e, embora a primeira reação de condensação ocorra em condições brandas, a segunda reação não ocorre em condições brandas nem em excesso de aldeído.¹⁰⁸ A formação, portanto, dos compostos bis-iminados exige condições menos brandas, como refluxo na presença de agentes desidratantes, como ácido sulfúrico, pentóxido de fósforo ou peneiras moleculares. A utilização de método *template* é uma forma conhecida da obtenção de complexos metálicos com ligantes tipo-salen derivados da

diaminomaleonitrila.^{107,108} É comum encontrar na literatura compostos reportados como bis-iminados derivados da diaminomaleonitrila mas que apresentam dados de caracterização semelhantes aos de compostos mono-iminados.^{140,142,143}

A não obtenção de quatro dos ligantes propostos é atribuída à maior solubilidade destes em etanol, tendo em vista que durante a execução dos procedimentos experimentais de síntese dos compostos ausentes pode-se observar mudança de coloração típica, no entanto, sem formação de precipitado. Em função da não elucidação no mecanismo de formação das bases de Schiff bis-iminadas pelo procedimento proposto e pela presença de um equivalente de $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ em solução, não foi possível se isolar os compostos.

4.1.1.2 - Dados dos complexos de cobre(II)

Foram obtidos nove complexos de cobre com rendimentos entre os 5 e 69 % que, embora baixos, podem ser comparados com valores da literatura^{107,108} (a menos do CuL_4) e que fornecem indícios sobre o efeito dos substituintes na solubilidade dos compostos no solvente reacional (etanol). Os complexos com substituinte na posição 3 dos anéis aromáticos possuem maior solubilidade, seguidos por aqueles na posição 4 e por fim na posição 5, embora o substituinte hidroxí tenda a aumentar a solubilidade independentemente da posição. Os compostos se mostraram solúveis em DMSO, DMF e THF. A estrutura genérica proposta para os complexos CuL_n é apresentada na Figura 4.3.

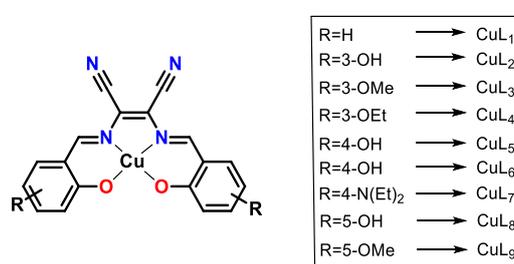


Figura 4.3. Estrutura genérica proposta para os complexos CuL_n

Os dados gerais dos complexos de cobre, como fórmula molecular, massa molar, coloração do sólido e rendimento da reação, estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Dados gerais dos complexos CuL_n.

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Coloração do sólido	Rendimento
CuL ₁	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ Cu	377,84	Roxo escuro	43 %
CuL ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Cu	409,84	Marrom escuro	20 %
CuL ₃	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Cu	437,90	Vinho	26 %
CuL ₄	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ Cu	465,95	Roxo azulado	5 %
CuL ₅	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Cu	409,84	Roxo escuro	41 %
CuL ₆	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Cu	437,90	Vinho	44%
CuL ₇	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ Cu	520,09	Marrom esverdeado	56 %
CuL ₈	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Cu	409,84	Roxo avermelhado	34 %
CuL ₉	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Cu	437,90	Marrom avermelhado	69 %

4.1.1.3 - Dados dos complexos de níquel(II)

Foram obtidos nove complexos de níquel com rendimentos entre os 45 e 95 %, como sólidos estáveis e com coloração intensa. A variação dos rendimentos é atribuída à diferente solubilidade dos complexos no solvente reacional, etanol. Os rendimentos foram substancialmente maiores do que aqueles observados para os complexos de cobre, aspecto também atribuída à menor solubilidade dos compostos de níquel em etanol, de modo geral. Os únicos valores equivalentes são aqueles que envolvem o ligante [L₁]²⁻, o que pode indicar sinergismo entre centro metálico e substituintes para as propriedades dos compostos, tendo em vista que os procedimentos experimentais para cobre e níquel são equivalentes. Os compostos se mostraram solúveis em DMSO, DMF e THF. A estrutura genérica proposta para os complexos NiL_n é apresentada na Figura 4.4.

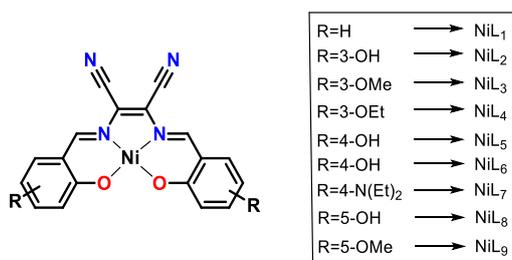


Figura 4.4. Estrutura genérica proposta para os complexos NiL_n

Os dados gerais dos complexos de níquel, como fórmula molecular, massa molar, coloração do sólido e rendimento da reação, estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Dados gerais dos complexos NiL_n

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Coloração do sólido	Rendimento
NiL ₁	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ Ni	372,99	Vinho escuro	45 %
NiL ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Ni	404,99	Azul marinho	66 %
NiL ₃	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Ni	433,04	Roxo azulado	75 %
NiL ₄	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ Ni	461,10	Roxo Escuro	80 %
NiL ₅	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Ni	404,99	Marrom arroxeadado	95 %
NiL ₆	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Ni	433,04	Vinho	90 %
NiL ₇	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ Ni	515,23	Verde musgo	91 %
NiL ₈	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Ni	404,99	Roxo escuro	64 %
NiL ₉	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Ni	433,04	Roxo escuro	89 %

4.1.1.4 - Dados dos complexos de paládio(II)

Foram obtidos nove complexos de paládio com rendimentos entre os 14 e 82 %, como sólidos estáveis e com coloração intensa. Parte desses compostos apresentaram solubilidade diferencial, quando comparados aos complexos de cobre e níquel, tendo em vista que possuem solubilidade em clorofórmio e tolueno. A estrutura genérica proposta para os complexos PdL_n é apresentada na Figura 4.5.

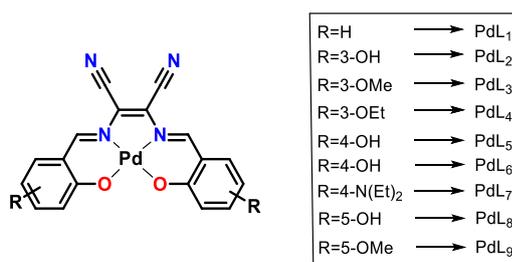


Figura 4.5. Estrutura genérica proposta para os complexos PdL_n

Os dados gerais dos complexos de paládio, como fórmula molecular, massa molar, coloração do sólido e rendimento da reação, estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Dados gerais dos complexos PdL_n

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Coloração do sólido	Rendimento
PdL ₁	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ Pd	420,72	Roxo escuro	59 %
PdL ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Pd	452,72	Roxo escuro	82 %
PdL ₃	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Pd	480,77	Vinho	68 %
PdL ₄	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ Pd	508,82	Roxo escuro	73 %
PdL ₅	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Pd	452,72	Roxo avermelhado	14 %
PdL ₆	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Pd	480,77	Vinho escuro	78 %
PdL ₇	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ Pd	562,96	Marrom arroxado	66 %
PdL ₈	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₄ Pd	452,72	Azul avermelhado	54 %
PdL ₉	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ Pd	480,77	Azul avermelhado	42 %

4.1.2 - Análise elementar

A análise elementar é um método físico de determinação dos elementos químicos que compõem uma molécula ou um material, podendo ser qualitativa ou quantitativa.¹⁵⁴ Dessa maneira, em química sintética essa é uma ferramenta potente na determinação estrutural de uma amostra. Nesse sentido, com base na composição elementar teórica das estruturas químicas propostas, pode-se fazer a comparação com os dados experimentais obtidos através da análise elementar. Para tanto, os dados de análise elementar dos compostos do presente trabalho estão sumarizados na Tabela 4.7.

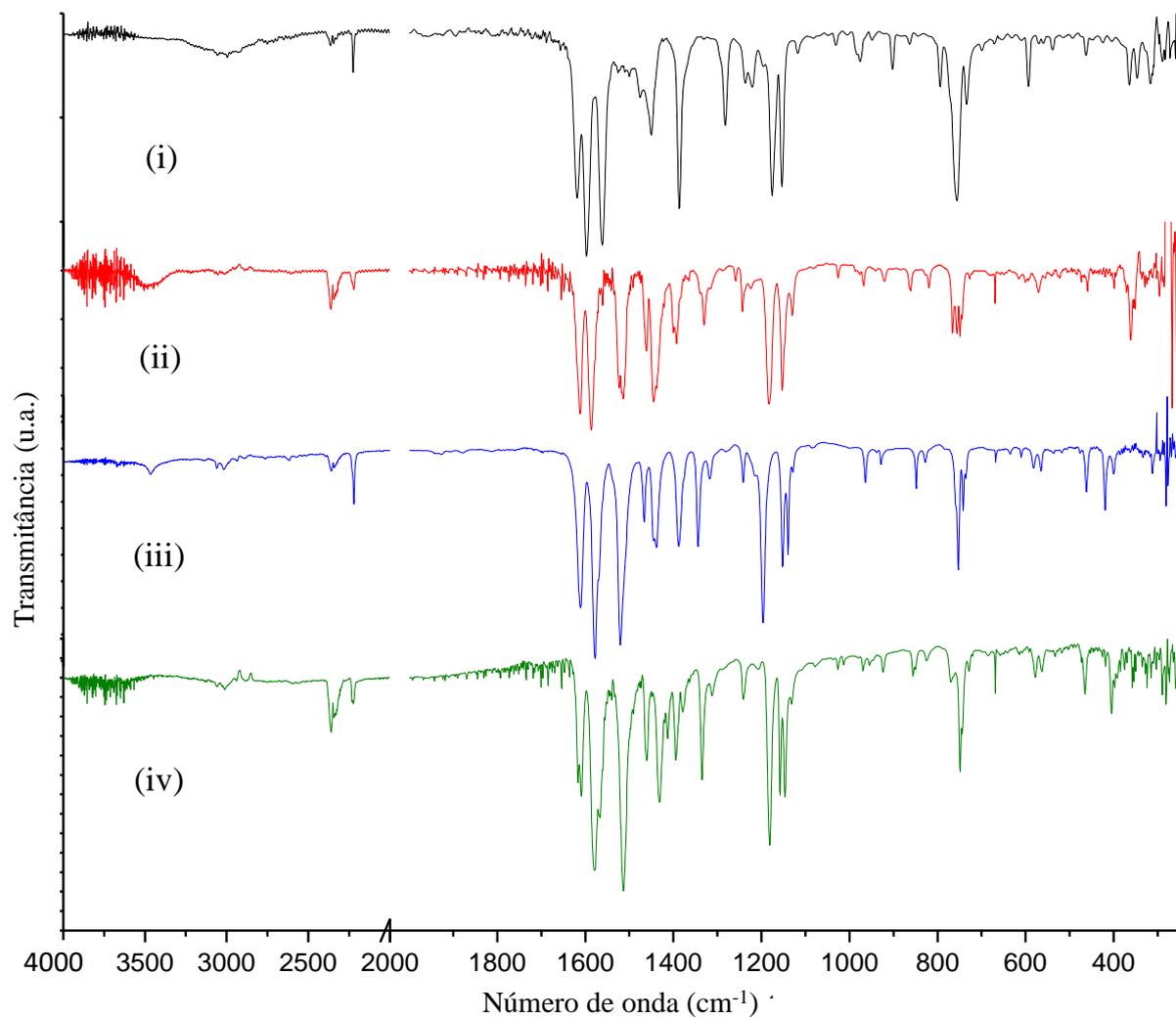
Tabela 4.7. Dados de composição elementar dos compostos, com valores teóricos baseados nas estruturas propostas entre parênteses: Experimental (Teórico)

Composto	%C	%H	%N
L₄H₂	65,03 (65,34)	4,54 (4,98)	15,11 (13,85)
L₅H₂	62,17 (62,07)	3,68 (3,47)	17,49 (16,09)
L₇H₂	67,70 (68,10)	6,23 (6,59)	18,05 (18,33)
L₉H₂	65,12 (63,83)	3,70 (4,29)	15,26 (14,89)
CuL₁	57,01 (57,22)	3,11 (2,67)	14,33 (14,83)
CuL₁(H₂O)	55,12 (54,61)	3,53 (3,06)	13,84 (14,15)
CuL₂	52,18 (52,75)	2,47 (2,46)	13,91 (13,64)
CuL₃	62,35 (54,86)	3,64 (3,22)	12,54 (12,79)
CuL₆	54,60 (54,86)	2,62 (3,22)	12,79 (12,79)
CuL₇	60,15 (60,04)	5,20 (5,43)	16,67 (16,16)
CuL₈	51,39 (52,75)	2,39 (2,46)	14,02 (13,64)
CuL₉	54,77 (54,86)	3,38 (3,22)	14,08 (12,79)
NiL₁	57,70 (57,96)	2,95 (2,70)	14,60 (15,02)
NiL₂	52,18 (53,38)	3,86 (2,49)	12,23 (13,83)
NiL₃	54,33 (55,47)	3,61 (3,26)	14,99 (12,94)
NiL₄	57,85 (57,31)	4,02 (3,93)	12,32 (12,15)
NiL₅	51,23 (53,38)	2,94 (2,49)	13,72 (13,83)
NiL₆	57,28 (55,47)	5,23 (3,26)	12,75 (12,94)
NiL₇	60,81 (60,61)	6,27 (5,48)	15,38 (16,31)
PdL₁	50,63 (51,39)	3,35 (2,40)	12,83 (13,32)

4.1.3 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho permitiram conclusões preliminares e qualitativas sobre a possível obtenção dos compostos propostos, uma vez que viabilizam a comparação dos dados obtidos com aqueles previamente relatados na literatura bem como a identificação de bandas características referentes aos grupos funcionais presentes. Para identificação e atribuição tentativa de bandas, foram utilizados livros textos focados em compostos orgânicos¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ e inorgânicos,^{160,161} artigos que apresentam compostos similares¹⁶²⁻¹⁷⁰ e artigos que apresentam compostos propostos na presente tese.^{107,108,138,140,142,143,171} A Figura 4.6 apresenta os espectros de todos os compostos com o ligante L₁ e as Tabelas 4.8 a

4.11 resumem as bandas observadas nos espectros bem como as atribuições tentativas. Os espectros vibracionais podem ser consultados na seção A dos apêndices desta tese.



Fonte: o autor.

Figura 4.6. Comparação entre os espectros vibracionais de (i) L₁H₂, (ii) CuL₁, (iii) NiL₁ e (iv) PdL₁.

Tabela 4.8. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos ligantes, em cm^{-1} .

Vibração	L ₁ H ₂	L ₄ H ₂	L ₅ H ₂	L ₇ H ₂	L ₉ H ₂	Literatura
vO-H (def. ax.)	3220-2200 (br/w)	3350- 2500(br)	3500- 3260(br) 3368(s)	3635- 2000(br/w)	3350- 2600(br)	3200 (s) ¹⁵⁶ 3550-3200 (s) ¹⁵⁵
vC≡N	2217 (w)	2226(mw)	2228(mw)	2212(mw)	2214(m)	2270-2210 (m) ¹⁵⁶ 2260-2222 (w-m) ¹⁵⁵
vC=N (def. ax.)	1621 (m)	1594(s)	1629(ms)	1633(s)	1626(ms)	1690-1650 (w-s) ¹⁵⁶ 1689-1471 (m-s) ¹⁵⁵
vC-N	1384 (m)	1387(ms)	1344(ms)	1344(s) 1078(m)	1340(s)	1390 ¹⁶⁵ Arom 1250-1020 (m-w) ¹⁵⁹
vC-O (def. ax.)	1149 (s)	1250 (s) 1179(ms)	1237(ms) 1164(s)	1186(s)	1245(s) 1160(s)	1220 (s) ¹⁵⁶ 1260-1000 (s) ¹⁵⁵
vC=C_{DAMN} (def. ax.)	1596 (s)	1594(s)	1589(ms)	1568(s)	1607(s)	1690-1640 (m-w) ¹⁵⁶ 1650-1600 (m-s) ¹⁵⁵
vC=C_{arom.} (def. ax.)	1558 (s) 1457(s)	1566(s) 1446 (s)	1557(ms) 1435(s)	1512(s) 1435(ms)	1564(ms) 1464(m)	1600-1475 (w-m) ¹⁵⁶ 1600-1400 ¹⁵⁵
ADS	772 (s)	-	-	-	-	1,2: 750 (s) ¹⁵⁶ 1,2: 770-735 (s) ¹⁵⁷
ATS		786(w) - -	- 868(mw) 803(mw)	- 827 788	- - -	1,2,3: 810-750 (s) ¹⁵⁷ 1,2,4: 900-860 (m) ¹⁵⁷ 1,2,4: 860-800 (s) ¹⁵⁷

w-frac; mw-média frac; m-média; ms-média forte; s-forte; sh-fina; br-larga; ADS-anel dissustituído; ATS-anel trissustituído

Tabela 4.9. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de cobre(II), em cm^{-1} .

Vibração	CuL ₁	CuL ₂	CuL ₃	CuL ₄	CuL ₅	CuL ₆	CuL ₇	CuL ₉	Literatura
vO-H	-	3494 (m)	-		3475 (m)	-	-	-	3200 (s) ¹⁵⁶ 3550-3200 (s) ¹⁵⁵
vC≡N	2220 (w)	2225 (m)	2220 (w)	2221 (w)	2223 (w)	2214 (w)	2210 (w)	2223 (mw)	2260-2222
vC=N	1611 (s)	1615 (s)	1636 (w) 1610 (ms)	1636 (w) 1610(ms)	1611 (s)	1627 (s)	1615 (s)	1585 (s)	1690-1650 (w-s) ¹⁵⁶ 1689-1471 (m-s) ¹⁵⁵ 1638-1592 ¹⁶⁵
vC-N	1387 (m)	1390 (s)	1383 (m)	1385 (m)	1376 (s)	1365 (s)	1348 (s) 1078 (m)	1375 (s)	1391 (s)
vC-O	1182 (s)	1254 (s) 1187 (s)	1244(s) 1192 (s)	1247 (s) 1191(s)	1259 (ms) 1195 (s)	1220 (s) 1187 (s)	1182 (s)	1243(ms) 1087 (s)	1183, 1178 (s)
vC=C_{DAMN}	1522 (s)	1538 (s)	1537 (ms)	1537 (ms)	1544 (s)	1575 (s)	1570 (s)	1521 (s)	1690-1640 (m-w) ¹⁵⁶ 1650-1600 (m-s) ¹⁵⁵
vC=C_{arom} (def. ax.)	1586 (s) 1444	1575 (s) 1436	1581 (s) 1432	1584 (s) 1433	1578 (s) 1447	1575 (s) 1442	1570 (s) 1436	1579 (s) 1459	1600-1475 (w-m) ¹⁵⁶ 1600-1400 ¹⁵⁵ 1633, 1534 ¹⁷²
ADS	765 (s)	-			-	-	-		750 (s) ¹⁵⁶ 770-735 (s) ¹⁵⁷
ATS	- - -	747 (s) - -	741 (ms)	741 (m)	- 850 (w) 840 (w)	- 836 (m) 829 (m)	- 827 (w) 779 (m)	- 838 (mw) 808 (w)	1,2,3: 810-750 (s) ¹⁵⁷ 1,2,4: 900-860 (m) ¹⁵⁷ 1,2,4: 860-800 (s) ¹⁵⁷
vCu-N	570 (w) 360 (m)	575 (w) 360 (m)	563 (w) 358 (mw)	566 (w) 358 (m)	541 (w) 354 (m)	544 (m) 348 (m)	568 (w) 363 (m)	570 (w) 357 (w)	530-530 ¹⁶⁵ 385-375 ¹⁶⁵ 445-406 ¹⁷³
vCu-O	458 (w)	457 (w)	470 (w)	471 (w)	468 (w)	468 (w)	458 (w)	445 (w)	485-450 ¹⁶⁵ 500-650 ¹⁶¹

w-fraca; mw-média fraca; m-média; ms-média forte; s-forte; sh-fina; br-larga; ADS-anel dissustituído; ATS-anel trissustituído

Tabela 4.10. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de níquel(II), em cm^{-1} .

Vibração	NiL ₁	NiL ₂	NiL ₄	NiL ₅	NiL ₆	NiL ₇	NiL ₉	Literatura
vO-H	-	3482 (w)	-	1585 (w)	-	-	-	3200 (s) ¹⁵⁶ 3550-3200 (s) ¹⁵⁵
vC≡N	2221 (w)	2228 (w)	2230 (w)	2222 (w)	2214 (w)	2213	2222 (w)	2270-2210 (m) ¹⁵⁶ 2260-2222 (w- m) ¹⁵⁵
vC=N	1611 (s)	1617 (s)	1608 (s)	1616 (s)	1627 (s)	1616 (s)	1580 (s)	1690-1650 (w- s) ¹⁵⁶ 1689-1471 (m- s) ¹⁵⁵ 1638-1592 ¹⁶⁵
vC-N	1344 (m)	1344 (m)	1344 (m)	1374 (m)	1368 (m)	1355 (m) 1077 (mw)	1339 (m)	1410-1350 ¹⁶⁵
vC-O	1196 (s)	1273 (ms) 1194 (s)	1255 (s) 1192 (s)	1256 (s) 1181 (s)	1263 (m) 1201 (s)	1183 (s)	1213 (s) 1187 (ms)	1260-1000 1340-1290 ¹⁶⁵ 1315
vC=C_{DAMN}	1521 (s)	1540 (s)	1537 (s)	1548 (s)	1579 (s)	1575 (s)	1521 (s)	1690-1640 (m- w) ¹⁵⁶ 1650-1600 (m- s) ¹⁵⁵
vC=C_{arom.} (def. ax.)	1578 (s) 1438	1576 (s) 1447	1577 (s) 1447	1582 (s) 1443	1579 (s) 1441	1575 (s) 1437	1521 (s) 1459	1600-1475 (w- m) ¹⁵⁶ 1600-1400 ¹⁵⁵ 1626, 1531 ¹⁷²
ADS	753 (s)	-	-	-	-	-	-	1,2: 750 (s) ¹⁵⁶ 1,2: 770-735 (s) ¹⁵⁷
ATS	- - -	730 (s) - -	735 (s) - -	- 852 (m) 834 (m)	- 835 (w) 824 (w)	- 823 (w) 778 (w)	-	1,2,3: 810-750 (s) ¹⁵⁷ 1,2,4: 900-860 (m) ¹⁵⁷ 1,2,4: 860-800 (s) ¹⁵⁷
vNi-N	419 (w) 582 (w)	415 (w) 557 (w)	416 (w) 579 (w)	400 (w) 554 (w)	400 (w) 554 (w)	418 (w) 519 (w)	418 (w) 526 (w)	468(w) ¹⁶⁷
vNi-O	462 (w)	534 (w)	535 (w)	437 (w)	437 (w)	431 (w)	456 (w)	600-300 ¹⁶⁰ 468(w) ¹⁶⁷

w-fraca; mw-média fraca; m-média; ms-média forte; s-forte; sh-fina; br-larga; ADS-anel dissustituído; ATS-anel trissustituído

Tabela 4.11. Bandas características observadas, atribuição tentativa para os espectros vibracionais dos complexos de paládio(II), em cm^{-1} .

Vibração	PdL ₁	PdL ₂	PdL ₄	PdL ₇	Literatura
vC≡N	2238 (w)	2225 (w)	2228 (mw)	2215 (w)	2270-2210 (m) ¹⁵⁶ 2260-2222 (w-m) ¹⁵⁵
vC=N	1609 (m)	1615 (mw)	1626 (m) 1611 (m)	1621 (s)	1690-1650 (w-s) ¹⁵⁶ 1689-1471 (m-s) ¹⁵⁵ 1638-1592 ¹⁶⁵
vC-N	1334 (m)	1337 (m)	1335 (ms)	1354 (ms) 1074 (mw)	1410-1350 ¹⁶⁵
vC-O	1181 (s)	1270 (ms) 1185 (ms)	1252 (s) 1192 (s)	1196 (m)	1260-1000 1340-1290 ¹⁶⁵ 1315
vC=C_{DAMN}	1513 (s)	1545 (m)	1537 (s)	1522 (s)	1690-1640 (m-w) ¹⁵⁶ 1650-1600 (m-s) ¹⁵⁵
vC=C_{DAMN} (def. ax.)	1578 (s) 1431	1573 (s) 1426	1581 (s) 1428	1582 (m) 1423	1600-1475 (w-m) ¹⁵⁶ 1600-1400 ¹⁵⁵ 1626, 1531 ¹⁷²
ADS	748 (m)	-	-	-	1,2: 750 (s) ¹⁵⁶ 1,2: 770-735 (s) ¹⁵⁷
ATS	- - -	730 (mw)	733 (m)	- 822 (w) 787 (w)	1,2,3: 810-750 (s) ¹⁵⁷ 1,2,4: 900-860 (m) ¹⁵⁷ 1,2,4: 860-800 (s) ¹⁵⁷
vPd-N	403 (w) 577(w)	404 (mw) 534 (w)	402(m) 568 (mw)	423 (w) 516 (w)	520-430 ¹⁶¹ 583-508 ¹⁶¹
vPd-O	465 (w)	460 (w)	447 (w)	431 (w)	

w-frac; mw-média fraca; m-média; ms-média forte; s-forte; sh-fina; br-larga; ADS-anel dissubstituído; ATS-anel trissubstituído

Dessa forma, o estudo sistemático dos espectros permitiu a observação de bandas características de modo a corroborar para a hipótese de obtenção dos compostos sugeridos. A primeira região diagnóstica se resume a $3570\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Estiramentos típicos de hidrogênios fenólicos caem nessa região e são bandas fortes e alargadas, em função da formação de ligações de hidrogênio.^{155,158} Em bases de Schiff do tipo salen, essas bandas tornam-se ainda mais largas em função da formação de ligação de hidrogênio intramolecular com nitrogênio imínico¹⁶⁵ (como observado nos modelos de tautomerismo de Ueno^{83,84} – Figura 1.9), que pode causar inclusive desaparecimento dessa banda.⁸⁴ Dessa maneira, nos ligantes desse trabalho essas são bandas muito largas e que ocorrem na extensão $3500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e estão ausentes no espectro dos complexos, sugerindo a abstração dos hidrogênios fenólicos, contribuindo para a hipótese de coordenação.

Bandas típicas que ocorrem em todos os espectros, mas não são referentes aos compostos de interesse, dizem respeito a vibrações do CO_2 atmosférico adsorvidos às pastilhas.

Duas bandas fracas nos arredores de 2360 e 2343 cm^{-1} atribuídas a $\nu_3\text{O-CO}$ e uma terceira fina e fraca em 669 cm^{-1} atribuída a $\nu_2\text{O-CO}$.¹⁶⁰ . As intensidades dessas bandas são diferentes em cada espectro já que a concentração de CO_2 aumenta quanto maior for o tempo de trabalho do experimentador no ambiente e, dessa maneira, é esperado que a obtenção dos espectros das amostras seja realizada em atmosfera com maior concentração de CO_2 quando comparado ao espectro de linha base (sal puro).

Por sua vez, estiramentos característicos do grupo nitrila, que são tipicamente observados entre 2240-2220 cm^{-1} e são deslocados para menores energias quando conjugados,^{155,158} foram observados entre 2228-2214 cm^{-1} nos ligantes, 2225-2210 cm^{-1} nos complexos de cobre, 2230-2213 cm^{-1} nos de níquel e 2238-2215 cm^{-1} nos de paládio, sempre com intensidade fraca. A ausência de duas bandas de nitrila desdobradas é um indício da obtenção das estruturas simétricas propostas e a não presença do produto da monocondensação entre diaminomaleonitrila e salicilaldeído, um subproduto comum das reações envolvidas neste trabalho.^{107,108,112} Os substituintes metóxi e dietilamino na posição 4 causaram enfraquecimento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$.

Outro grupamento cujos estiramentos são diagnósticos para a obtenção dos compostos propostos é a ligação imina, $\text{C}=\text{N}$. Estiramentos de iminas aromática são tipicamente observados entre 1690-1590,^{156,158} sendo que em bases de Schiff do tipo salen são comumente encontradas entre 1650-1600.^{166,174} Os estiramentos $\text{C}=\text{N}$ simétricos e assimétricos ocorrem ambos nas faixas descritas acima e comumente estão sobrepostos,¹⁷⁰ sendo o assimétrico um pouco mais energético.^{104,166,167} Nos ligantes deste trabalho, observa-se tais estiramentos entre 1621-1594 cm^{-1} , nos complexos de cobre entre 1627-1585 cm^{-1} , nos complexos de níquel entre 1627-1580 cm^{-1} e nos complexos de paládio entre 1626-1609 cm^{-1} . Nos compostos L_9H_2 , CuL_3 , CuL_4 , PdL_1 , PdL_4 pode-se observar claramente a quebra de degenerescência entre ν_{ass} e ν_{sim} . De modo geral, a coordenação promove deslocamento dessas bandas para região de menor energia,¹⁶² indicando coordenação do nitrogênio imínico aos centros metálicos.¹⁶⁸ Isso se dá em função da maior polarização da ligação $\text{C}=\text{N}$ após a coordenação dos pares de elétrons do nitrogênio e em função da retrodoação de elétrons do campo cristalino dos centros metálicos aos orbitais π^* da ligação imina, diminuindo, portanto, a ordem da ligação $\text{C}=\text{N}$.¹⁶³ CuL_9 e NiL_9 são os únicos complexos cujos $\nu\text{C}=\text{N}$ estão abaixo dos 1600 cm^{-1} (1585 e 1580 cm^{-1} , respectivamente), cerca de 40 cm^{-1} em frequência abaixo do observado para o ligante livre. Nos ligantes, os substituintes na posição 4 e 5 (L_5H_2 , L_7H_2 e L_9H_2) do anel aromático causam deslocamentos para maiores energias, enquanto o substituinte na posição 3 (L_4H_2) causou

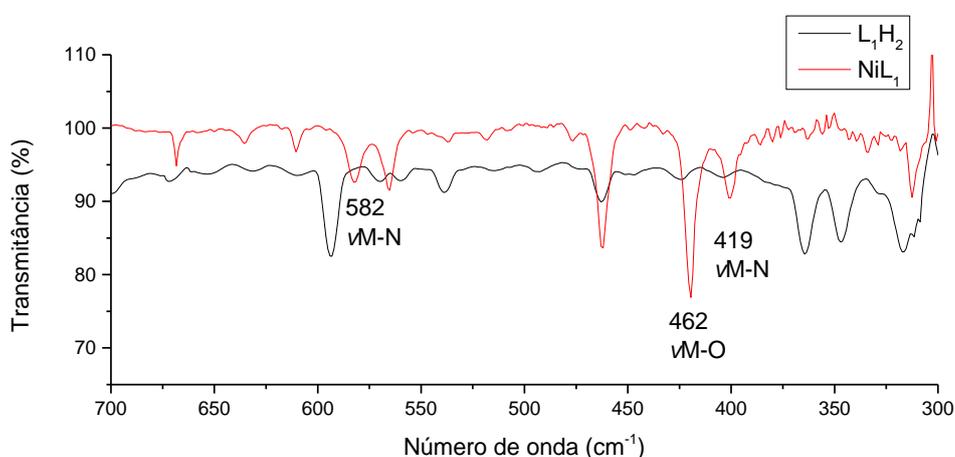
deslocamentos para menores energias. Em função da maior indução de elétrons forma mesomérica ao sistema π realizada pelos substituintes em *para*, o caráter π da ligação imina diminui, como sugerido pelo modelo de Wöhrlé (Figura 1.13). Enquanto espera-se que os substituintes metóxi ou etóxi em *meta* à imina cause diminuição da densidade eletrônica dessa ligação, observa-se efeitos opostos para L₄H₂ e L₉H₂, com expressiva diminuição de 25 cm⁻¹ no primeiro caso e aumento de 5 cm⁻¹ no segundo. Pode-se dizer, de modo geral, que os substituintes causaram deslocamentos da banda da imina para maiores frequências em comparação com os compostos sem substituinte.

Na região de 1650-1500 cm⁻¹ pode-se observar a presença de 3-4 bandas de alta intensidade, características de tais compostos.¹⁶² Além das bandas atribuídas às ligações C=N, nessa região ligações C=C aromáticas apresentam duas vibrações referentes à deformações axiais entre 1600-1585 cm⁻¹ e 1500-1400 cm⁻¹, sendo bandas que podem apresentar desdobramentos e são fortemente dependentes dos substituintes.^{156,158} Em adição, ligações olefinas conjugadas ocorrem na região de 1600 cm⁻¹,¹⁵⁸ e a presença dos grupamentos nitrilas faz com que essas bandas sejam deslocadas para regiões de menor energia. Os estiramentos referentes às ligações C=C aromáticas foram identificadas entre 1586-1512 e 1454-1423 cm⁻¹ nos compostos desse trabalho e, de modo geral, observa-se deslocamento para regiões de menores energias após coordenação, com exceção dos compostos com o ligante L₇. Os estiramentos referentes a ligação C=C do resíduo de DAMN foram atribuídos entre 1607-1513 cm⁻¹, com deslocamentos similares para menores energias, também com a exceção do ligante L₇. O comportamento diverso do substituinte N(Et)₂ pode ser explicado recorrendo-se aos parâmetros de Hammet (Tabela 4.2), já que dentre os substituintes estudados ele é o único que direciona densidade eletrônica de maneira mesomérica tanto para a posição *meta* quanto para a posição *para*.^{145,146} Ao mesmo tempo, sendo esse o grupo com menor eletronegatividade, a retirada de elétrons do anel aromático por efeito indutivo também é minimizada. Dessa forma, esse é o grupo que exerce o maior efeito doador de elétrons, que são racionalmente inseridos em um grande sistema conjugado, como sugerido pelo modelo de Wöhrlé (Figura 1.13). Tal como observado para a ligação imina, os compostos com substituinte mostram fortalecimento de ligação C=C referente ao resíduo de DAMN em comparação aos compostos sem substituinte.

Bandas estruturais importantes referentes a ligações como C-O_{fenólico} e C-N_{imina} podem ser observadas abaixo dos 1400 cm⁻¹ e embora a literatura indique grandes faixas de ocorrência dessas bandas, como 1260-1000 cm⁻¹ para C-O_{aromático},¹⁵⁵ 1350-1250 cm⁻¹ para C-N_{alifático}¹⁵⁹ e 1250-1020 para C-N_{aromático},¹⁵⁹ para bases de Schiff do tipo salen vC-O é

tipicamente observada entre 1290-1270 e ν C-N entre 1410-1350 cm^{-1} .^{165,166,175} A região de 1400-1100 cm^{-1} dos espectros possui alta densidade de bandas, no entanto essas bandas de interesse foram identificadas entre 1213-1149 cm^{-1} para a ligação C-O_{fenólico} e 1391-1334 cm^{-1} para C-N_{imina}. Observa-se deslocamentos das bandas referentes a C-N para menor energia mediante coordenação, o que é esperado, já que o comprometimento do par de elétrons do nitrogênio na ligação coordenada aumenta sua eletronegatividade, bem como aumenta a polarização das ligações em que esse átomo está envolvido. Nesse caso os compostos envolvendo tanto L₅ quanto L₇ são exceções, já que envolvem substituintes que são compostos *para* direcionadores e estão em *para* com relação ao grupo imina, o que introduz, em maior proporção, parcial caráter π à ligação C-N por meio da conjugação estendida. No caso da ligação C-O, observa-se que os deslocamentos mediante à coordenação ocorrem para regiões de maior energia, como tipicamente observado para compostos similares.¹⁶³⁻¹⁶⁵ No comparativo entre centros metálicos, os complexos de cobre apresentam ν C-N em maiores frequências do que os complexos de níquel e paládio, que são próximas, mas um pouco maiores no níquel. Isso pode ser explicado pela presença de um elétron a mais no campo cristalino do cobre, d^9 , que garante menor redução na densidade eletrônica das ligações estabelecidas pelo nitrogênio através da retrodoação. Ainda na comparação entre centros metálicos, nota-se que a frequência de C-O é maior para complexos de níquel, indicando menor polarização desta ligação e, por conseguinte, menor polarização de ligação M-O. Quanto aos ligantes, o efeito dos substituintes é o contrário ao observado para a ligação C=N, tendo em vista que o composto com substituinte na posição 3 (L₄H₂) possui ν C-N em maiores frequências do que o composto sem substituinte (L₁H₂), que por sua vez, tem frequência maior do que aqueles com substituintes nas posições 4 e 5 (L₅H₂, L₇H₂ e L₉H₂). Esse é um bom indício de que o fortalecimento da ligação C=N causa aumento da eletronegatividade do átomo de nitrogênio, o que, por sua vez, resulta na maior polarização da ligação C-N e, portanto, há enfraquecimento desta ligação e deslocamento das bandas para menores frequências. Não se pode observar nenhum efeito similar nos complexos. No que se refere às ligações C-O, as frequências de vibração nos ligantes livres sugerem que todos os substituintes causam fortalecimento dessa ligação em comparação ao ligante sem substituintes nos anéis aromáticos, sendo os efeitos mais intensos em L₇H₂ e L₄H₂ (1186 e 1179 cm^{-1}). Para complexos de cobre e paládio os efeitos são similares, embora sejam mais discretos e não se possa observar um padrão dependente da natureza química ou da posição do substituinte nos anéis aromáticos, com exceção do CuL₇. A presença de substituintes causa fortalecimento da ligação C-O, mas nenhuma tendência pode ser observada quanto a ligação C-N. Apesar disso, o substituinte metóxi na posição 5 causou enfraquecimento da ligação C-N.

O surgimento de bandas referentes aos estiramentos metal-ligante são de ímpar relevância na caracterização dos complexos e ocorrem em regiões de baixa energia ($>800\text{ cm}^{-1}$).¹⁶¹ Embora sejam bandas ausentes nos espectros dos ligantes, a identificação é dificultada por sua baixa intensidade e complexidade.^{161,165} A atribuição das $\nu\text{M-O}$ e $\nu\text{M-N}$ é controversa na literatura, sobretudo pelo acoplamento dessas vibrações.^{161,165,173} A atribuição adotada nessa tese inclui: $\nu\text{Cu-N}$ entre $575\text{-}541$ e $363\text{-}348\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{Cu-O}$ entre $471\text{-}445\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{Ni-N}$ entre $582\text{-}519$ e $419\text{-}400\text{-}348\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{Ni-O}$ entre $535\text{-}431\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{Pd-N}$ entre $577\text{-}516$ e $436\text{-}402\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{Pd-O}$ entre $465\text{-}431\text{ cm}^{-1}$. A Figura 4.7 ilustra o surgimento das bandas referentes às ligações metal ligante em L_1H_2 e seu complexo de níquel(II). A discussão sobre estudos cristalográficos com CuL_1 e NiL_1 na seção 4.1.7 desta tese indica que as ligações metal-ligante são mais curtas em NiL_1 em comparação com CuL_1 , esperando-se, portanto, que as ligações Ni-O e Ni-N possuam vibrações levemente mais energéticas, já que ambos os metais possuem massas similares. De modo geral a presença de substituintes causa o deslocamento das vibrações referentes as ligações M-N para regiões de menor frequência.



Fonte: o autor

Figura 4.7. Sobreposição dos espectros vibracionais de L_1H_2 e NiL_1 , de 700 a 300 cm^{-1} , com destaque do surgimento das bandas referentes às ligações M-N e M-O.

4.1.4 - Medidas de condutividade iônica molar

A determinação da condutividade iônica molar de um composto inorgânico é um passo essencial para obtenção de informações estruturais importantes, modos de coordenação e comportamento em solução.¹⁷⁶ A condutividade iônica molar, Λ_m , é definida na equação 4.1

$$\Lambda_m = \frac{\lambda}{c} \quad (4.1)$$

em que λ é a condutividade iônica (dada em $S \cdot cm^{-1}$) e c é a concentração da substância em interesse.¹⁷⁶ A condutividade iônica é obtida diretamente através do condutivímetro, e é definida na equação 4.2

$$\lambda = \frac{1000k}{R \cdot c} \quad (4.2)$$

em que k é a constante de célula e R a resistência medida (dada em ohm, Ω).

Com base no supracitado, foram obtidos valores de condutividade molar dos compostos de coordenação em estudo em solução de DMSO ou DMF, em concentrações próximas a $c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Os valores de condutividade iônica, concentração e condutividade molar estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Condutividade iônica, λ , concentração, c , e condutividade molar, Λ_m , dos complexos em DMSO.

Composto	λ , condutividade iônica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	c , concentração ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Λ_m , condutividade molar ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
CuL₁	6,00	1,14	5,27
CuL₂	1,51	1,12	1,35
CuL₃	8,71	0,87	10,04
CuL₄	1,29	0,97	1,34
CuL₅	4,28	0,90	4,74
CuL₆	3,62	0,98	3,69
CuL₇	0,65	1,10	0,59
CuL₈	3,57	1,10	3,25
CuL₉	0,44	1,03	0,43
NiL₁	0,74	1,21	0,61
NiL₂	0,40	0,94	0,43
NiL₃	0,04	0,32	0,12
NiL₄	0,00	1,04	0
NiL₅	0,02	1,09	0,02
NiL₇	0,15	1,01	1,14
NiL₈	0,22	0,94	0,23
PdL₁	1,05	1,12	0,94
PdL₂*	0,15	0,73	0,21
PdL₃	16,93	0,81	20,87
PdL₄*	0,05	0,73	0,07
PdL₅	2,78	0,97	2,87
PdL₆	4,27	0,94	4,56
PdL₇*	10,99	0,48	22,91
PdL₈	27,29	1,03	25,74
PdL₉	6,86	0,67	10,31

* em DMF

De acordo com a literatura,^{177,178} a condutividade em DMSO dá informações eletrolíticas sobre os compostos solubilizados ($c \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de acordo com as janelas de condutividade molar, em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $0 \leq \Lambda_m \leq 20$ para não eletrólitos; $20 \leq \Lambda_m \leq 70$ para eletrólitos 1:1 e; $54 \leq \Lambda_m \leq 110$ para eletrólitos 2:1. Para a condutividade em DMF, as seguintes

janelas são reconhecidas:^{177,178} $0 \leq \Lambda_m \leq 37$ para não-eletrólitos e $37 \leq \Lambda_m \leq 122$ para eletrólitos 1:1, em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os complexos do presente trabalho, de modo geral, apresentaram condutividade equivalente a compostos não-eletrólitos, sendo que as exceções formais são PdL₃ e PdL₈, com condutividades molares em DMSO $\Lambda_m > 20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. As estruturas propostas vão ao encontro do observado, já que os centros metálicos possuem carga 2+ e os ligantes possuem dois hidrogênios fenólicos ácidos, resultando em uma estrutura final neutra. A análise racional das estruturas permite ainda a suposição de que os complexos cujas condutividades molares se mostraram equivalentes a eletrólitos 1:1 podem ser fruto da retenção de um dos hidrogênios (potencialmente fomentada pelas condições ácidas nas quais os compostos foram sintetizados) fenólicos, resultando em um complexo catiônico de carga 1+ e potencial cloreto como contraíon (proveniente do precursor metálico, [PdCl₂(ACN)₂]). Apesar disso, como a condutividade iônica molar é dependente da concentração, é também função da massa molar da espécie em estudo, isso significa que quando há formação de espécies di-, tri- ou poliméricas os valores obtidos podem levar a conclusões errôneas.¹⁷⁶

4.1.5 - Ressonância magnética nuclear

A técnica espectroscópica de ressonância magnética nuclear é um método potente para elucidação, identificação e caracterização estrutural de moléculas orgânicas e inorgânicas. Os espectros de RMN de ¹H são ilustrados pelo espectro do complexo PdL₇ alocado na Figura 4.8 e os demais espectros podem ser consultados na seção B dos apêndices desta Tese. As atribuições tentativas dos sinais dos espectros obtidos estão sumarizadas na Tabela 4.13, que também traz estrutura esquemática genérica com numeração utilizada.

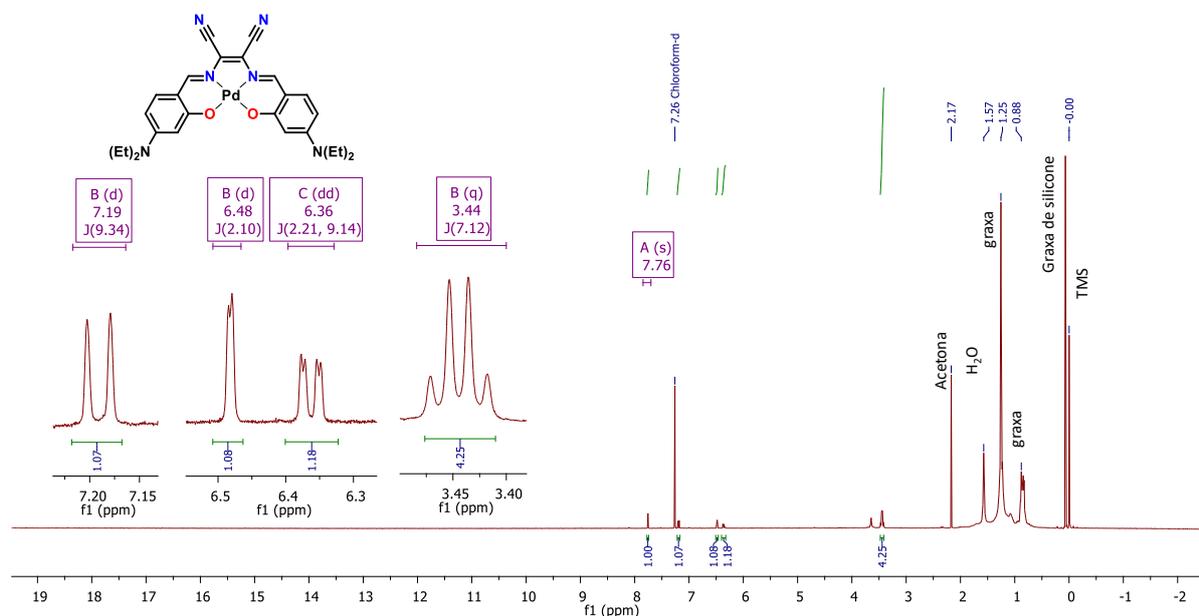
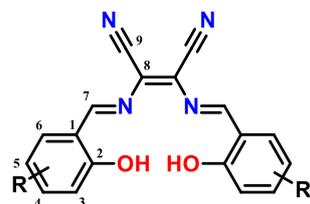


Figura 4.8. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do complexo PdL_7 .

Tabela 4.13. Esquema estrutural genérico numerado e atribuição tentativa dos espectros de RMN de ^1H , com ou solvente residual ou TMS como referência (deslocamentos químicos, δ , em ppm e constantes de acoplamento, J , em Hz).



	L_1H_2	L_5H_2	NiL_7	NiL_8	PdL_1	PdL_7
Solvente	CDCl_3	$\text{DMSO}-d_6$	CDCl_3	$\text{DMSO}-d_6$	$\text{DMSO}-d_6$	CDCl_3
H₃	6,64 (s)	6,38 (s)	6,31 (m)	6,80 (s)	7,18 (d, $^3J=8,06$)	6,48 (d, $^4J=2,15$)
H₄	-	-	-	7,10 (s)	7,60 (t, $^3J=6,51$)	-
H₅	7,00 (s)	6,46 (d, $^3J\approx 8$)	6,34 (d, $^4J=2,13$)	-	6,84 (t, $^3J=6,51$)	6,36 (dd, $^3J=6,51$; $^4J=2,15$)
H₆	7,52 (s)	7,73 (d, $^3J\approx 8$)	7,09 (d, $^3J=9,06$)	8,04 (s)	7,91 (d, $^3J=8,06$)	7,19 (d, $^3J=9,24$)
H₇	8,90 (s)	8,85 (s)	7,51 (s)	9,22 (s)	8,61 (s)	7,76 (s)
H_(R)	-	10,77 (s, OH); 11,49 (s, OH)	3,41 (q, $^3J=7,13$, CH_2) 1,22 (t, $^3J=7,13$, CH_3)	-	-	3,44 (q, $^3J=7,12$, CH_2)
H(OH)	11,65 (s)		-	-	-	-

Os espectros de RMN foram obtidos em diferentes solventes, a depender da melhor solubilidade de cada compostos nos solventes deuterados disponíveis, o que dificulta a comparação entre os espectros. A atribuição foi realizada com base em compostos similares reportados na literatura.^{110,112,141-143} De modo geral, pode-se verificar o comportamento simétrico dos compostos, tendo em vista a equivalência dos hidrogênios com base no plano σ_v que intersecta a ligação C=C do resíduo de diaminomaleonitrila e divide os compostos em duas frações racionalmente iguais. Esse fato é válido mesmo para os complexos, que, de acordo com estudos cristalográficos da literatura,^{109,143,179-181} podem tem a simetria diminuída pela projeção do centro metálico para fora do plano σ_v que contém a molécula.

De acordo com a literatura, o sinal referente ao hidrogênio ligado ao grupo imina ocorre entre 7,5 e 10 ppm e esses sinais foram identificados entre 7,51 e 9,22 ppm. A comparação entre L_1H_2 e PdL_1 , embora com diferentes solventes, indica blindagem deste hidrogênio após a coordenação, bem como observado por Borisov¹¹⁰ entre L_7H_2 e PdL_7 e por Lacroix¹¹² entre L_7H_2 e NiL_7 . A proteção desse hidrogênio pode estar associada a retrodoação de elétrons exercida pelos orbitais do centro metálico ao orbital π^* do grupamento imina.

Os sinais referentes aos hidrogênios fenólicos, atribuídos entre 10,77 e 11,65 ppm nos espectros ligantes estão ausentes nos espectros dos complexos, aspecto condizente com a hipótese de desprotonação dos ligantes mediante coordenação. No que se refere aos hidrogênios dos grupos fenólicos dos substituintes, ele não pode ser observado no espectro do complexo NiL_8 e esse aspecto é atribuído à potencial troca com deutério,¹⁵⁶ tendo em vista que pode ser observada banda refere ao grupo OH no espectro de Infravermelho deste composto.

Os hidrogênios aromáticos que, de acordo com a literatura,¹⁵⁶ são tipicamente encontrados entre 6,5-8,0 ppm, foram aqui observados entre 6,31-8,04 ppm. A posição dos substituintes e conseqüente padrão de acoplamento entre os hidrogênios aromáticos auxiliaram na atribuição, já que hidrogênios em carbonos adjacentes possuem $^3J_{orto}=7-10$ Hz e hidrogênios em carbonos em β entre si possuem. $^4J_{meta}=2-3$ Hz. Os acoplamentos a curta distância observados têm valores entre 6,51 e 9,06 Hz e os a longa distância entre 2,13 e 2,15 Hz.¹⁵⁶ Note que a resolução dos sinais obtidas nos espectros não permitiram a observação de todos os acoplamentos esperados.

A literatura geral descreve que hidrogênios alifáticos apresentam sinais entre 0,7 e 1,3 ppm para CH_3 e 1,2 e 1,4 ppm para CH_2 . Para os compostos contendo o ligante $[L_7]^2$ observou-se sinais de CH_3 próximos a 1,2 ppm e CH_2 próximo a 3,4 ppm. Os valores referentes

ao fragmento metileno se encontram em valores significativamente maiores aos indicados na literatura porque ele encontra-se diretamente ligado a um átomo de nitrogênio, elemento mais eletronegativo, caracterizando a desblindagem dos hidrogênios do fragmento CH₂.

Para estudo do efeito do metal, na comparação entre os espectros de NiL₇ e PdL₇, nota-se sutil desblindagem de todos os sinais de ¹H do complexo de paládio, como ilustrado na Figura 4.9. Esse efeito pode ser função da maior proximidade de energias entre os orbitais de fronteira do ligante e dos orbitais *d* do metal que estabelecem a ligação. Isso porque a ligação entre os orbitais *3d* do níquel e os orbitais moleculares do ligantes situados na vizinhança do átomo de nitrogênio potencialmente ocorrerá com maior sobreposição orbitalar do que aquela estabelecida com os orbitais *4d* do paládio, uma vez que o nitrogênio pertence ao segundo período da tabela periódica. Nesse contexto, a retrodoação dos elétrons *d* situados nos orbitais não-ligantes do centro metálicos ao orbital π* da imina conjugada ocorre de maneira mais efetiva no complexo de níquel, garantindo maior proteção dos hidrogênios da molécula.

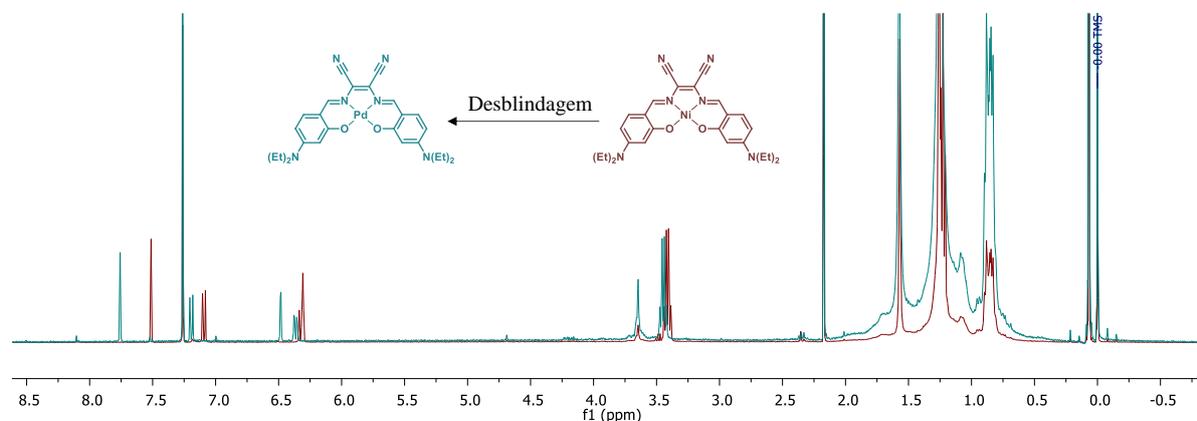


Figura 4.9. Sobreposição dos espectros de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de NiL₇ e PdL₇ com TMS como padrão interno, e elucidação da desblindagem do complexo de níquel para o de paládio.

4.1.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível

A obtenção de espectros de absorção na região do UV-Vis é uma ferramenta útil de caracterização das propriedades eletrônicas de compostos, sobretudo em solução. Quando combinada com demais técnicas pode fornecer importantes informações estruturais e sobre presença de grupos funcionais de interesse.¹⁵⁶ Para diversos compostos de coordenação o espectro eletrônico é um método útil na detecção da magnitude do efeito dos ligantes no campo

ligante do centro metálico, através do estudo de transições eletrônicas centradas no metal (*d-d*), além de viabilizar o estudo da estrutura, geometria e simetria dos complexos em estudo.¹⁸²

Os espectros eletrônicos foram obtidos a partir de soluções de concentrações próximas a $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de DMSO ou DMF, e podem ser consultados na seção C dos apêndices desta tese. A análise dos espectros, identificação das bandas que os compõem e cálculo de suas absorvidades molares estão sumarizados na Tabela 4.14. O cálculo das absorvidades molares foi realizado de acordo com a lei de *Lambert-Beer*,¹⁸² apresentada na equação 4.3

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (4.3)$$

em que *A* é a absorbância, ε a absorvidade molar, *b* o caminho óptico e *c* a concentração.

Transições eletrônicas observadas de 270 até 450 nm que podem ser identificadas tanto nos espectros dos ligantes quanto dos complexos foram atribuídas como transições internas do ligante. Bandas referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ de cromóforos C=C e C=N comumente ocorrem em regiões entre 270 e 300 nm, podendo ocorrer deslocamento batocrômico quando sistema em questão apresenta conjugação.¹⁶⁴ As três transições $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes ao anel aromático geralmente ocorrem entre 180 e 260 nm e as nitrilas α, β -insaturadas absorvem tipicamente na região de 213 nm, sendo possível o deslocamento batocrômico na presença de conjugação ou de grupos elétron-indutores.¹⁵⁵ Nesse sentido, as conjugações esperadas nos ligantes e complexos de acordo com a Figura 1.13 viabilizam que as transições eletrônicas citadas ocorram a partir de radiações dentro da janela estudada. A Tabela 4.14 sumariza as bandas identificadas no espectro, bem como suas atribuições tentativas.

Tabela 4.14. Bandas observadas nos espectros eletrônicos (DMSO, 1100-270 nm) em atribuições tentativas em função da região do espectro, com comprimento de onda, λ , em nm e absorvidade molar, ε , em $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ λ ($\varepsilon_{\text{máx}}$)	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ ($\varepsilon_{\text{máx}}$)	TCML λ ($\varepsilon_{\text{máx}}$)	TCIL λ ($\varepsilon_{\text{máx}}$)
L ₁ H ₂	290 (8600) ^{sh}	395 (18800)	-	614 (31100)
L ₄ H ₂	306 (8800) ^{sh}	409 (16900)	-	622 (21000)
L ₅ H ₂	304 (8000) ^{sh}	366 (9400) 490 (44500)	-	567 (36600)
L ₇ H ₂	302 (10100) 364 (17300)	383 (23100) 441 (18200)		577 (55700)
L ₉ H ₂	299 (8400)	371 (18100) 481 (19900)	-	656 (10500)

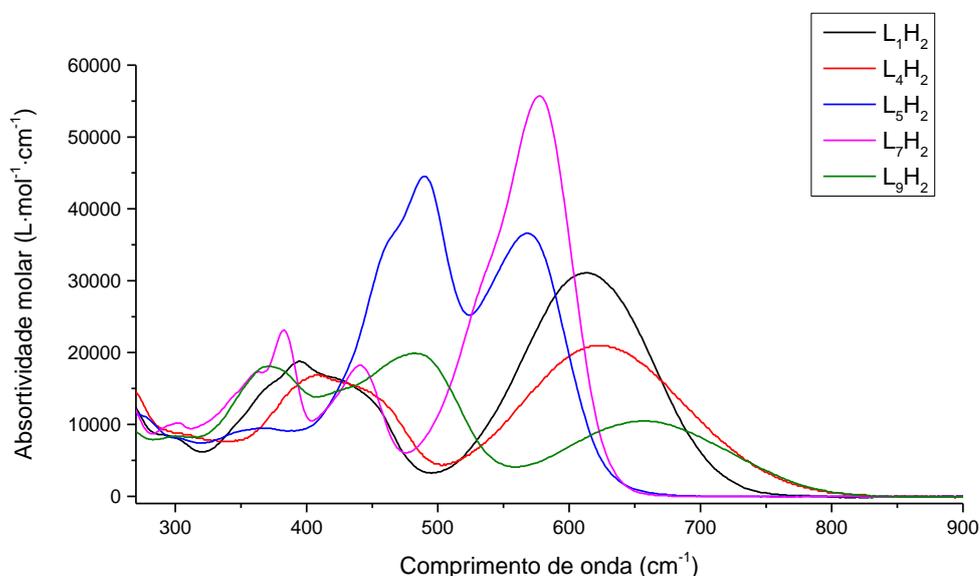
Continua...

...Continuação

CuL ₁	283 (16700) 315 (15400)	385 (23400) 372 (22500)	499 (12400)	544 (13100)
CuL ₂	303 (10300) 319 (9800)	352 (16400)	429 (17100)	558 (6100)
CuL ₃	314 (9400)	346 (15600) 399 (13400)		542 (8100)
CuL ₄	335 (8500)	392 (9300)		517 (5700)
CuL ₅ (THF)	266 (25300) 340 (40900)	376 (25000) 395 (23200)	463 (18300)	528 (31300)
CuL ₆		341 (24700) 379 (18200)	461 (11300)	540 (20600)
CuL ₇	351 (25000)	439 (19500) 387 (39100)		584 (46600)
CuL ₈	310 (15300) ~323 (14400) ^{sh}	384 (16500)	~409 (14200) ^{sh}	574 (9500)
CuL ₉	272 (21900) 303 (15900)	375 (20800) ~401 (17300) ^{sh}	552 (11500)	602 (11600)
NiL ₁	303 (19900)	355 (16600) 376 (18300)	435 (12400) 525 (12700)	588 (12700)
NiL ₂	317 (15400)	344 (17000)	414 (21100) ^{sh} 438 (24200)	587 (9700) ^{br}
NiL ₃	~314 (13600) 329 (13900)	406 (14900) ~427 (13600)	478 (9000)	~587 (5300) ^{br}
NiL ₄	315 (7700)	~400 (6300) ^{sh} 430 (7200)	~486 (4400) ^{sh}	~583 (2700) ^{br}
NiL ₅	306 (10100) 344 (16600)	~402 (9400)	~466 (11300) ^{sh} 517 (17200)	~590 (11400)
NiL ₇	307 (9900) 344 (14600)	398 (39600)	444 (20400) ~540 (27800) ^{sh}	582 (59300)
NiL ₈	317 (13300)	344 (14900)	412 (18500) 438 (21400)	587 (8600) ^{br}
PdL ₁	293 (19900) 327 (14200)	384 (17900) 407 (23600)	475 (10400)	536 (14800)
*PdL ₂	301 (19200)	351 (8600) ^{sh} 373 (8600) ^{sh}	444 (18900)	559 (2600)
PdL ₃	290 (14900)	363 (14500) 436 (21900)	413 (15800) ^{sh}	557 (7900)
*PdL ₄	299 (10700)	360 (7400) 436 (12100)	471 (4300)	558 (3700)
PdL ₅	~272 (12500) ^{br}	344 (23000) 432 (22400) ^{sh}	490 (41600)	522 (31600) ^{sh}
PdL ₆	288 (8800)	342 (21400) 418 (14200)	~494 (20000) ^{sh}	526 (26500)
*PdL ₇	318 (9200) ^{sh}	383 (24200)	440 (16700)	540 (24000) ^{sh} 584 (59800)
PdL ₈	304 (12400)	~342 (13200) ^{sh} 400 (19500)	421 (16800)	617 (9700)
PdL ₉	303 (15200)	~371 (15200) ^{sh} 393 (22400)	413 (19800)	597 (12600)

*Em DMF; sh-ombro; br-larga; quando indicado sh, ϵ não é máximo.

Nos espectros dos ligantes (Figura 4.10), por exemplo, pode-se observar a presença de bandas na região do visível de alta absortividade molar, entre 550 e 700 nm e que perdem intensidade nos complexos, potencialmente pelo maior comprometimento da disponibilidade de elétrons no oxigênio fenólico após coordenação. Essas bandas também foram relatadas na literatura^{110,138,141,142,171,183–185} e são típicas de transferência de carga interna do ligante (TCIL) e que estão presentes pois esses são compostos com características doador-aceptor-doador.^{185,186} Estudos de desconvolução (Figura 4.11 e Apêndices) demonstram que o máximo referente à transferência de carga interna do ligante é composto por ao menos duas bandas. Quando comparados aos compostos sem substituinte, aqueles com substituintes na posição 5 do anel aromático causam mais intenso deslocamento batocrômico dessas bandas, além de efeito hipocrômico.¹⁸⁷ Por outro lado, substituintes na posição 4 causam deslocamentos hipsocrômicos e efeito hiperacrômico.¹⁸⁸



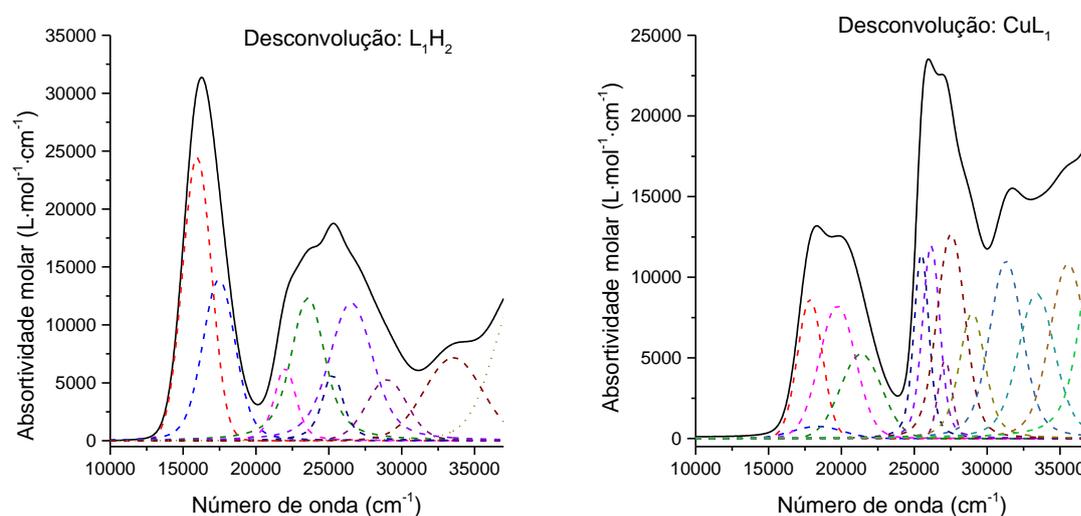
Fonte: o autor

Figura 4.10. Espectros de UV-Vis dos ligantes, de 270 a 900 nm, em DMSO.

Bandas potencialmente diagnósticas referentes a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=N nos ligantes, tipicamente reportadas próximas a ~ 425 nm, não puderam ser observadas por estarem sobrepostas por bandas mais intensas.¹⁶⁶

Ainda na região do visível dos espectros dos complexos podem ser observados “ombros” tentativamente atribuídos a transferências de carga do metal para o ligante (TCML). O surgimento dessas bandas é esperado, tendo em vista que os centros metálicos em estudo

possuem configuração d^8 , para níquel(II) e paládio(II), e d^9 para cobre(II), e os ligantes são π -aceptores em função de seus grupos imina, cujas acidez são intensificadas pela presença de grupos nitrila conjugados. Estudos de desconvolução indicam que as bandas de TCML nessa região ocorrem entre 560 e 450 nm para todos os metais, sendo encobertas pelas bandas de TCIL. Os estudos sugerem ainda que as bandas ocorrem em regiões de mais baixa energia para os complexos de níquel e paládio.



Fonte: o autor

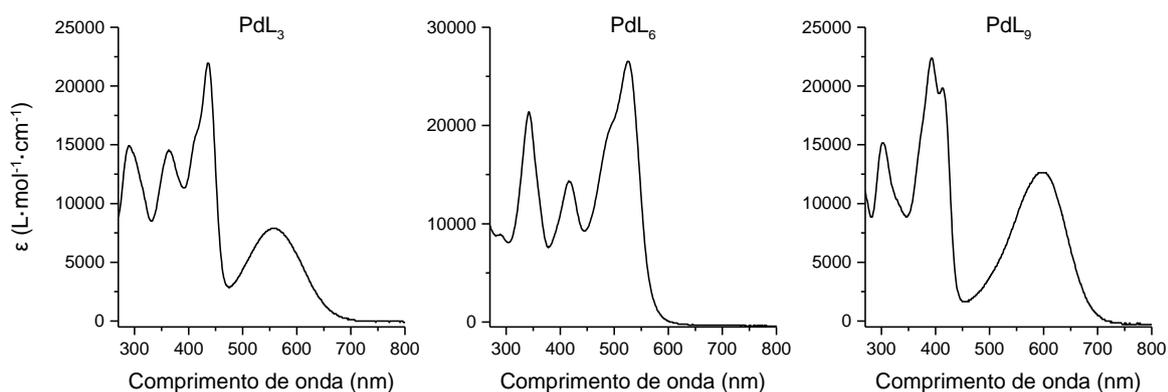
Figura 4.11. Estudos de desconvolução do Ligante L₁H₂ e CuL₁, ambos realizados a partir dos espectros em DMSO, entre 10000-37000 cm⁻¹ (1000-270 nm).

No que se refere às transições centradas no ligantes $C=N_{\pi} \rightarrow \pi^*$, com máximo observado entre 394-490 nm nos ligantes livres, pode-se observar um deslocamento hipsocrômico mediante coordenação, com máximos entre 379-439 nm para complexos de cobre, entre 376-430 nm para complexos de níquel e 384-440 nm para complexos de paládio. Isso se dá em função da retrodoação de elétrons presentes no campo cristalino dos centros metálicos ao orbital π^* da imina, já que a combinação linear desses orbitais renderá, além do orbital ligante, um orbital antiligante de maior energia do que o disponível no ligante livre.

Transições centradas no metal ($d \rightarrow d$) não puderam ser observadas nos espectros, uma vez que são bandas de baixa intensidade ($\epsilon_{\text{máx}} < 250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que ocorrem de 650-550 nm em complexos [Cu(salen)],^{141,165,189,190} de 450-550 nm em complexos [Ni(salen)]^{141,190,191} e em regiões de maior energia para complexos de Pd(II),¹⁹² estando, portanto, sobrepostas por bandas de intensidades bem mais expressivas. É comum que transições centradas no metal de

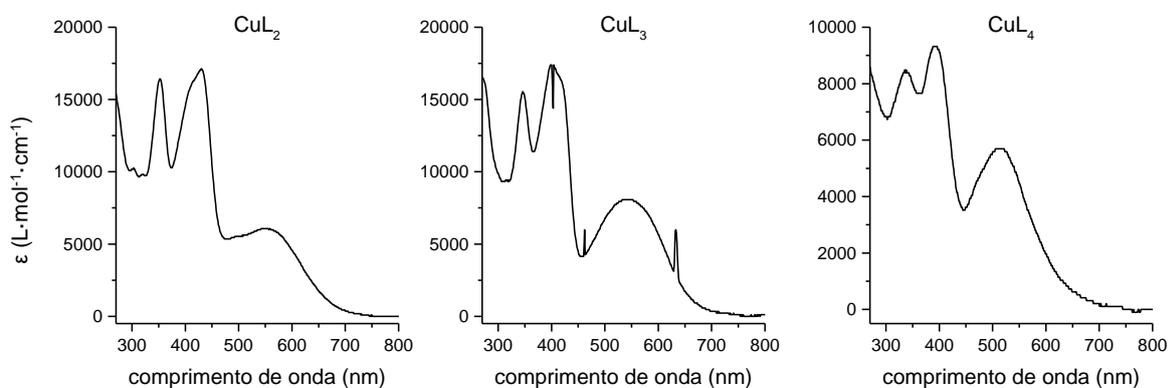
complexos de paládio não sejam claramente observáveis em estudos eletrônicos de absorção por estarem sobrepostas.¹⁹³ Os estudos de desconvolução não foram suficientes para identificação dessas bandas.

Estudos do efeito do substituinte permitem observar que a morfologia do espectro é mais dependente da posição do substituinte do que de sua natureza química. Na Figura 4.12 os espectros eletrônicos dos complexos de paládio com substituinte metóxi apresentam morfologias distintas, enquanto na Figura 4.13 os complexos de cobre com substituintes na posição 3, hidróxi, metóxi e etóxi. Pode-se observar que o substituinte etóxi causa efeito hipocrômico em seus espectros eletrônicos.



Fonte: o autor

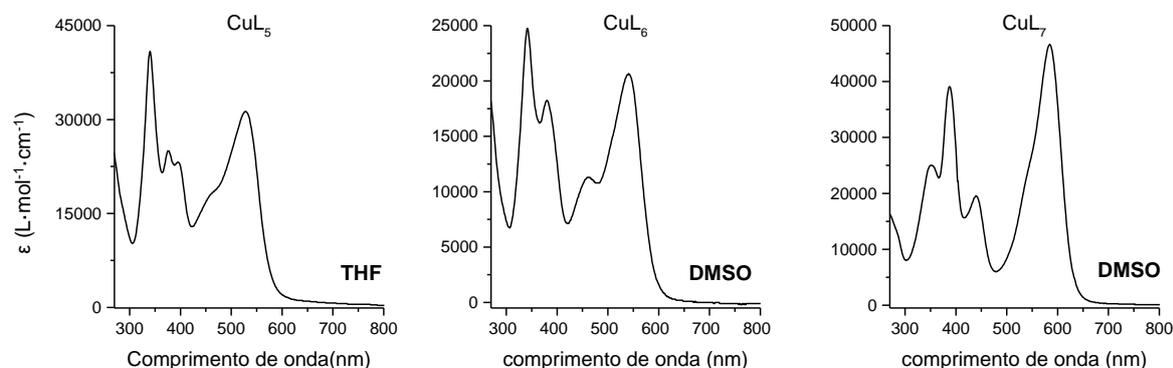
Figura 4.12. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de complexos de paládio(II) com substituinte metóxi nos anéis aromáticos nas posições 3 (PdL_3), 4 (PdL_6) e 5 (PdL_9).



Fonte: o autor

Figura 4.13. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de complexos de cobre(II) com substituinte hidróxi (CuL_2), metóxi (CuL_3) e etóxi (CuL_4) na posição 3 dos anéis aromáticos.

Embora nos exemplos apresentados na Figuras 4.12 e 4.13 os átomos ligados diretamente ao anel aromático sejam todos oxigênicos, a morfologia dos espectros dos complexos cujos substituintes variam os átomos doadores (substituintes na posição 4: hidróxi, metóxi e dietilamino), a morfologia também se conserva, embora haja significantes efeito hipercrômico e deslocamento batocrômico nas bandas para o substituinte com átomo doador de nitrogênio, como observado na Figura 4.14.



Fonte: o autor

Figura 4.14. Espectros eletrônicos (270-800 nm, $c \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de complexos de cobre(II) com substituinte hidróxi (CuL_5), metóxi (CuL_6) e dietilamino (CuL_7) na posição 4 dos anéis aromáticos.

No que se refere ao efeito do centro metálico aos espectros, na Figura 4.15 apresenta-se os espectros de CuL_1 , NiL_1 e PdL_1 para efeitos de comparação. Pode-se observar a manutenção da morfologia do espectro, no entanto, com o surgimento evidente de banda referente a TCML próximo aos 400 nm nos complexos de níquel e paládio. De fato, os estudos de desconvolução indicam surgimento de TCML nos espectros referentes aos complexos de níquel e paládio entre 475 e 350 nm, não observável nos espectros de cobre.

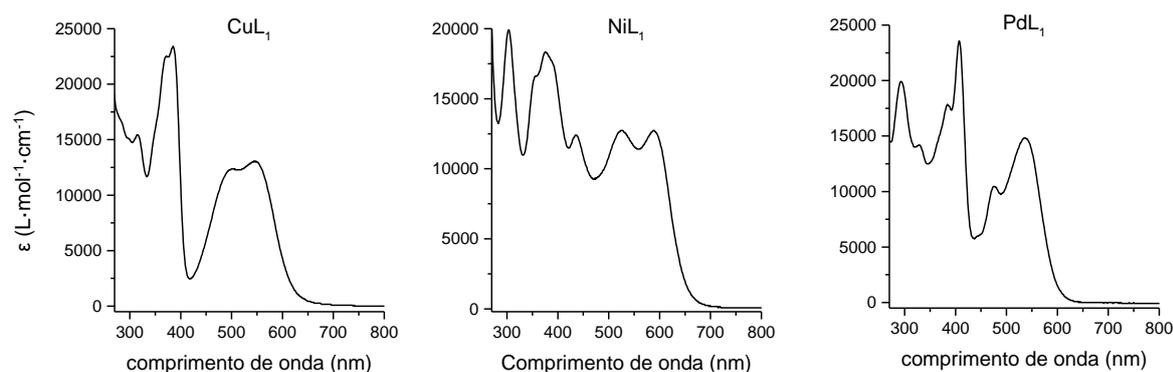


Figura 4.15. Espectros eletrônicos (DMSO, 270-800 nm, $c \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II) com o ligante sem substituintes no anel aromático, $[\text{L}_1]^{2-}$.

4.1.7 - Difração de Raios-X de monocristal

A difração de raios-X de monocristal é uma técnica analítica não destrutiva em que o bombardeamento de radiação ao monocristal em diferentes ângulos leva a um padrão de difração que é convertido em um mapa de densidade eletrônica. Por sua vez, um modelo representativo de célula unitária pode ser construído, com informações médias sobre posição dos átomos, distâncias de ligação e orientações relativas. Dessa maneira, essa técnica possui alta confiabilidade quanto à composição de amostras cristalinas e é comumente utilizada como parâmetro de obtenção de estruturas.¹⁹⁴

Obtiveram-se cristais adequados para difração dos complexos NiL₁ e CuL₉ por lenta evaporação de soluções produzidas a partir de materiais amorfos dos complexos em etanol ou em metanol, sendo que NiL₁ foi obtido em duas formas cristalográficas, com e sem molécula de água co-cristalizada. A difração dos cristais e refinamento das estruturas foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural do Instituto de Física da USP/São Carlos, sob supervisão do Prof. Dr. Javier Ellena. Na Tabela 4.15 estão sumarizados os dados cristalográficos e de refinamento do modelo estrutural.

Tabela 4.15. Dados do cristal e estatística de refinamento para NiL₁, NiL₁·¼H₂O e CuL₉.

Complexo		NiL ₁	NiL ₁ ·¼H ₂ O	CuL ₉
Fórmula estrutural		C ₁₈ H ₁₀ N ₄ NiO ₂	C ₁₈ H _{10,5} N ₄ NiO _{2,25}	C ₂₀ H ₁₄ CuN ₄ O ₄
Densidade calculada (g/cm ³)		1,685	1,578	1,593
μ (mm ⁻¹)		1,340	1,242	1,277
Massa molar (g/mol)		373,01	377,51	439,91
Temperatura (K)		293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino		monoclínico	ortorrômbico	monoclínico
Grupo espacial		<i>P2₁/n</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
Dimensões da célula unitária	<i>a</i> (Å)	11,2269(17)	17,1793(10)	12,0020(11)
	<i>b</i> (Å)	7,8669(14)	7,0489(6)	7,7482(7)
	<i>c</i> (Å)	16,768(3)	26,2494(18)	20,0184(16)
	α (°)	90	90	90
	β (°)	96871(14)	90	99,828(8)
	γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)		1470,3(4)	3178,7(4)	1834,3(3)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>		4 / 1	8 / 1	4 / 1
Comprimento de onda (Å)		0,71073	0,71073	0,71073
Tipo de radiação		Mo K α	Mo K α	Mo K α
θ_{min} para coleta de dados (°)		2,864	2,834	2,824
θ_{max} para coleta de dados (°)		25,985	25,998	25,994
Reflexões medidas		5086	7253	6698
Reflexões independentes		2882	3129	3608
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$		1753	1817	2634
Fator de simetria (R_{int})		0,0582	0,043	0,0263
Parâmetros refinados		226	238	264
Maior pico		0,471	0,379	0,433
Buraco mais fundo		-0,365	-0,311	-0,493
<i>goodness-of-fit</i> on F^2		1,035	0,942	1,088
Fator R_1 para todos os dados		0,1034	0,0736	0,0619
Fator R_1 final para $I > 2\sigma(I)$		0,0512	0,0389	0,0399
Fator wR_2 para todos os dados		0,1180	0,1012	0,1098
Fator wR_2		0,0944	0,1012	0,0898
F (000)		760,0	1540,0	900,0
Número CCDC		2083335	2083334	2083332

O composto NiL₁ possui estrutura cristalográfica publicada previamente,¹⁸⁰ em um grupo espacial *Pbcn* com diferentes dimensões de célula unitária das estruturas aqui reportadas. Portanto as estruturas cristalográficas de NiL₁ deste trabalho são caracterizadas como polimorfos¹⁵³ e uma delas com solvente co-cristalizado.

A estrutura cristalina de NiL₁ foi resolvida no grupo espacial monoclínico *P2₁/n* com duas unidades [NiL₁] por célula unitária com centro de inversão no eixo que contém ambos os átomos de níquel. A representação ORTEP pode ser consultada na Figura 4.16. Note que a distância Ni-Ni é de 3,243 Å, significativamente maior do que ligações níquel-níquel descritas

na literatura,¹⁹⁵ mas de acordo com distâncias de empacotamento cristalino de complexos quelatos tetradentados de níquel.¹⁹⁶

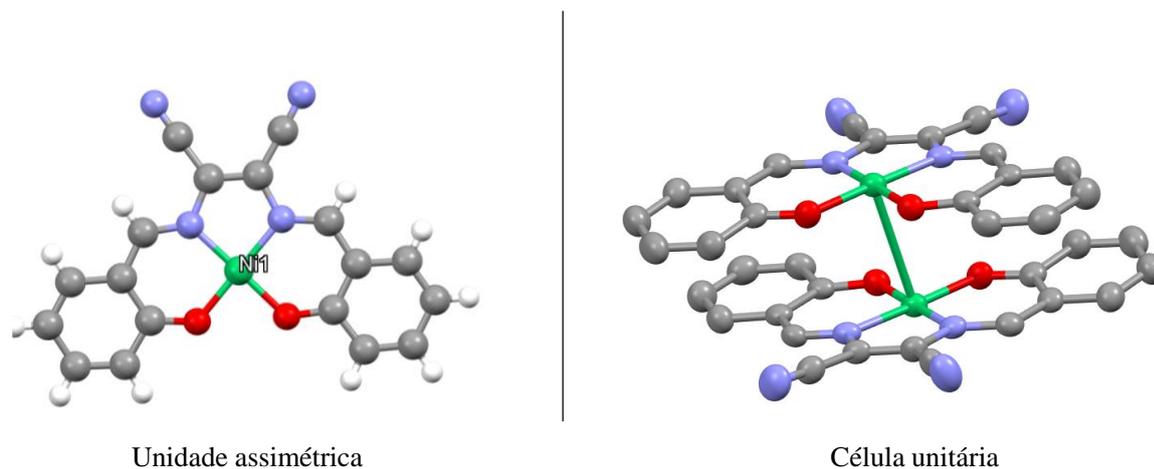


Figura 4.16. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo NiL₁.

A estrutura cristalina de NiL₁ com molécula de água co-cristalizada foi resolvida no grupo espacial ortorrômbico *Pbcn* com uma fração de 0,25 moléculas de água para cada molécula de complexo. A molécula de água estabelece relevantes interações intermoleculares com o complexo, inclusive com os hidrogênios fenólicos. A representação ORTEP pode ser consultada na Figura 4.17. Note que solventes exercem funções essenciais em sistemas cristalográficos, como no estabelecimento de ligações de hidrogênio, como preenchedores de espaços vazios no empacotamento e como potenciais ligantes coordenados a centros metálicos.¹⁹⁷

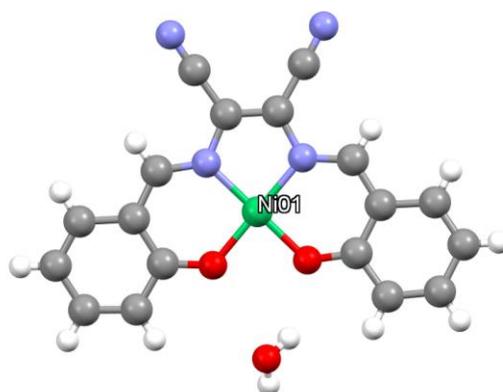


Figura 4.17. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo NiL₁·¼H₂O.

Por sua vez, a estrutura cristalina de CuL_9 foi resolvida no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ com uma unidade de $[\text{CuL}_9]$ por célula unitária. A representação ORTEP pode ser consultada na Figura 4.18.

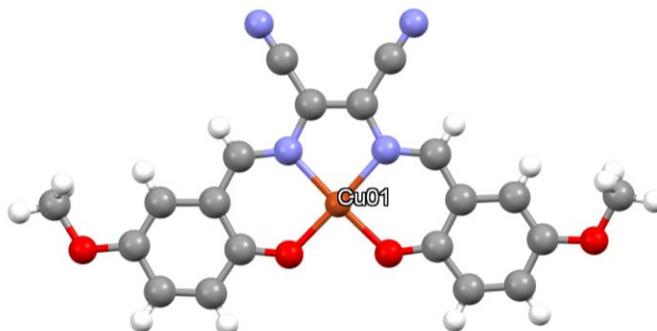


Figura 4.18. Representação ORTEP da célula unitária do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X do complexo CuL_9 .

Todos os complexos apresentam-se tetracoordenados em geometria quadrado planar discretamente distorcida (Figura 4.19), com plano meridional MO_2N_2 formado pela coordenação de dois oxigênios fenólicos ao centro metálico em *cis* e cada um desses oxigênios em está em *trans* a um nitrogênio de imina, completando a esfera de coordenação. Dessa maneira, os ligantes bases de Schiff do tipo-salen formam quelatos se ligando a quatro sítios de coordenação coplanares do metal, formando dois metalociclos de seis membros e um de cinco membros. O somatório dos ângulos ao redor do centro metálico está sumarizado na Tabela 4.17.

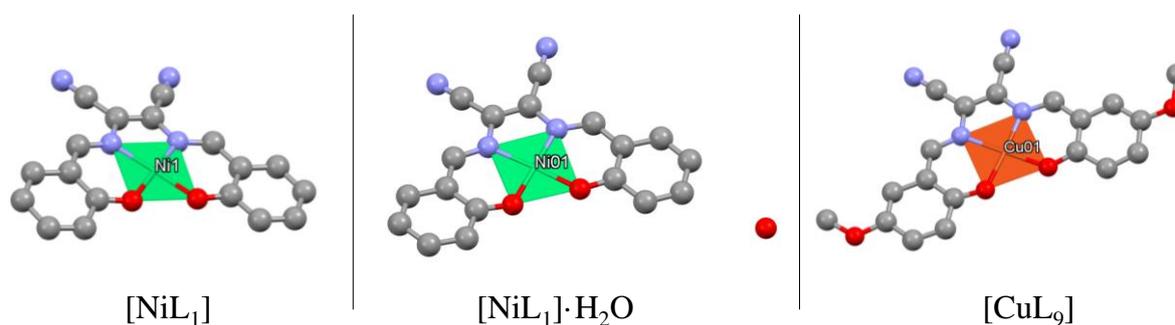


Figura 4.19. Representação ORTEP das formas poligonais observadas ao redor dos centros metálicos nas estruturas cristalinas.

Na Tabela 4.16 comprimentos de ligação relevantes das estruturas cristalográficas deste trabalho foram sumarizados, bem como dados de estruturas previamente publicadas na literatura referentes a compostos propostos nesta tese, para comparação.

Tabela 4.16. Principais comprimentos de ligação (em Å) para complexos previamente reportados na literatura e para estruturas refinadas neste trabalho.

Ligação	Comprimento da Ligação (Å)						
	CuL ₉	CuL ₁ ¹⁸¹	CuL ₅ ·2DMF ¹⁴³	CuL ₇ ·THF ¹⁷⁹	NiL ₁	NiL ₁ ·¼H ₂ O	NiL ₁ ¹⁸⁰
C≡N	1,130(4)	<i>1,137</i>	<i>1,137</i>	<i>1,150</i>	1,128(6)	1,136(4)	<i>1,127</i>
	1,120(4)	<i>1,135</i>	<i>1,128</i>	<i>1,148</i>	1,123(6)	1,133(4)	<i>1,122</i>
C=N	1,316(4)	<i>1,296</i>	<i>1,328</i>	<i>1,321</i>	1,303(6)	1,323(3)	<i>1,310</i>
	1,313(4)	<i>1,337</i>	<i>1,322</i>	<i>1,323</i>	1,312(6)	1,319(3)	<i>1,315</i>
C-N	1,373(4)	<i>1,392</i>	<i>1,371</i>	<i>1,378</i>	1,381(6)	1,390(4)	<i>1,375</i>
	1,374(4)	<i>1,384</i>	<i>1,363</i>	<i>1,390</i>	1,392(6)	1,391(4)	<i>1,379</i>
C=C _{DAMN}	1,361(5)	<i>1,367</i>	<i>1,365</i>	<i>1,374</i>	1,353(7)	1,361(4)	<i>1,352</i>
C-O	1,297(4)	<i>1,307</i>	<i>1,296</i>	<i>1,307</i>	1,302(6)	1,305(3)	<i>1,301</i>
	1,299(4)	<i>1,299</i>	<i>1,302</i>	<i>1,303</i>	1,291(6)	1,317(3)	
M-O	1,882(2)	<i>1,891</i>	<i>1,903</i>	<i>1,903</i>	1,829(3)	1,838(2)	<i>1,823</i>
	1,867(2)	<i>1,880</i>	<i>1,873</i>	<i>1,893</i>	1,822(3)	1,837(2)	<i>1,822</i>
M-N	1,925(3)	<i>1,946</i>	<i>1,932</i>	<i>1,949</i>	1,850(4)	1,859(2)	<i>1,845</i>
	1,944(2)	<i>1,944</i>	<i>1,964</i>	<i>1,953</i>		1,860(2)	<i>1,823</i>

M – Metal; *Em itálico* – dados da literatura

Na Tabela 4.17 estão sumarizados os ângulos envolvendo os centros metálicos das estruturas deste trabalho.

Tabela 4.17. Principais ângulos (°) interatômicos envolvendo os centros metálicos para as estruturas [NiL₁], [NiL₁]·¼H₂O e [CuL₉].

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ângulo (°)		
			NiL ₁	NiL ₁ ·¼H ₂ O	CuL ₉
O	M	O	85,14(14)	85,33(9)	89,90(10)
O	M	N	94,58(17)	94,45(10)	92,93(10)
			94,17(17)	94,23(10)	92,91(10)
N	M	N	86,11(18)	86,04(11)	84,31(11)
Somatório			360,00	360,05	360,05

M - Metal

Os ângulos observados ao redor do centro metálico indicam que para os complexos de cobre a distância entre os oxigênios fenólicos é aumentada significativamente, aspecto refletido pelo ângulo O-M-O. Nesse sentido, há menor simetria ao redor do centro de cobre do que há ao redor do centro de níquel.

No que se refere ao composto NiL₁, diversas comparações são possíveis entre as três estruturas disponíveis para discussão. Sendo assim, o primeiro aspecto a se destacar é que a estrutura de [NiL₁] tem ligações mais curtas do que seu análogo com água de cristalização. Na comparação entre as estruturas obtidas para NiL₁ neste trabalho, observa-se que o comportamento não-simétrico das estruturas é fundamentalmente diferente para cada um dos modelos. Na representação da Figura 4.20 as estruturas são representadas ao longo no plano de

simetria σ_v que contém a molécula. Pode-se observar que o composto que possui água co-cristalizada apresenta os grupos ciano do fragmento de DAMN apontando para lados opostos com relação a esse plano de simetria, enquanto o composto sem solvente de cristalização possui ambas as nitrilas apontando para uma mesma face do plano. No caso da estrutura de NiL₁ reportada na literatura, há clara torção entre anéis aromáticos e grupos ciano, e como resultado os grupos apontam também pra direções opostas com relação ao plano σ_v .

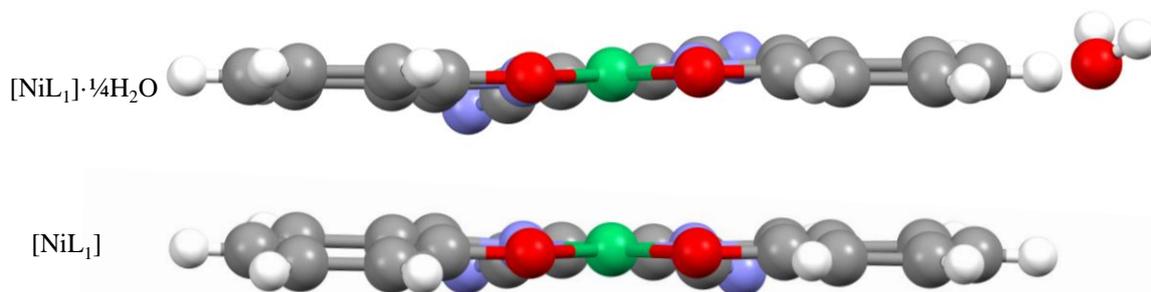


Figura 4.20. Comparação das estruturas de NiL₁ reportadas nesta tese a partir de visão ao longo do plano de simetria σ_v .

Para a estrutura com água de cristalização, há evidente interação entre o carbono eletrofílico dos grupos nitrila com o oxigênio da molécula de água, causando a distorção, como ilustrado na Figura 4.21. Ao mesmo tempo, há indícios de interação entre o grupo ciano e os hidrogênios da molécula de água, como também ilustrado na Figura 4.21. Note que a ligação C≡N é mais longa para esta estrutura (em comparação à estrutura sem água de cristalização), o que este de acordo com pequena sobreposição do orbital π^* do grupo ciano e do HOMO da molécula de água, diminuindo a ordem da ligação C≡N. Como consequência, pode-se dizer que o caso sem água é mais simétrico por possuir σ_v ortogonal a C=C_{DAMN}.

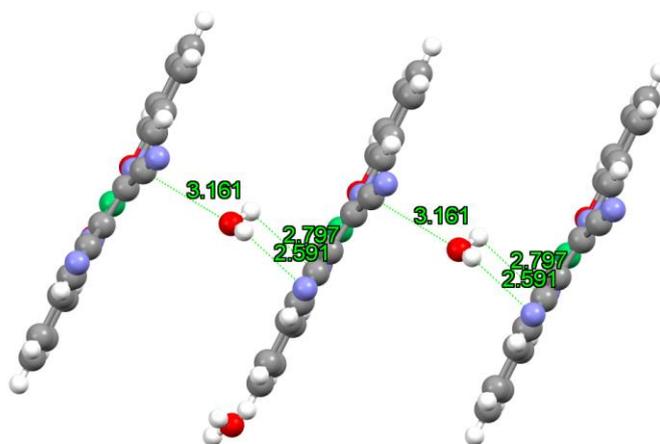


Figura 4.21. Evidência de interação entre o complexo e molécula de água que resulta na não-simetria dos grupos ciano.

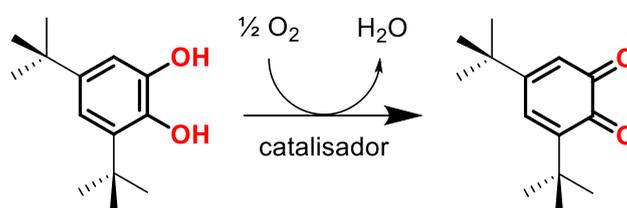
Para compreensão do efeito do centro metálico, as estruturas CuL_1 , da literatura,¹⁸¹ e NiL_1 , deste trabalho, foram comparadas. Nota-se que, inicialmente, que as ligações no composto de cobre são tipicamente maiores e possuem especial diferença de tamanho entre os pares de ligações $\text{C}=\text{N}$ correspondentes ($\Delta \approx 41 \text{ \AA}$). Ambas as estruturas, no entanto, apresentam os grupos cianos direcionados a uma mesma face com relação ao plano σ_v que contém a molécula. As distâncias de ligação com maior discrepância entre CuL_1 e NiL_1 são as que envolvem metal e ligante, sendo que no complexo de cobre a ligação $\text{M}-\text{N}$ são da ordem de $0,100 \text{ \AA}$ maiores do que no complexo de níquel e na ligação $\text{M}-\text{O}$, entre $0,050$ e $0,070 \text{ \AA}$ maiores. Observa-se ainda que a distância entre os oxigênios fenólicos é maior do que a distância dos nitrogênios das iminas para CuL_1 , $2,663$ e $2,595 \text{ \AA}$, respectivamente. Em contrapartida, para NiL_1 observa-se o contrário, com $2,470 \text{ \AA}$ para $\text{O}\cdots\text{O}$ e $2,526 \text{ \AA}$ para $\text{N}\cdots\text{N}$. Essa observação vai ao encontro do relatado para valores de raio iônico de Cu(II) e Ni(II) em ambiente quadrático plano, 57 e 44 pm ,¹⁵³ isto é, o ligante aumenta seu arcabouço de coordenação de modo a acomodar o centro metálico de Cu(II) em comparação ao Ni(II) , caso em que há sinais de contração do arcabouço.

Na comparação direta entre os comprimentos de ligação e os dados espectroscópicos vibracionais de $[\text{CuL}_9]$ e das estruturas $\text{CuL}_5 \cdot 2\text{DMF}$ e $\text{CuL}_7 \cdot \text{THF}$ da literatura^{143,179} (e dados de IV desta tese) há concordância no que se refere à força das ligações $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{Cu}-\text{N}$ e $\text{Cu}-\text{O}$, considerando-se que aumento da frequência no IV (em cm^{-1}) e diminuição do comprimento de ligação (em Å) são diagnósticos de fortalecimento de ligações. Apesar disso, deve-se destacar que os estudos espectroscópicos vibracionais no IV foram realizados com materiais amorfos. Há indícios, por meio da comparação entre CuL_9 e

CuL₁, que o substituinte metóxi (indutor eletrônico em *orto/para* e retirador em *meta*) na posição 5 dos anéis aromáticos causa fortalecimento das ligações C≡N, C=N e C=C_{DAMN}, segmentos que estão conjugadas ao anel aromático, mas em *meta* ao substituinte. De acordo com as conjugações descritas por Wöhrle¹¹⁴ (Figura 1.13), quando maior a indução e elétrons de forma mesomérica a partir do anel aromático ao resíduo de DAMN, menor o caráter π das ligações duplas e triplas. Nesse sentido, é razoável que a presença de um grupo retirador de elétrons de forma mesomérica cause efeito contrário, como observado. Essa hipótese é reforçada porque na estrutura reportada para CuL₇,¹⁷⁹ com o substituinte dietilamino, o mais eficiente doador eletrônico utilizado neste trabalho e que está em *para* ao resíduo de DAMN, a ligação do grupo nitrila é a mais longa observada.

4.1.8 - Estudos cinéticos

Os ensaios cinéticos de atividade biomimética funcional da enzima *Catecol Oxidase* foram realizados frente ao substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-DTBC). Este é um substrato padrão na literatura em função do baixo potencial de oxidação para sua respectiva quinona e a presença dos grupos substituintes estéreis *tert*-butil minimiza a ocorrência de reações paralelas, como oxidação da quinona à ácido mucônico via abertura de anel.¹⁹⁸ O produto da sua oxidação (Figura 4.22), 3,5-di-*tert*-butilquinona (3,5-DTBQ), possui uma banda de absorção característica na região de 400 nm ($\epsilon_{\text{máx}}=1900 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, em metanol),¹³² o que viabiliza sua detecção e acompanhamento cinético por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.



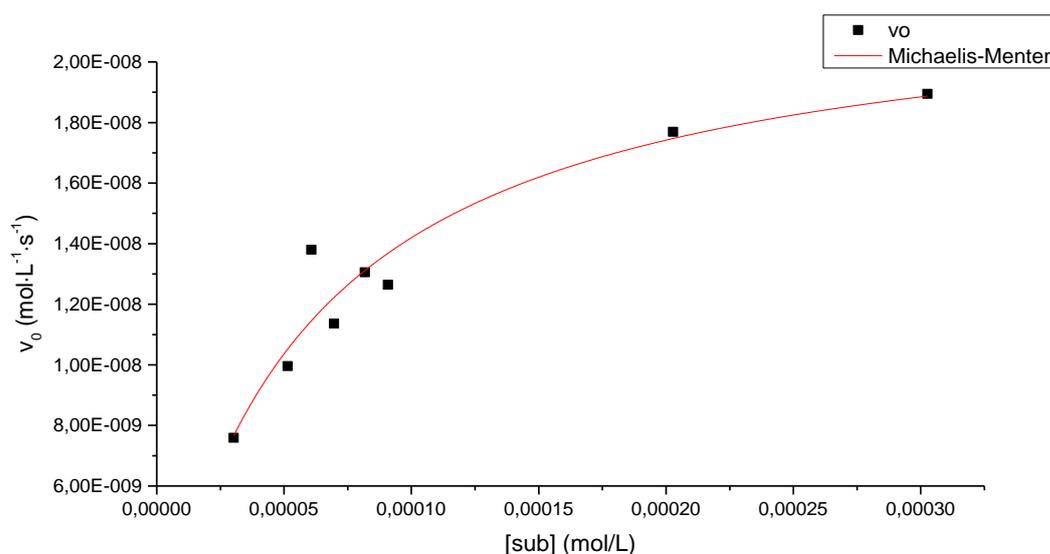
Fonte: adaptado de Wegner *et al.*¹³⁰

Figura 4.22. Esquema da oxidação catalisada do 3,5-di-*tert*-butilcatecol a 3,5-di-*tert*-butilquinona por O₂.

O procedimento adotado é adaptado de metodologias descritas por Wegner e colaboradores¹³⁰, Neves e colaboradores¹⁰⁰ e por Banu e colaboradores.⁹⁷ Os ensaios foram realizados em condição de *pseudo*-primeira ordem: as concentrações constantes de catalisador

([cat]= $3,03 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹) e dioxigênio ($[O_2]_{MeOH, 25^\circ C} \approx 1,04 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹)¹³¹ e variação da concentração de substrato ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹), caracterizando testes entre 1 – 0,1 % em mol de catalisador. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelo método das velocidades iniciais.¹⁹⁹ Nesse método, a concentração de substrato é expressivamente maior do que a de catalisador, sendo assim, nos primeiros instantes de reação a concentração de substrato pode ser tratada como constante, o que permite que a velocidade inicial da reação seja estudada em função da concentração de substrato.²⁰⁰

Para tal, considerou-se que a dados da formação de produto ao longo dos primeiros dois minutos de reação fornecem uma aproximação razoável da reta tangente que descreve a velocidade inicial da reação nas condições empregadas. Sendo assim, a partir dos dados de absorbância a 400 nm ao longo de dois minutos, ajustou-se uma reta representativa por método dos mínimos quadrados através do software *OriginPro* 9.0. Essa abordagem foi realizada para nove concentrações de substrato (entre $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹), sempre com a mesma concentração de catalisador ($3,03 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹). Em posse dos dados de velocidade inicial, pode-se traçar um gráfico de velocidades iniciais em função da concentração de substrato. Tais gráficos apresentaram um claro padrão de saturação, sugerindo um comportamento catalítico que pode ser descrito pelo modelo cinético enzimático de Michaelis-Menten,^{97,100,130,199–201} como ilustrado na Figura 4.23.



Fonte: o autor

Figura 4.23. Velocidades iniciais em função da concentração de substrato para a oxidação de 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, $25,0 \pm 0,5$ °C) pelo complexo PdL₁ ($3,03 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹), bem como ajuste gráfico com o modelo de Michaelis-Menten.

O modelo de Michaelis-Menten foi criado por Leonor Michaelis e Maud Menten em 1913.^{202,203} A descrição de cinética enzimática viabilizada por ele é baseada nas reações de formação do complexo-substrato (rápida) e na dissociação desse complexo em enzima livre e produto (lenta). Considerando que a última reação seja a etapa limitante da velocidade de todo o processo catalítico, Michaelis e Menten chegaram a uma descrição em que a velocidade inicial de uma reação catalisada pode ser descrita matematicamente pela equação 4.4.

$$v_0 = \frac{v_{m\acute{a}x}[S]}{[S] + K_M} \quad (4.4)$$

A equação de Michaelis-Menten apresenta dois fatores importantes para cinética reacional: $v_{m\acute{a}x}$ e K_M . A velocidade máxima, $v_{m\acute{a}x}$, indiretamente indica o frequência de *turnover* (TOF), ou constante catalítica (k_{cat}),²⁰⁴ quando o catalisador está saturado com o substrato. Isso se dá porque o comportamento de saturação das velocidades iniciais observado nas reações indica que, no limite, qualquer aumento na concentração de substrato não trará incremento apreciável na velocidade inicial. Dessa maneira, $v_{m\acute{a}x}$, é a velocidade inicial máxima que uma específica concentração de catalisador pode exibir. A constante catalítica pode ser obtida matematicamente atrás da equação 4.5.

$$k_{cat} = \frac{v_{m\acute{a}x}}{[cat]} \quad (4.5)$$

A constante de Michaelis, K_M , descreve a concentração de substrato em que a velocidade inicial é metade de $v_{m\acute{a}x}$, ou seja, a concentração de substrato em que metade dos sítios ativos do catalisador estão ocupados. Num regime em que a dissociação do complexo catalisador-substrato é muito mais lenta na direção da formação dos produtos do que na regeneração do substrato, a constante de Michaelis equivale a constante de equilíbrio da reação $E+S \rightleftharpoons [ES]$ (onde E é enzima e S, substrato). Sendo assim, é possível interpretar que K_M é um parâmetro que define a afinidade do substrato pelo catalisador, sendo que quanto maior o valor de K_M , mais fraca a ligação catalisador-substrato e, portanto, menor a afinidade.

A aplicação do modelo de Michaelis-Menten aos dados de velocidade inicial obtidos nos ensaios catalíticos, por meio de ajuste apropriado no software *OriginPro* 9.0, permitiu a obtenção dos parâmetros cinéticos para cada um dos complexos na oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol, em solução metanólica saturada em O_2 , a $25,0 \pm 0,5$ °C. Os dados estão

sumarizados na Tabela 4.18. As representações gráficas de velocidade inicial em função da concentração, bem como os ajustes pelo modelo de Michaelis-Menten, para cada catalisador utilizado (e da reação na ausência de catalisador) podem ser encontrados na seção D dos apêndices desta tese. Dentre os vinte e sete complexos sintetizados apenas sete foram testados como catalisadores em função do advento da pandemia global de Sars-Cov-2 e consequente paralização das atividades experimentais.

Tabela 4.18. Parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol por O₂ catalisada por complexos tipo-salen a 25,0±0,5 °C, em solução metanólica saturada com O₂.

Complexo	$v_{\text{máx}}$ (10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_{cat} (10 ⁻³ s ⁻¹)	k_{cat} (h ⁻¹)	K_M (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)	k_{cat}/K_M (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_{cat}/K_M (10 ⁵ L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)
CuL ₁	2,17 ± (0,38)	7,13	25,7	1,01 ± (0,39)	70,4	2,54
CuL ₂	3,64 ± (0,37)	12,3	44,3	0,55 ± (0,15)	223	8,03
CuL ₆	3,82 ± (0,39)	11,7	42,3	1,11 ± (0,23)	106	3,82
CuL ₇	5,43 ± (0,92)	17,6	63,3	3,70 ± (0,93)	47,5	1,71
NiL ₁	1,59 ± (0,16)	5,28	19,0	0,71 ± (0,18)	73,6	2,65
PdL ₁	2,25 ± (0,17)	7,44	26,8	0,59 ± (0,12)	127	4,56
PdL ₂	Comportamento não catalítico					

Note que a Tabela contém informações redundantes de constante catalítica e afinidade pelo substrato: os dados foram fornecidos em unidades diferentes para facilitar comparação com a literatura. Com base nos modelos obtidos pela aplicação do modelo de Michaelis-Menten, podemos observar um comportamento catalítico em todos os complexos testados, exceto PdL₂. A Figura 4.24 sumariza as curvas de evolução da velocidade inicial em função da concentração de substrato para os catalisadores testados e para a reação na ausência de catalisador, após tratamento com o modelo de Michaelis-Menten.

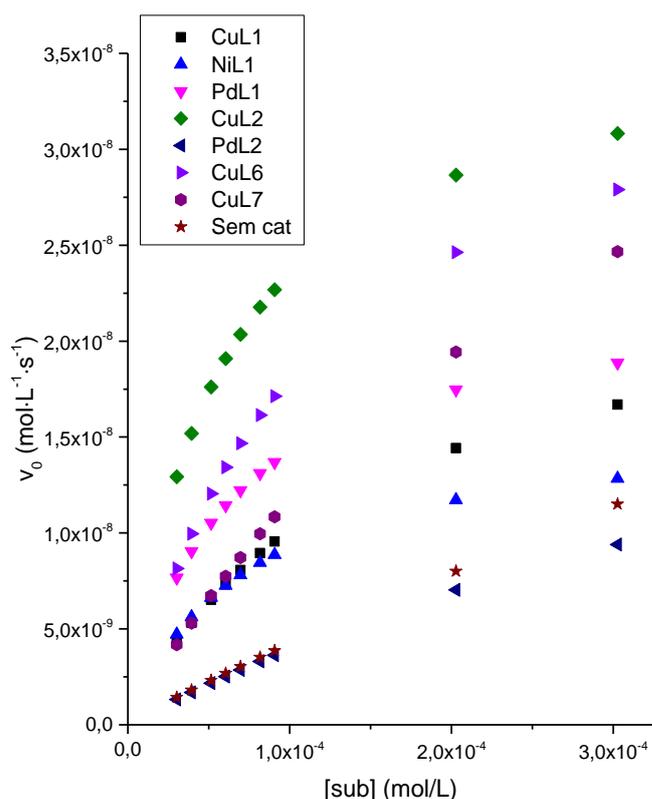


Figura 4.24. Modelos do comportamento catalítico dos catalisadores utilizados pela aplicação do modelo de Michaelis-Menten.

Os resultados obtidos permitem uma análise em função dos substituintes no anel aromático nos complexos de cobre e permite análise do efeito do centro metálico nos complexos com o ligante $[L_1]^{2-}$. Nota-se que os valores, de modo geral, estão em uma mesma escala de grandeza.

Dentre os complexos de cobre, quando comparados ao composto sem substituintes no anel aromático, CuL₁, nota-se que o substituinte hidroxí na posição 3 dos anéis aromáticos no composto CuL₂ causou aumento da afinidade do catalisador pelo substrato, CuL₆, com substituinte metóxi na posição 4, é virtualmente igual e que há diminuição da afinidade com o grupo dietilamino na posição 4 do composto CuL₇. Observa-se ainda, que as velocidades máximas de CuL₂ e CuL₆ são virtualmente iguais, no entanto, a maior afinidade de CuL₂ ao substrato garante maior eficiência catalítica a esse catalisador. O ganho em afinidade pode estar relacionado a natureza do substituinte em CuL₂, já que o grupo hidroxí na posição 3 viabiliza a formação de ligação de hidrogênio intermolecular com o 3,5-DTBC em região

próxima ao centro metálico, com potencial auxílio para aproximação e coordenação do substrato.²⁰⁵ De modo geral, a introdução de grupos substituintes doadores de elétrons nas posições 3 e 4 aumentam a velocidade máxima do catalisador e, conseqüentemente, a constante catalítica.

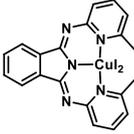
Embora o catalisador CuL₇ apresente o maior valor de $v_{m\acute{a}x}$, ele também apresenta a menor afinidade pelo catalisador. Como consequência, mesmo possuindo a mais alta constante catalítica dentre os catalisadores testados, possui a menor eficiência. Com base no modelo aplicado, isso quer dizer que mesmo sendo o catalisador que possui maior velocidade de saturação, a etapa de coordenação é mais lenta do que nos outros catalisadores. Isso pode se dar em função do fato de que o substituinte dietilamino é o mais volumoso dentre os estudados, podendo causar impedimento estérico para aproximação do substrato. Ao mesmo tempo, o substituinte dietilamino é também o mais doador de elétrons, e, sendo doador mesomérico *para* e *meta*, pode resultar em maior indução de densidade eletrônica ao centro metálico tanto pelo oxigênio fenólico quanto pelo nitrogênio da imina, minimizando a componente eletrostática que favorece a aproximação de pares de elétrons de potenciais ligantes no eixo axial.

No tocante ao efeito do centro metálico na atividade catalítica, curiosamente, o complexo PdL₁ apresentou maior afinidade ao substrato do que CuL₁, mesmo com a maior oxifilicidade (afinidade por oxigênio) do cobre.²⁰⁶ O catalisador NiL₁ apresentou afinidade similar àquela de PdL₁, no entanto com k_{cat} menor (o menor de todos os catalisadores testados). A menor afinidade do complexo de cobre é justificada pela maior potencialidade de coordenação de moléculas de solvente aos sítios axiais do cobre, adicionando etapa(s) de substituição de ligante(s) ao processo de coordenação do 3,5-DTBC (ou O₂) ao centro metálico. De maneira geral, os complexos com ligante [L₁]²⁻ apresentam velocidades máximas virtualmente equivalentes, sendo a de NiL₁ um pouco menor, no entanto, enquanto as eficiências catalíticas de CuL₁ e NiL₁ são equivalentes, PdL₁ se mostra mais eficiente em função da maior afinidade ao substrato.

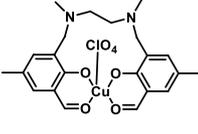
No que se refere à eficiência catalítica, que considera o número de moléculas de substrato convertida ao longo do tempo por sítio ativo e a afinidade do catalisador pelo substrato, k_{cat}/K_M , o catalisador mais eficiente foi CuL₂. Essa eficiência é atribuída ao fato de este ser o catalisador com maior afinidade pelo substrato, como discutido acima. O catalisador PdL₁, que possui afinidade ao substrato equivalente, possui eficiência cerca de duas vezes menor.

Em comparação com catalisadores mononucleares de cobre como sumarizados por Dey e Mukherjee²² (Tabela 4.19) os valores de constantes catalíticas obtidas são comparáveis, no entanto, a velocidade máxima dos compostos são significativamente menores. Apesar disso, os compostos aqui reportados possuem eficiência catalítica ou maior ou comparável em função da alta afinidade que os catalisadores mostraram frente ao substrato utilizado.

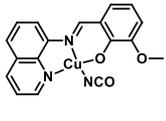
Tabela 4.19. Dados de cinéticos da oxidação de 3,5-DTBC dos melhores catalisadores mononucleares de cobre sumarizados por Dey²² e suas estruturas esquemáticas.



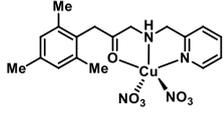
Pollreisz, 2009
Cu(L_A)



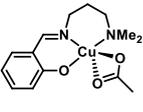
Neves, 2013
Cu(L_B)



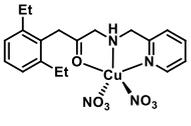
Saha, 2014
Cu(L_C)



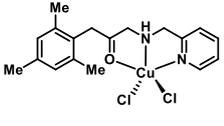
Ghosh, 2011
Cu(L_D)



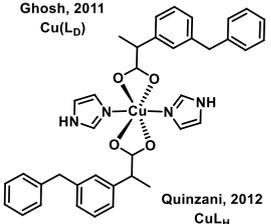
Hundal, 2010
Cu(L_E)



Ghosh, 2011
Cu(L_F)



Ghosh, 2011
Cu(L_G)



Quinzani, 2012
Cu(L_H)

Composto	Solvente (temperatura)	V _{max} (10 ⁻⁸ mol/L/s)	k _{cat} (h ⁻¹)	K _M (10 ⁻⁴ mol/L)	k _{cat} /K _M (10 ⁵ L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)
Cu(L _A) ²⁰⁷	DMF (60 °C)	270	63,72	26	2,45
Cu(L _B) ²⁰⁸	Metanol (25°C)	-----	58,68	35	1,68
Cu(L _C) ²⁰⁹	Metanol/DMF (25 °C)	13,1	23,58	22,7	0,104
Cu(L _D) ²¹⁰	Metanol (25°C)	59,8	6	270	0,00222
Cu(L _E) ²¹¹	Metanol (-- °C)	1140	41	21,3	1,92
Cu(L _F) ²¹⁰	Metanol (25°C)	47,2	3	12	0,0250
Cu(L _G) ²¹⁰	Metanol (25°C)	4,78	0,2	26	0,000769
Cu(L _H) ²¹²	Metanol (25°C)	112	-	15,0	-

Em termos de eficiência catalítica, observa-se que a eficiência do complexo mononuclear de cobre mais ativo da literatura, Cu(L_A) é de 2,45 L·mol⁻¹·cm⁻¹, reportado por Pollreisz e colaboradores.²⁰⁷ Essa eficiência é equivalente ao de CuL₁, no entanto, quatro vezes menor do que nosso complexo de cobre mais eficiente, CuL₂. Note, entretanto, que o composto reportado se trata de um complexo de cobre(I) pentacoordenado com ligantes iodido lábeis e o teste foi realizado a 60 °C, caracterizando condições menos brandas do que as utilizadas no presente trabalho. Outro composto com eficiência comparável é o reportado por Hundal e colaboradores²¹¹ para o composto Cu(L_E), que possui velocidade máxima excepcional, no entanto, baixa afinidade pelo catalisador e constante catalítica similar aos nossos compostos, em função da alta concentração de substrato (variação de 1 a 10 % em mol de catalisador). Os demais compostos apresentam eficiência catalítica ao menos uma ordem de grandeza menor. O composto Cu(L_B) reportado pelo grupo brasileiro de Ademir Neves,²⁰⁸ apresenta também

eficiência comparável, no entanto, afinidade pelo catalisador ainda menor do que Cu(L_E). É importante notar que o trabalho de Neves apresenta estudo do pH ótimo para ocorrência da catálise, fator que pode aumentar a eficiência de nossos catalisadores se empregado. Na composição de mecanismos apresentada por Dey²² (Figura 1.3), os mecanismos 1 e 2 apresentam produção de ao menos um íon H⁺ por ciclo catalítico, caracterizando diminuição de pH, o que vai ao encontro do reportado por Neves,^{100,208,213,214} em que catalisadores de cobre(II) biomiméticos da enzima *Catecol oxidase* apresentam máximas atividades em pH levemente básicos (pH≈7-9).

De modo geral, pode-se dizer que em comparação aos complexos desta Tese, os catalisadores apresentados na Tabela 4.19 possuem uma maior robustez quanto a velocidade máxima assumida por uma concentração de catalisador, no entanto, o processo da reação catalisada ocorre de forma mais lenta, tendo em vista que K_M é ao menos uma ordem de grandeza maior. Isso quer dizer que o gargalo da eficiência é a afinidade pelo catalisador, indicando, portanto, que embora o substrato seja convertido rapidamente ao produto, há uma etapa mecanística significativamente lenta, potencialmente relacionada a formação do aduto catalisador-substrato. Em contrapartida, em comparação, os complexos reportados nesta tese possuem pequena robustez quanto a velocidade máxima que uma concentração de catalisador pode assumir e alta afinidade pelo substrato. Neste caso, a coordenação do substrato não é a etapa mecanística determinante da velocidade da reação, mas o processamento da oxidação do substrato *per se*.

Vale-se notar, no entanto, que a interpretação dos parâmetros e hipóteses de comportamento catalítico dos complexos pelo modelo de Michaelis-Menten é limitada. Nesse contexto, adota-se uma simplificação do processo catalítico no qual assume-se a formação imediata da espécie ativa catalisador-substrato no momento de adição do substrato. Em contrapartida, o processo catalítico é inerentemente mais complexo. Mesmo na ausência de evidências científicas sobre o mecanismo pelo qual o processo ocorre, hipóteses de etapas mecanísticas relevantes incluem: coordenação do substrato 3,5-DTBC; coordenação do oxidante O₂; ativação do dioxigênio por reação redox com o centro metálico e possível etapas radicalares de oxidação; oxidação do substrato por transferência de elétrons mediada pelo centro metálico; oxidação do substrato não coordenado pelo dioxigênio ativado coordenado ao centro metálico.

4.1.9 - Considerações finais – Parte I

De modo geral, os compostos sugeridos inicialmente foram obtidos ao longo do doutorado, embora uma parcela dos experimentos de caracterização não tenha sido realizada, sobretudo, em função da pandemia global de Sars-Cov-2. Cinco ligantes bases de Schiff foram obtidos e foram base de comparação para a caracterização dos 27 complexos sintetizados ao longo do trabalho.

O somatório de métodos físicos de caracterização utilizados fornece indícios suficientes para a afirmação sobre a obtenção dos compostos sugeridos, seja pela comparação entre os dados obtidos ou em comparação com dados de compostos similares reportados na literatura. Os espectros vibracionais indicaram a presença de vibrações referentes as bandas O-H (só nos ligantes ou naqueles compostos que possuem substituinte OH), $C\equiv N$, $C=N$, $C=C$, C-O, C-N e M-L, indicando a formação das bases de Schiff sugeridas, sugerindo a ausência de precursores reacionais e argumentando a favor da hipótese de coordenação. As bandas características diminuem frequência mediante coordenação, exceto $\nu C-O$. Quanto ao efeito dos substituintes, observou-se que substituintes doadores nas posições 4 e 5 dos anéis aromáticos fortalecem a ligação imina, ao passo que quando na posição 3 causam enfraquecimento. Por outro lado, no comparativo de metais, cobre exerce maior retrodoação aos orbitais antiligantes das iminas, fortalecendo C-N e as ligações metal-ligante são mais energéticas no caso do níquel.

As caracterizações em solução, por sua vez, deram indícios do comportamento dos compostos quando dissolvidos, sendo não-eletrólitos em soluções de DMSO e DMF, solventes coordenantes, indicando a não presença de ligantes carregados remanescentes dos precursores, indicando a desprotonação dos ligantes mediante coordenação e concordando com as estruturas propostas.

Os espectros de RMN de 1H sugerem que o centro metálico de níquel exerce retrodoação de forma mais eficiente do que o centro de paládio para o ligante estudado tem função de melhor sobreposição orbitalar entre orbitais d não ligantes e orbital π^* do grupo imina. Há proteção do hidrogênio da imina mediante coordenação também em função da retrodoação. Nota-se também a ausência dos hidrogênios fenólicos nos espectros dos complexos, tal como nos espectros de infravermelho, corroborando para as hipóteses de desprotonação e de coordenação.

Os espectros eletrônicos forneceram informações valiosas sobre o efeito da natureza química e posição dos substituintes no anel aromático nas propriedades eletrônicas desses compostos com extensivas conjugações, bem como a análise gaussiana permitiu uma melhor compreensão da densidade de bandas presentes bem como o grau de influência de cada transição no espectro. Observou-se características bandas de TCIL que diminuem mediante coordenação e bandas de TCML que estão presentes apenas nos complexos, corroborando para a hipótese de coordenação. As análises gaussianas permitiram inferir a presença de duas bandas de TCML nos complexos de níquel e paládio e apenas uma nos complexos de cobre. Notou-se ainda que a morfologia dos espectros é mais dependente da posição dos substituintes no anel aromático do que a sua natureza química.

As estruturas cristalográficas resolvidas, dos compostos NiL₁ e CuL₉, foram ferramentas indispensáveis para validação dos resultados obtidos nas demais técnicas: A comparação de dados de caracterização fornece evidências da obtenção dos compostos obtidos.

Por fim, os testes catalíticos permitiram uma compreensão melhor da afinidade do 3,5-di-*tert*-butilcatecol por complexos mononucleares em um ambiente meridionalmente rígido, mas com disponibilidade de sítios nos eixos axiais, com compreensão do efeito do centro metálico, bem como dos substituintes. Ainda, os resultados indicam catalisadores, com altas eficiências catalíticas, embora baixa robustez quanto a velocidade de oxidação do substrato. Mais especificamente, observou-se que o substituinte hidroxil na posição 3 aumentou a afinidade catalisador-substrato pela potencial formação de ligações de hidrogênio. Notou-se que a presença de substituintes doadores nas posições 3 e 4 do anel aromático resultaram em aumento das velocidades máximas e, conseqüente, das constantes catalíticas. De modo geral, os valores de eficiência catalítica são comparáveis à literatura e, em nossos complexos, esse parâmetro é controlado pela afinidade catalisador-substrato. Frente a literatura, os dados cinéticos indicam que a etapa limitante da velocidade da reação para os catalisadores estado da arte é a formação do aduto catalisador-substrato, enquanto para nossos complexos a etapa limitante é a oxidação do substrato *per se*.

Como perspectivas futuras, inicialmente, espera-se a conclusão da caracterização dos compostos remanescentes bem como avaliação como catalisadores na reação estudada. Dessa maneira, a compreensão do efeito do centro metálico e dos substituintes poderia ser expandido, tal qual a potencial combinação desses efeitos na obtenção de catalisadores mais ativos. Espera-se também realizar estudos de conversão em função do tempo para a ponderação da aplicabilidade dos catalisadores estudados em reações em química fina.

Estudos mecanísticos de acompanhamento por RMN (para complexos de níquel e paládio) e UV-Vis do processo reacional e formação de intermediários seriam de grande valor para a proposição de um mecanismo de reação para os compostos utilizados. Ensaio cristalográfico de obtenção de adutos catalisador-substrato permitiriam um estudo pormenorizado da afinidade catalisador-substrato observada, com potencial quantificação do efeito dos substituintes em função de distâncias de ligação M-O_{catecol}. Estudos mecanísticos poderiam ser realizados com o tetraclorocatecol em função da sua menor inercia e maior estabilidade frente à oxidação. Por fim, o estudo do pH ótimo para catálise, como sugerido por Neves,²⁰⁸ aumentaria o impacto dos resultados catalíticos.

4.2 - Parte II - Complexos de Ru(II) com ligantes tipo-pinça na desidrogenação de álcoois

Na Parte II desta esse foram propostas as sínteses de onze ligantes não-simétricos tipo-pinça PNP ou PNS derivados do 2-(difenilfosfano)benzaldeído e de seus complexos de rutênio(II). As estruturas propostas estão apresentadas na Figura 4.27. Em adição, a Tabela 4.20 a seguir sumariza quais os compostos propostos no presente trabalho são inéditos e quais já foram reportados previamente na literatura.

Tabela 4.20. Relação de compostos **previamente reportados**¹²³ e de compostos **não reportados**, dentre os propostos no projeto original.

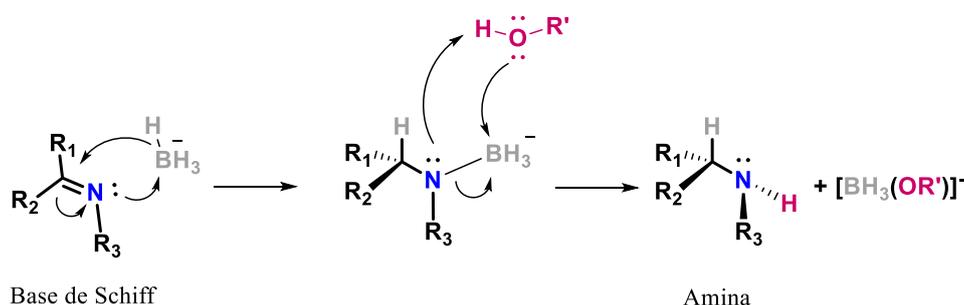
Ligantes	Complexos clorido-hidrido e diclorido	Complexos diidrido
L₁₀ ¹²³	[RuClHL ₁₀]	[RuH ₂ L ₁₀]
L ₁₁	[RuClHL ₁₁]	[RuH ₂ L ₁₁]
L₁₂ ¹²³	[RuClHL ₁₂]	[RuH ₂ L ₁₂]
L ₁₃	[RuClHL ₁₃]	[RuH ₂ L ₁₃]
L ₁₄	[RuClHL ₁₄]	[RuH ₂ L ₁₄]
L ₁₅	[RuClHL ₁₅]	[RuH ₂ L ₁₅]
L₁₆ ¹²³	[RuClHL ₁₆]	[RuH ₂ L ₁₆]
L ₁₇	[RuClHL ₁₇]	[RuH ₂ L ₁₇]
L ₁₈	[RuCl ₂ L ₁₈]	-
L₁₉ ¹²³	[RuCl ₂ L ₁₉]	-
L ₂₀	[RuCl ₂ L ₂₀]	-

<https://scifinder.cas.org/> - 25-03-2021 às 20h27 min

4.2.1 - Dados gerais

Os ligantes não puderam ser obtidos como sólidos isolados, uma vez que a evaporação do solvente reacional resultava na obtenção de líquidos de alta viscosidade. Tendo em vista que pesar esses ligantes era, portanto, impraticável, novas sínteses eram sempre realizadas na escala necessária para a etapa de síntese dos complexos. A redução do grupamento imina dos ligantes bases de Schiff com boroidreto de sódio²¹⁵ é uma etapa corriqueira e que foi realizada imediatamente após a reação de condensação, em metanol. Apesar disso, o

mecanismo de ação dessa redução ainda não é claro, embora o sugerido no esquema da Figura 4.25 seja bem aceito na literatura. No proposto, o alcoiboridreto formado pode funcionar ainda como redutor.²¹⁶



Fonte: adaptado de Carey, 2020²¹⁶

Figura 4.25. Esquema simplificado do mecanismo de redução de uma base de Schiff a sua amina correspondente por boridreto em solvente prótico.

Os ligantes bases de Schiff apresentaram cor laranja ou amarela, sendo que o processo de redução fez com que os ligantes adotassem coloração de amarelo claro a incolor. O desaparecimento da coloração se dá pela abstenção do grupo cromóforo C=N aromático e suas características transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

As reações envolvendo os ligantes PNP foram todas realizadas em atmosfera inerte em função do baixo potencial de oxidação de alquilfosfinas, que na presença de O_2 podem ser oxidadas a óxidos de fosfina e a fosfitos.²¹⁷

Note que ao longo da Parte II o átomo de fósforo da fosfina ligada ao resíduo de 2-(difenilfosfano)benzaldeído é referido como “fosfina aromática” e aquele referente ao resíduo de (fosfano)alquilamina é referido como “fosfina alifática”. A Figura 4.26 exemplifica a forma como as fosfinas serão referidas ao longo da discussão.

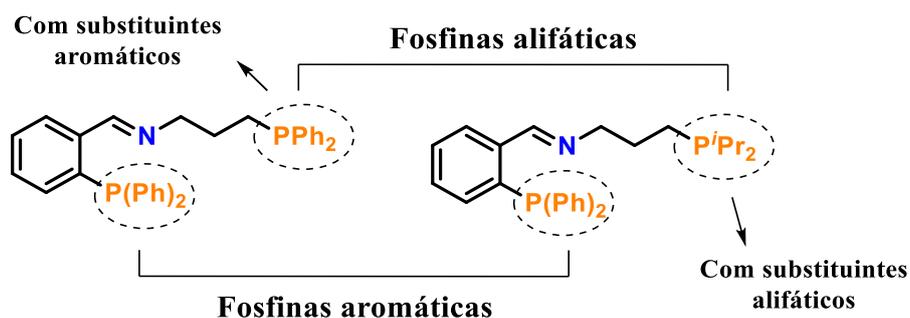


Figura 4.26. Exemplo da nomenclatura adotada para as fosfinas na presente discussão, em L₁₀ e L₁₂.

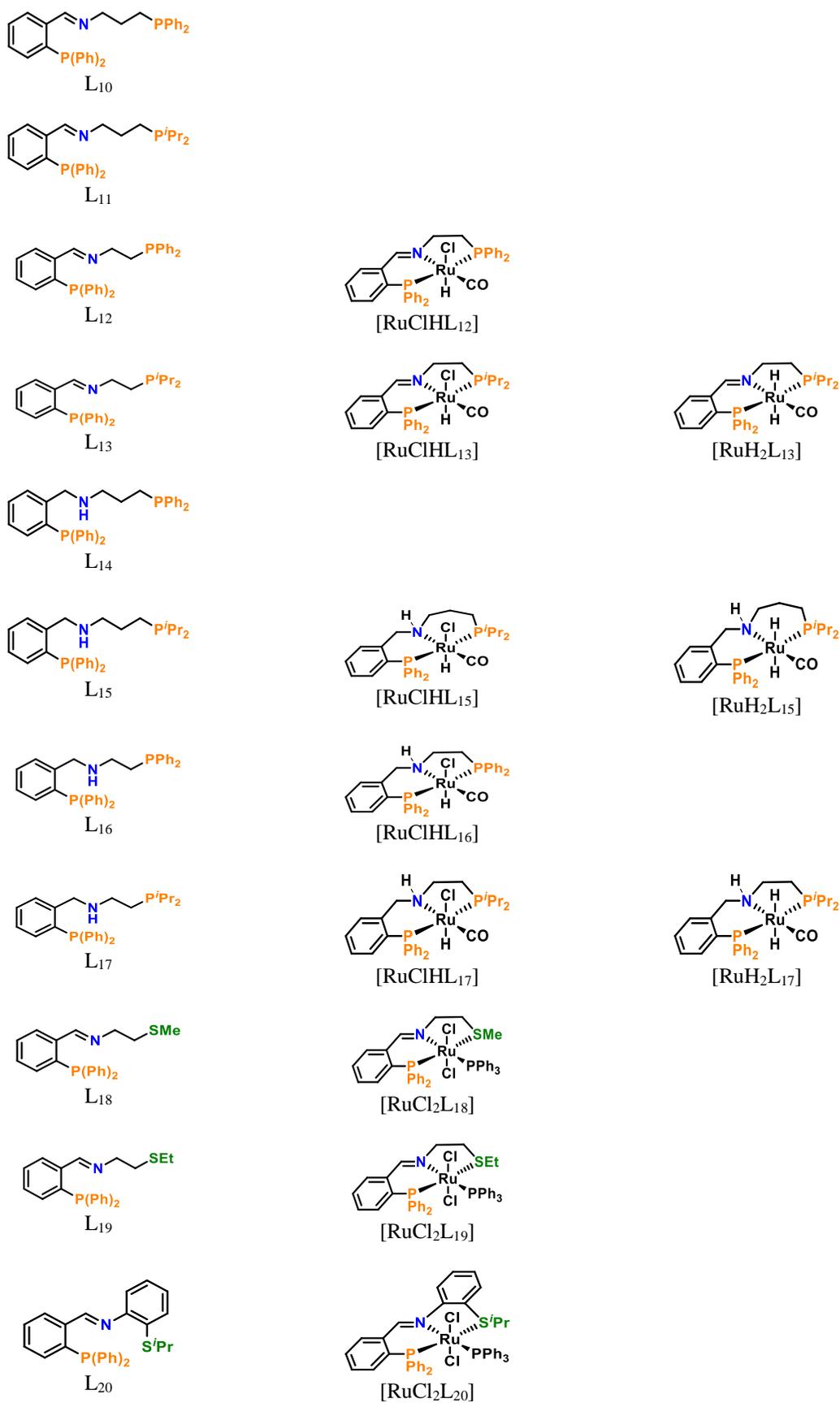


Figura 4.27. Visão esquemática dos compostos da Parte II desta Tese, bem como os códigos adotados.

4.2.2 - Ressonância magnética nuclear

As técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{31}P foram utilizadas tanto para a caracterização dos compostos quanto para acompanhamento reacional. Embora os ligantes livres não tenham sido isolados, os espectros de RMN obtidos a partir do meio reacional indicam fortemente a obtenção dos compostos propostos, como descrito nas seções 4.2.2.2 e 4.2.2.3.

4.2.2.1 - Acompanhamento reacional por RMN de ^1H e ^{31}P

Para as reações de formação da base de Schiff, a diminuição do sinal referente ao grupo aldeído do precursor 2-(difetilfosfano)benzaldeído em $\delta \approx 10$ ppm e o surgimento do sinal do hidrogênio do carbono da imina ($\text{HR}^1\text{C}=\text{NR}^2$), entre $\delta \approx 9$ e 8 ppm, são diagnósticos de acompanhamento da reação de interesse no RMN ^1H . Para a reação de redução do ligante para de Schiff a sua amina respectiva, o desaparecimento do hidrogênio do carbono da imina é o típico diagnóstico no RMN ^1H . Nos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ o acompanhamento é tipicamente realizado pelo desaparecimento do sinal do fósforo diretamente ligado ao anel aromático do precursor 2-(difetilfosfano)benzaldeído em $\delta \approx -9$ e -12 ppm. A formação dos complexos nos espectros de $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$, por sua vez, foi acompanhada pelo surgimento do sinal da trifenilfosfina livre, desaparecimento dos sinais das fosfinas referentes aos ligantes livres e surgimento dos sinais típicos de fosfinas coordenadas, em maiores deslocamentos químicos. Nos espectros de hidrogênio, o desaparecimento dos sinais referentes aos ligantes hidridos em deslocamento químico negativo, bem como o surgimento dos novos sinais de hidrido foram utilizados como diagnósticos. Os valores de deslocamentos químicos dos sinais dos precursores que foram utilizados se encontram na Tabela Apêndice 2, na seção E dos apêndices deste Tese.

4.2.2.2 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Ligantes PNP

Em busca da elucidação estrutural dos ligantes e complexos obtidos, os espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ foram obtidos em variados solventes deuterados (acetonitrila, benzeno, clorofórmio e DMSO) e os espectros podem ser consultados na seção E dos apêndices desta Tese. Na Figura 4.28 encontra-se o espectro do ligante L₁₀, bem como a atribuição dos

sinais observados, para ilustração. Note que há acoplamentos entre hidrogênios e fósforos nos espectros de ^1H .

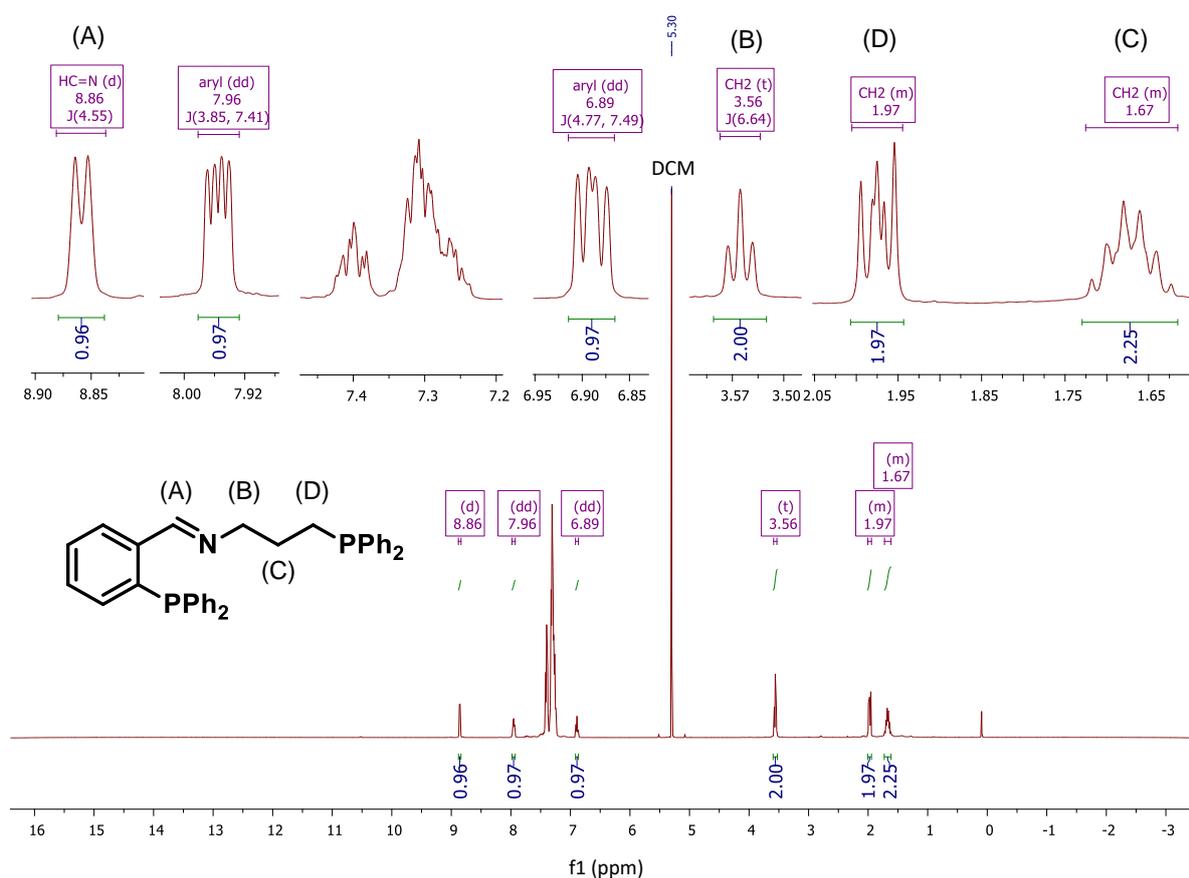


Figura 4.28. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do ligante L_{10} .

Na Tabela 4.21 sumariza-se a atribuição dos sinais característicos do hidrogênio do carbono imínico nas bases de Schiff, do grupo CH_2 nesse mesmo carbono após a redução da imina para amina e os sinais observados nos espectros de fósforo. Pode-se observar padrão de acoplamento *dublete* para o hidrogênio da imina, bem como eventualmente para o CH_2 , que foram atribuídos a acoplamento do hidrogênio como átomo de fósforo mais próximo (aromático), com J_{HP} entre 4,4 e 5,0 Hz para o primeiro caso e ao redor de 4 Hz para o segundo. Esse é um indício de que o acoplamento é mais intenso no sistema mais rígido (imina).

Tabela 4.21. Atribuição dos sinais característicos nos espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ dos ligantes PNP.

Ligante	Solvente	^1H		$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$
		$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{C}=\text{N}}$	
L ₁₀	CDCl ₃	8,76 (d, $J_{\text{HP}}=4,55$ Hz)	-	-13,52 -16,17
L ₁₁	ACN- <i>d</i> ₃	8,81 (d, $J_{\text{HP}}=4,41$ Hz)	-	2,66 -13,54
	C ₆ D ₆	9,08 (d, $J_{\text{HP}}=4,92$ Hz)	-	2,37 -13,39
L ₁₂	CDCl ₃	8,73 (d, $J_{\text{HP}}=4,62$ Hz)	-	-13,13 -19,43
L ₁₃	ACN- <i>d</i> ₃	8,80 (d, $J_{\text{HP}}=5,31$ Hz)	-	0,09 -13,15
	C ₆ D ₆	9,09 (d, $J_{\text{HP}}=4,91$ Hz)	-	-0,18 -12,99
L ₁₄	CDCl ₃	-	3,94 (s)	-15,83 -16,18
L ₁₅	ACN- <i>d</i> ₃	-	3,93 (d, $J_{\text{HP}}=1,53$ Hz)	3,19 -16,94
	C ₆ D ₆	-	4,10 (d, $J_{\text{HP}}=1,53$ Hz)	2,97 -15,73
L ₁₆	CDCl ₃	-	3,91 (s)	-16,01 -20,50
L ₁₇	ACN- <i>d</i> ₃	-	3,92 (d, $J_{\text{HP}}=1,17$ Hz)	-1,35 -16,65
	C ₆ D ₆	-	4,08 (m)	2,99 -15,74

Com base na Tabela 4.21 acima pode-se observar tendências nos espectros obtidos em função dos braços alquílicos e substituintes nos grupos fosfano. Inicialmente, vale destacar que, no que se refere aos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, os sinais com valores maiores (ou menos negativos) foram atribuídos ao fósforo diretamente ligado a três anéis aromáticos (no resíduo de 2-(difenilfosfino)benzaléido). Em contrapartida, os valores menores (ou mais negativos) foram atribuídos ao fósforo ligado a ao menos um grupo alquil (no resíduo de (fosfano)alquilamina). A eletronegatividade dos substituintes no átomo de fósforo e o ângulo entre eles são os fatores mais importantes na determinação dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento em espectros de ^{31}P de fosfinas.²¹⁸ No caso, substituintes alquil são mais indutores eletrônicos do que substituintes fenil (que são retiradores), o que faz com que os átomos de fósforo estejam mais protegidos.²¹⁹

Dado o fato de que os experimentos de ^{31}P foram realizados, em sua maioria, sem padrão interno, a comparação dos sinais será dada em função da diferença no deslocamento químico dos dois centros de fósforo, $\delta_{\text{P} \leftrightarrow \text{P}}$. O primeiro fator a ser destacado é que, como

esperado, $\delta_{P \leftrightarrow P}$ é menor nos casos em que a fosfina alifática possui também substituintes aromáticos (L_{10} , L_{12} , L_{14} e L_{16}), o que ocorre porque ambas as fosfinas dos compostos têm ao menos dois substituintes aril. Note que para esses ligantes o solvente da análise foi o $CDCl_3$, diferentemente dos solventes utilizados nos espectros dos demais ligantes, ou seja, há efeito do solvente incluído nessa variação de δ . As variações observadas estão no intervalo $0,35 \leq \delta_{P \leftrightarrow P} \leq 6,30$ ppm sendo que os valores mais negativos foram encontrados em L_{16} . Por outro lado, os ligantes cujos substituintes das fosfinas são todos alifáticos (L_{11} , L_{13} , L_{15} e L_{17}) a diferença nos valores de deslocamento químico foram observadas no intervalo $12,81 \leq \delta_{P \leftrightarrow P} \leq 20,13$ ppm, em que maiores valores são tipicamente positivos. Nesse caso as amostras foram realizadas em $ACN-d_3$ ou C_6D_6 . Contraintuitivamente, observa-se que os sinais de fósforo dos compostos com substituintes aromáticos na fosfina alifática encontram-se ambos em valores negativos, abaixo dos -13 ppm, enquanto há valores positivos nos demais compostos. Essa diferença é atribuída ao diferente solvente utilizado para o experimento, sendo que o aspecto mais esperado é observado: a menor diferença em valores de deslocamento químico ($\delta_{P \leftrightarrow P}$) para aqueles compostos em comparação aos demais.

No que se refere aos efeitos da redução da imina dos ligantes bases de Schiff, nos casos em que fosfina alifática possui também substituintes aromáticos, há característica proteção da fosfina aromática após a redução de $\delta = -13,52$ para em L_{10} para $\delta = -15,83$ ppm em L_{14} e $\delta = -13,13$ ppm em L_{12} para $\delta = -16,01$ ppm em L_{16} . Em contrapartida, o valor da fosfina alifática muda muito pouco e, como consequência $\delta_{P \leftrightarrow P}$ diminui após a redução nesses compostos. No caso dos demais ligantes, há pequena desproteção do fósforo aromático, mas há expressiva proteção do fósforo alifático, havendo, portanto, aumento do $\delta_{P \leftrightarrow P}$. Não foi encontrada justificativa racional para os efeitos invertidos observados, no entanto, eles podem ser fruto da ausência de referência de fósforo nos espectros. A expectativa racional seria, para ambos os casos, a proteção do fósforo aromático, tendo em vista que o grupo retirador de elétrons (e *meta* dirigente) imina conjugado foi reduzido a uma amina, o que faz com que o substituinte do anel aromático seja grupo um grupo alquil substituído com uma amina, um substituinte doador de elétrons e *orto/para* dirigente. No caso em que há pequena desproteção do fósforo aromático após a redução ($L_{11} \rightarrow L_{15}$ e $L_{13} \rightarrow L_{17}$), o efeito pode ser função da formação de uma fraca, mas simetricamente permitida, ligação de hidrogênio não convencional entre o fósforo da fosfina aromática e a o hidrogênio da amina.²²⁰ Essa hipótese, por sua vez, poderia ser testada por estudos de espectroscopia vibracionais na região do Infravermelho, embora o fósforo não seja reconhecidamente um bom aceptor de ligações de hidrogênio, ainda menos um átomo de fósforo com substituintes aromáticos.²²⁰

Tabela 4.22. Atribuição dos sinais característicos nos espectros de ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN dos ligantes PNS.

Ligante	Solvente	^1H	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$
		$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$	
L ₁₈	DMSO- <i>d</i> ₆	8,79 (d, $J_{\text{HP}}=4,70$ Hz)	-14,23
	C ₆ D ₆	9,05 (d, $J_{\text{HP}}=5,04$ Hz)	-13,44
L ₁₉	DMSO- <i>d</i> ₆	8,78 (d, $J_{\text{HP}}=4,67$ Hz)	-14,20
L ₂₀	DMSO- <i>d</i> ₆	8,91 (d, $J_{\text{HP}}=5,48$ Hz)	-15,41

As variáveis a serem estudadas nesta discussão são o substituinte ligado ao átomo de enxofre (metil para L₁₈, etil para L₁₉ e isopropil para L₂₀) e o fragmento hidrocarbônico entre o grupo tioéter e o grupo imina (etileno para L₁₈ e L₁₉ e 1,2-fenileno para L₂₀). Nesse sentido, pode-se observar que o hidrogênio imínico torna-se menos protegido no composto L₂₀, o que se atribui ao efeito retirador de elétrons do fragmento aromático. O efeito contrário é observado nos sinais nos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, uma vez que para os ligantes L₁₈ e L₁₉ os valores de deslocamento químico são equivalentes e para L₂₀ o sinal está 1 ppm mais protegido. Esse efeito pode ser justificado pela indução mesomérica de elétrons ao anel aromático pelo grupo tio éter, que é um grupo *orto/para*, e está em *orto* com relação ao nitrogênio da imina, cuja dupla ligação garante que haja conjugação estendida para o anel aromático que contém a substituinte fosfano, que por sua vez está em *orto*, sofrendo proteção.

4.2.2.4 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Complexos PNP

No que se refere a caracterização estrutural dos complexos com ligantes PNP com base na ressonância magnética nuclear, os espectros de ^1H se apresentam bastante poluídos nos valores positivos, no entanto, os sinais dos ligantes hidrido dos compostos formados são formas válidas de caracterização dos complexos, bem como os sinais de fósforo observados em valores positivos do espectro (indício de coordenação com desproteção do átomo de fósforo). Apesar disso, podem ser observados sinais característicos dos grupos etileno, isopropil, imina e fenil nos espectros, referentes aos ligantes tipo-pinça utilizados. A Tabela 4.23 sumariza os valores encontrados para os sinais referidos em cada um dos complexos testados que possuem o ligante hidrido, bem com os sinais observados nos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

Tabela 4.23. Atribuição dos sinais referentes aos ligantes hidrido nos espectros de ^1H e os sinais de fósforo nos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ nos complexos Ru-PNP. Colorações indicam os pares de sinais de fósforo que compõem uma mesma unidade isomérica.

Complexo	Solvente	^1H - $\delta\text{Hidrido}$	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\} - \delta\text{PR}_2$
[RuClHL ₁₂]	C ₆ D ₆	-13.59 (t, $J_{\text{HP}}=19.02$ Hz)	44.68 (d, $J_{\text{PP}}=288$ Hz) 54.33 (d, $J_{\text{PP}}=288$ Hz)
[RuClHL ₁₃]	ACN- d_3	-14.98 (t, $J_{\text{HP}}=18.65$ Hz) -min -13.94 (t, $J_{\text{HP}}=19,02$ Hz) - maj	43.65 (d, $J_{\text{PP}}=270$ Hz) -min 45.14 (d, $J_{\text{PP}}=241$ Hz) -min 47.47 (d, $J_{\text{PP}}=20$ Hz) - maj 63.83 (d, $J_{\text{PP}}=20$ Hz) - maj 76.62 (d, $J_{\text{PP}}=270$ Hz) - min 77.05 (d, $J_{\text{PP}}=241$ Hz) - min
[RuH ₂ L ₁₃]	ACN- d_3	-15.37 (t, $J_{\text{HP}}=19.13$ Hz) -14.78 (t, $J_{\text{HP}}=19.80$ Hz) -14.22 (t, $J_{\text{HP}}=19.29$ Hz) -13.86 (t, $J_{\text{HP}}=18.94$)	30.75 (d, $J_{\text{PP}}=306$ Hz) 35.81 (dd, $J=6.25$; $J_{\text{PP}}=265$ Hz) 42.18 (d, $J_{\text{PP}}=237$ Hz) 60.33 (d, $J_{\text{PP}}=306$ Hz) 77.57 (dd, $J=6.46$; $J_{\text{PP}}=265$ Hz) 79.60 (d, $J_{\text{PP}}=237$ Hz)
[RuClHL ₁₅]	C ₆ D ₆	-14,39 (t, $J_{\text{HP}}=21.29$ Hz)	37.94 (s) 38.18 (s)
[RuH ₂ L ₁₅]	C ₆ D ₆	-14.40 (t, $J_{\text{HP}}=21.18$ Hz)	37.92 (s) 38.16 (s)
[RuClHL ₁₆]	ACN- d_3	-14.81 (t, $J_{\text{HP}}=19.80$ Hz) -maj -13.71 (t, $J_{\text{HP}}=19.22$ Hz) -min	-
[RuClHL ₁₇]	ACN- d_3	-15.37 (t, $J_{\text{HP}}=19.10$ Hz) - maj -14.23 (t, $J_{\text{HP}}=19.50$ Hz) - min	35.91 (dd, $J=6.45$; $J_{\text{PP}}=265$ Hz) -maj 37.31 (d, $J_{\text{PP}}=237$ Hz) -maj 77.17 (d, $J_{\text{PP}}=237$ Hz) - min 77.53 (dd, $J=6.69$; $J_{\text{PP}}=265$ Hz) -maj
	C ₆ D ₆	-14,94 (t, $J_{\text{HP}}=18,46$ Hz)	37,37 (d, $J_{\text{PP}}=270$ Hz) 77,66 (d, $J_{\text{PP}}=270$ Hz)
[RuH ₂ L ₁₇]	ACN- d_3	-15.37 (t, $J_{\text{HP}}=18.95$ Hz) - maj -14,23 (t, $J_{\text{HP}}=19,43$ Hz) - min	30.74 (d, $J_{\text{PP}}=307$ Hz) 60.36 (d, $J_{\text{PP}}=307$ Hz)

min - minoritário; maj - majoritário

Na Figura 4.30 apresenta-se o espectro de ^1H do complexo [RuClHL₁₇] de 12 a -22 ppm. Pode-se observar a presença de sinais em valores negativos, referentes ao ligante hidrido, bem como a abundância relativa dos isômeros formados. Os demais espectros podem ser consultados na seção E dos apêndices desta Tese

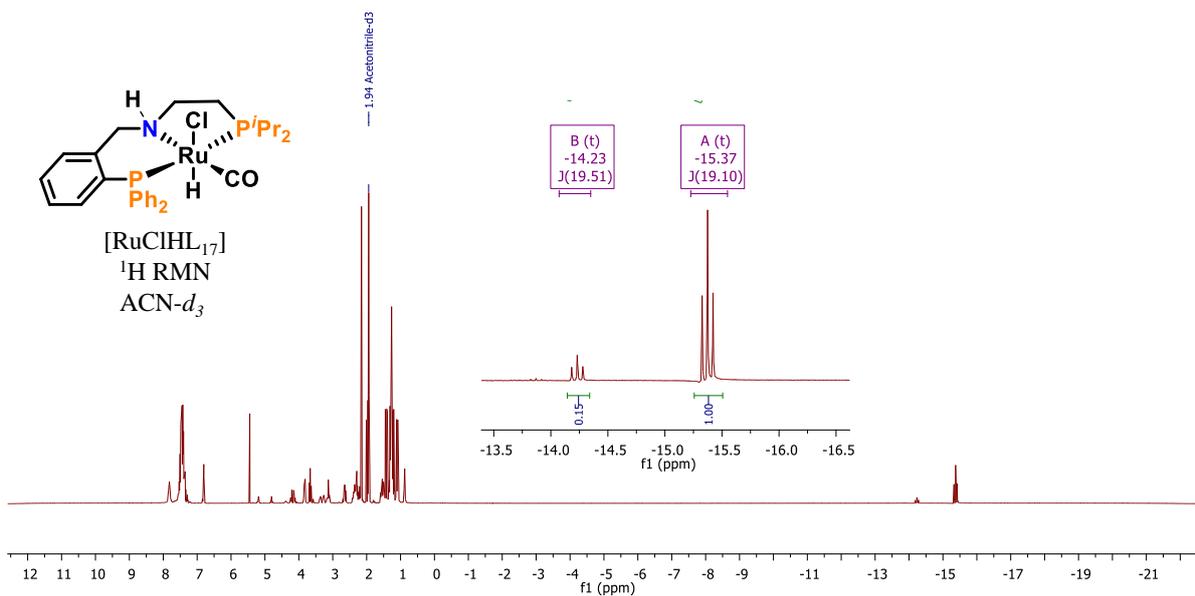
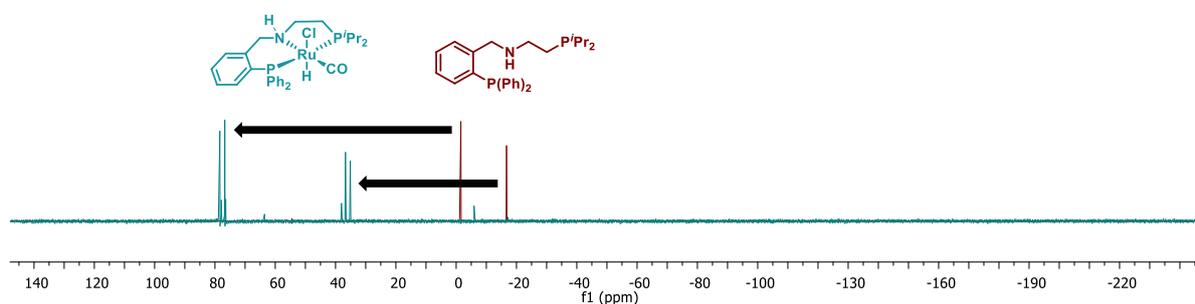


Figura 4.30. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) do complexo $[\text{RuClHL}_{17}]$, com aproximação nos sinais referentes ao ligante hidrido.

Inicialmente, os sinais triplete referentes ao ligante hidrido foram observados entre $-15.37 < \delta < -13.5$ ppm, o que é comparável a compostos similares.⁵² De modo geral, as análises realizadas em benzeno- d_6 apresentam apenas um sinal de hidrido, enquanto as realizadas em acetonitrila- d_3 apresentam ao menos dois sinais de hidrido, indicando efeito do solvente, e, potencialmente, resultante do poder coordenante do solvente utilizado.^{221,222} Observa-se que os complexos clorido-hidrido e diidrido tendem a apresentar sinais equivalentes referentes aos ligantes hidrido, como observado para os complexos pares com os ligantes L_{15} e L_{17} .

A interpretação de espectros de RMN de ^{31}P de complexos com mais de um átomo de fósforo doador coordenado é útil para se obter indícios da coordenação e essencial para a elucidação estrutural. Espera-se que a coordenação cause deslocamentos dos sinais de fósforo para maiores deslocamentos químicos, sendo que as fosfinas aromáticas deslocam mais do que fosfinas alifáticas.²¹⁹ No que se refere ao modo de coordenação, a literatura indica que existem valores preferenciais para o acoplamento de átomos de fósforo coordenados a um mesmo centro metálico. Sugere-se que compostos com $^2J_{\text{PP}} < 80$ Hz possuem fosfinas coordenadas em *cis*,²²³ sendo que valores abaixo de 30 Hz são comuns.^{224,225} Em contrapartida, compostos com fosfinas coordenadas em *trans* apresentam valores maiores, em geral $^2J_{\text{PP}} > 200$ Hz.^{226,227}

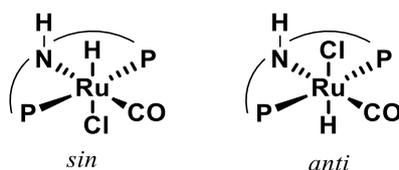
No que se refere ao efeito da complexação nos sinais de ^{31}P , após a coordenação os valores de deslocamento químico dos átomos de fósforo passaram, em média, de $\delta_{\text{M}}=-16$ ppm para $\delta_{\text{M}}=39$ ppm para o átomo de fósforo mais protegido e de $\delta_{\text{M}}=-9,6$ ppm para $\delta_{\text{M}}=69$ ppm para o átomo de fósforo menos protegido, quando comparados com os ligantes livres. Há aqui um indício de coordenação, tendo em vista que houve deslocamento expressivo dos sinais — como observado para compostos similares —, e há indícios de que a ligação σ estabelecida é mais expressiva do que a retrodoação dos elétrons do campo cristalino do metal ao orbital σ^* da fosfina, transcorrendo em um deslocamento químico devido à coordenação (*coordination chemical shift*) de desproteção dos átomos de fósforo.²¹⁹ Na Figura 4.31 exemplifica-se a desproteção observada nos sinais de fósforo após a coordenação para o ligante L_{17} e seu complexo $[\text{RuClL}_{17}]$.



Fonte: o autor

Figura 4.31. Sobreposição dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6) do ligante L_{17} (em vermelho) e do seu complexo $[\text{RuClHL}_{17}]$ (em azul).

Aqui, considera-se que a coordenação dos ligantes PNP: (i) desloca os três ligantes trifenilfosfina do precursor metálico para a formação de quelato, (ii) que a coordenação ocorre preferencialmente em sítios coplanares e (iii) que a coordenação dos átomos de fósforo se dá no mesmo plano em que se encontra a ligação metal carbonila. Tomando em conta essas hipóteses, a presença de dois sinais de tripletos na região negativa do espectro de ^1H dos complexos $[\text{RuClHL}_{16}]$ e $[\text{RuClHL}_{17}]$ são fruto da formação de isômeros *anti* e *sin*, como ilustrado na Figura 4.32.



Fonte: o autor

Figura 4.32. Isômeros de configuração nos clorido hidrido

Nota-se, no entanto, que a presença de dois sinais referentes ao ligante hidrido nesses compostos é dependente do solvente no qual a medida foi realizada. A medida, quando realizada em acetonitrila, resulta no surgimento de dois sinais, enquanto apenas um sinal é observado em benzeno. Tratando-se, no caso, de solvente com propriedades coordenantes bastante dissonantes,²²¹ o poder coordenante da acetonitrila pode ser um fator importante tanto para a isomerização das espécies (como na Figura 4.32) quanto para a substituição do ligante clorido lábil e entrada de ligante auxiliar. A hipótese de labilização de um dos fósforos é descartada pela observação de dois pares de dubletos no espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (Figura 4.33), ambos em regiões similares e apresentando constante de acoplamento $J_{\text{PP}} > 200$ Hz, típica de dois átomos de fósforos coordenados em *trans* com relação ao centro metálico.^{226,227}

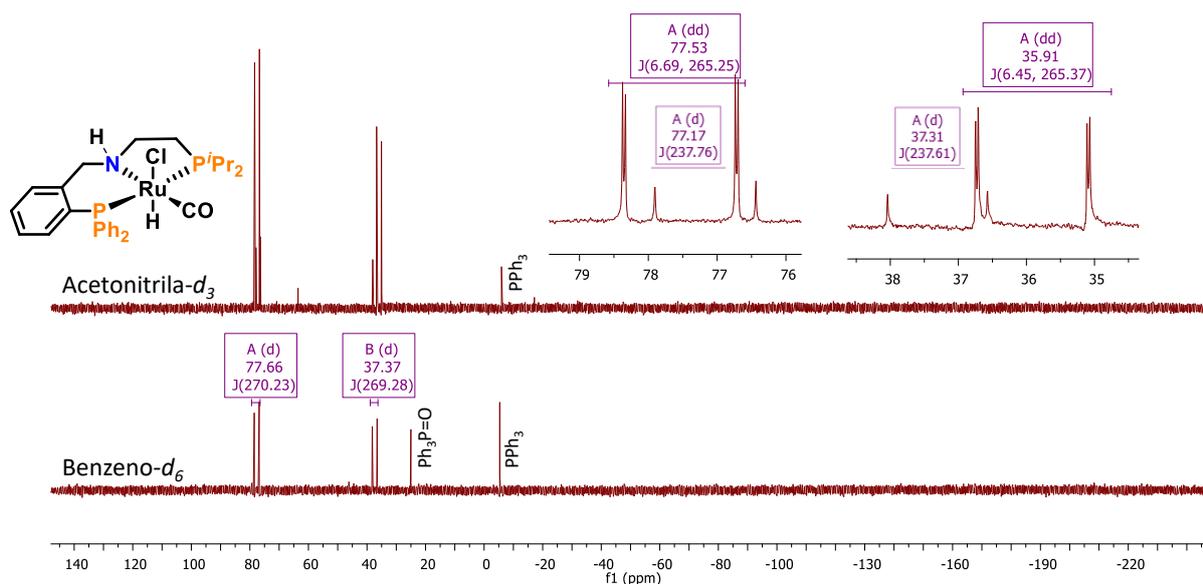
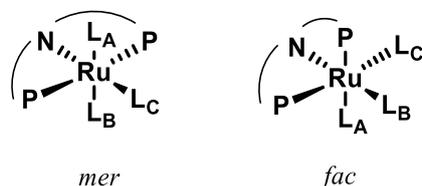


Figura 4.33. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (162 MHz) do complexo $[\text{RuClHL}_{17}]$ em $\text{ACN-}d_3$ (acima) e $\text{benzeno-}d_6$ (abaixo).

Os espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ evidenciam que, na maioria dos complexos há misturas isoméricas formadas, que foram atribuídas com base nas constantes de acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$

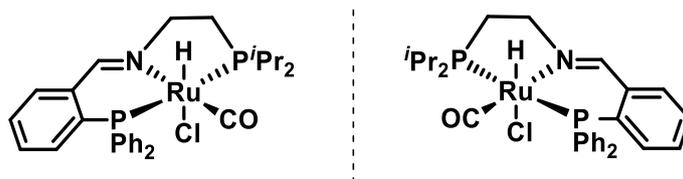
observadas. É importante destacar, no entanto, que os ligantes tridentados assimétricos podem se coordenar de forma *fac* ou *mer* ao centro metálico, formando diastereoisômeros, e a posição relativa entre os átomos de fósforo pode ser estimada pela constante de acoplamento citada. A Figura 4.34 traz estruturas racionalmente sugeridas para as potenciais formas de coordenação dos ligantes PNP ao centro de rutênio(II) nos complexos sintetizados.



Fonte: o autor

Figura 4.34. Potenciais diastereoisômeros *mer* e *fac*.

Nesse sentido, para o complexo [RuClHL₁₃], que possui um ligante base de Schiff, e, portanto, não permite formação de isômeros *anti* e *syn* como observados para [RuClHL₁₆] e [RuClHL₁₇], foram observados três pares de dubletos no espectro de ³¹P-¹H}. A análise das constantes de acoplamento indica que há dois compostos cujas fosfinas estão em *trans* (²J_{PP}=241 e 270 Hz) e um com fosfinas em *cis* (²J_{PP}=20 Hz). A hipótese de formação de ao menos três espécies é fortalecida pela presença, no espectro de ¹H, de três sinais entre δ ≈ 8,5 e 9 ppm, atribuídos ao hidrogênio ligado ao carbono da imina. Podem ainda ser observados dois sinais tripleto em região negativa deste espectro, referentes ao ligante hidrido. A presença de ligantes pinça não-simétricos, no entanto, permite a formação de enantiômeros, isto é, imagens espelhadas não sobreponíveis, como ilustrado para o complexo [RuClHL₁₃] na Figura 4.35 (e como observado na estrutura cristalográfica da seção 4.2.3).



Fonte: o autor

Figura 4.35. Exemplo de formação de enantiômeros na presença de dois ligantes axiais diferentes e ligante tipo-pinça não simétrico ligado meridionalmente.

É esperado, no entanto, que os enantiômeros possuam espectros de RMN praticamente equivalentes, entretanto, é possível que a rigidez do sistema, causada pela presença da dupla ligação da imina, faça com que os fósforos nessas espécies não sejam quimicamente equivalentes. É possível, ainda, que o comportamento observado seja causado pelo solvente no qual a amostra foi realizada, acetonitrila- d_3 , uma vez que esses efeitos não foram observados para o complexo $[\text{RuClHL}_{12}]$, cujos espectros foram obtidos em benzeno- d_6 . O poder coordenante da acetonitrila pode, portanto, influenciar na isomerização e na troca de ligantes. É possível ainda, que as espécies que possuem os átomos de fósforo em *trans* possuam diferentes disposições dos demais ligantes na esfera de coordenação, com possibilidade hidrido *trans* a clorido ou *trans* a carbonil. No caso em que há coordenação de fósforo em *cis* a fósforo, as possibilidades são ainda mais vastas para combinação dos ligantes. Potenciais formas de coordenação são sugeridas na Figura 4.36.

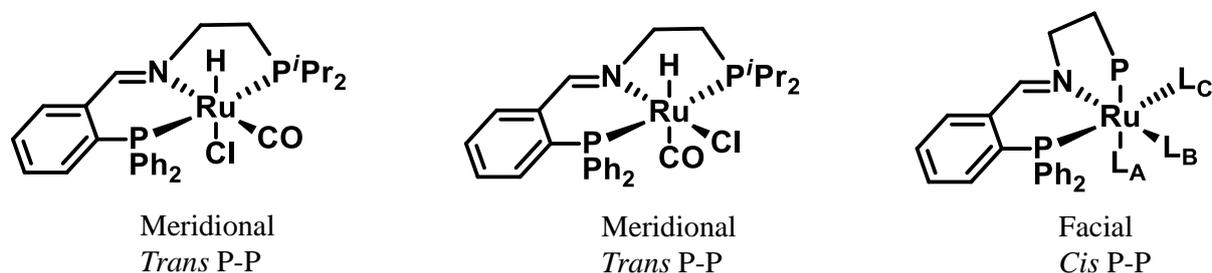


Figura 4.36. Potenciais espécies presentes na amostra analisada de $[\text{RuClL}_{13}]$.

No que se refere ao complexo $[\text{RuH}_2\text{L}_{13}]$, a análise do espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ permite a identificação de três pares de sinais de fósforo, todos referentes a estruturas com fósforo em *trans* a fósforo ($^2J_{PP}=237$; 265 e 306 Hz). Nesse composto, no entanto, há aumento da possibilidade de ocorrência de inserção migratória de ligante hidrido ao grupamento imina (Figura 4.37) quando comparado a $[\text{RuClHL}_{13}]$, com conseqüente formação de complexo amido. Isso se dá por que o ligante hidrido exerce maior influência *trans* do que o ligante clorido,¹⁸² aumentando a hidricidade dos ligantes hidrido,^{64,65} e por conseguinte aumentando a probabilidade de ocorrência de inserção migratória. Essa hipótese é fortemente suportada pela não observação de sinais referentes ao hidrogênio ligado ao carbono da imina no espectro de ^1H . Especula-se ainda sobre a possibilidade de coordenação de molécula de solvente ou de outro ligante auxiliar (como PPh_3 presente no meio reacional), o que permitiria a formação de diversas espécies em solução. Essa hipótese é fortalecida pela observação de quatro sinais

referentes a ligantes hidrido na região negativa do espectro de ^1H , tendo em vista que diferentes ligantes auxiliares coordenados em *trans* ao hidrido dariam origem a potenciais espécies com sinais diferentes (espécie III na Figura 4.37).

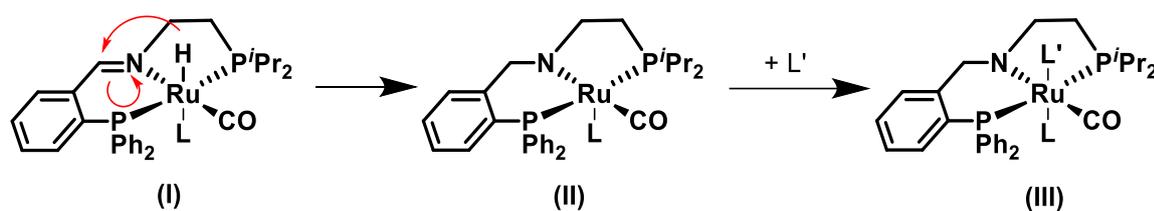


Figura 4.37. Possibilidade de inserção migratória nos complexos com ligantes bases de Schiff e ligantes hidrido e potencial coordenação de ligante auxiliar L'.

4.2.2.5 - Caracterização por RMN de ^1H e ^{31}P – Complexos PNS

Na caracterização dos complexos com ligantes PNS por RMN, a mesma problemática de grande presença de sinais no espectro de ^1H se apresenta, embora seja possível distinguir sinais referentes aos fragmentos alquil na parte mais desprotegida do espectro. Para contornar essa questão, utilizou-se dos sinais referentes aos hidrogênios ligados ao carbono da imina e bem como os sinais de fósforo observados em valores positivos do espectro (indício de coordenação com desproteção do átomo de fósforo). Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ dos complexos PNS podem ser consultados na seção E dos apêndices desta Tese. A atribuição tentativa dos sinais referentes ao hidrogênio da imina no espectro de ^1H e os sinais dos fósforos coordenados estão sumarizadas na Tabela 4.24.

Tabela 4.24. Atribuição dos sinais referentes aos hidrogênio da imina nos espectros de ^1H e os sinais de fósforo nos espectros de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ dos complexos Ru-PNS.

Complexo	Solvente	^1H	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$
		$\delta_{\text{HC=N}}$	
RuPNS^{Me}	CDCl_3	-	22.26 (s) 33.22 (s) 39.25 (s) 57.04 (s)
	$\text{DMSO-}d_6$	9,06 (d, $J_{\text{HP}}=8,95$ Hz)	31.29 (d, $J_{\text{PP}}=29.8$ Hz) 45.84 (d, $J_{\text{PP}}=29.8$ Hz)
RuPNS^{Et}	CDCl_3	8,77 (s)	29.34 (s) 45.76 (s)
	$\text{DMSO-}d_6$	9,07 (d, $J_{\text{HP}}=8,92$ Hz)	30.63 (d, $J_{\text{PP}}=29.6$ Hz) 45.84 (d, $J_{\text{PP}}=29.6$ Hz)
RuPNS^{iPr}	$\text{DMSO-}d_6$	9,27 (d, $J_{\text{HP}}=8,35$ Hz)	33.92 (d, $J_{\text{PP}}=30.9$ Hz) 44.36 (d, $J_{\text{PP}}=30.9$ Hz)

O primeiro aspecto observado nos espectros é o efeito e desproteção dos sinais do hidrogênio ligado ao carbono da imina causado pela coordenação. Diferentemente do observado na Parte I desta Tese para outros metais, o efeito observado é dado em função do comprometimento do par de elétrons disponível no nitrogênio do ligante na ligação coordenada. Se tratando de Ru(II) com configuração $4d^6$ spin-baixo, os pares de elétrons do centro metálico estão em orbitais de baixa energia, não favorecendo a retrodoação ao orbital π^* do grupo imina, o que causaria a proteção observada na seção 4.1.5. Observa-se também que o acoplamento $^2J_{HP}$ sofre pequeno aumento, indicando que a rigidez do complexo causou aproximação dos núcleos do hidrogênio da imina e do fósforo no anel aromático.

A análise dos sinais de fósforo permite observar a presença de padrões de acoplamento dubleto da ordem de 30 Hz, indicando presença de átomos de fósforo coordenados em *cis*, em concordância com a estrutura sugerida. Adotou-se atribuir o sinal de fósforo mais desprotegido ao fósforo do ligante PNS, uma vez que o grupo imina, retirador de elétrons, em *orto* ao grupo fosfano no anel aromático e dois anéis benzênicos ligados ao fósforo caracterizam maior efeito retirador de elétrons do que os três anéis benzênicos ligados ao fósforo do ligante trifenilfosfina.

Tal qual apresentado para os complexos PNP na seção 4.2.2.4, a coordenação causou desproteção do átomo de fósforo dos ligantes, passando de, em média, -14,61 ppm para 45,35 ppm. A desproteção é dada em função do comprometimento do par de elétrons não ligante previamente presente no átomo de fósforo com ligação coordenada.

4.2.3 - Difração de Raios-X de monocristal

Obteve-se cristal adequado para difração do complexo [RuCIHL₁₅] por evaporação lenta de uma solução do complexo em acetonitrila em atmosfera inerte. A difração foi realizada pelo doutorando Mike Steffen Bernhard Jørgensen, do Departamento de Química da DTU. A Tabela 4.25 contém informações sobre os dados cristalográficos. Na Figura 4.38 apresenta-se uma representação do modelo obtido a partir do refinamento dos dados de difração de raios-X, bem como a numeração dos átomos, como fornecido pelo programa *Mercury* 2020.2.0. Para clareza, o símbolo C11, referente ao ligante clorido, foi substituído por “cloro”, para evitar ambiguidades com o átomo de carbono do ligante carbonila (C1).

Tabela 4.25. Dados do cristal e estatística de refinamento para [RuClHL₁₅]

Identificador	RuCIL6_exp_1693 in P-1 #2	
Fórmula estrutural	C ₂₉ H ₃₈ ClNOP ₂ Ru	
Massa molar (g/mol)	615.06	
Sistema cristalino	triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Z	2	
Temperatura (K)	293(2)	
Dimensões da célula unitária	a (Å)	8.8886(4)
	b (Å)	13.1889(6)
	c (Å)	13.4460(9)
	α	67.548(5)
	β (°)	81.183(5)
	γ	72.946(4)
Volume (Å ³)	1391.23(14)	
Densidade calculada (g/cm ³)	1.468	
Extensão de 2 θ para coleta de dados (°)	6.598 a 54.966	
<i>index ranges</i>	<i>h</i>	-11 a 11
	<i>k</i>	-17 a 17
	<i>l</i>	-17 a 17
Dados coletados	23206	
Reflexões independentes	6264	
Fator de simetria (<i>R</i> _{int})	0.0910	
<i>F</i> (000)	636.0	
Parâmetros refinados	324	
<i>goodness-of-fit</i> on <i>F</i> ²	1.079	
Fator <i>RI</i> final para <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0.0509	
Fator <i>wR2</i> para todos os dados	0.0939	
Maior diferença pico/buraco (e/Å ³)	1.04/-0.63	

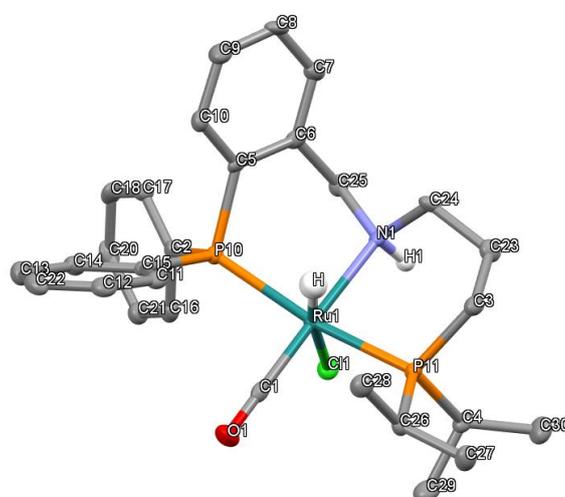


Figura 4.38. Representação da célula unitária do modelo cristalográfico obtido a partir do refinamento dos dados de difração de Raios-X do complexo [RuClHL₁₅].

A estrutura cristalina foi resolvida no grupo espacial triclínico *P-1* com duas unidades enantioméricas de $[\text{RuClH}(\text{CO})\text{L}_{15}]$ por célula unitária. O centro metálico de rutênio apresenta-se hexacoordenado em uma geometria octaedral distorcida (Figura 4.39) com plano meridional RuCNP_2 formado por carbono do ligante carbonila, em *trans* a um nitrogênio de amina do ligante L_{15} , e em *cis* a ambos os fósforos do ligante L_{15} , tanto da fosfina aromática quanto da alifática. O eixo axial possui ligante clorido em *trans* a ligante hidrido, completando a esfera de coordenação. Nota-se que o modo de coordenação se refere ao isômero anti, tendo em vista que o ligante hidrido e o hidrogênio da amina estão opostamente direcionados em relação ao plano meridional. Os comprimentos e os ângulos de ligação relevantes podem ser consultados nas Tabelas 4.26 e 4.27, respectivamente.

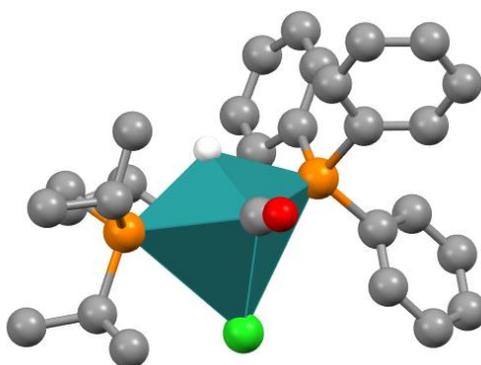


Figura 4.39. Representação da forma poligonal observada ao redor do centro metálico de rutênio.

Tabela 4.26. Principais comprimentos de ligação (em Å) envolvendo o centro de rutênio(II) para o complexo $[\text{RuClHL}_{15}]$.

Ligação	Comprimento da Ligação (Å)
Ru1-Cloro	2,5307
Ru1-P11	2,3409
Ru1-P10	2,3297
Ru1-N1	2,2211
Ru1-C1	1,8358
Ru1-H	1,5192
C1-O1	1,1584

Tabela 4.27. Principais ângulos (°) interatômicos envolvendo o centro metálico de rutênio para o complexo [RuClHL₁₅].

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ângulo (°)
P11	<i>Ru1</i>	Cloro	95,19(4)
P11	<i>Ru1</i>	H	82,14
P10	<i>Ru1</i>	Cloro	98,97(3)
P10	<i>Ru1</i>	P11	165,13(4)
P10	<i>Ru1</i>	H	83,15
N1	<i>Ru1</i>	Cloro	81,11(8)
N1	<i>Ru1</i>	P11	87,96(9)
N1	<i>Ru1</i>	P10	89,77(9)
N1	<i>Ru1</i>	H	89,36
C1	<i>Ru1</i>	Cloro	98,18(12)
C1	<i>Ru1</i>	P11	91,25(13)
C1	<i>Ru1</i>	P10	91,20(13)
C1	<i>Ru1</i>	N1	178,88(15)
C1	<i>Ru1</i>	H	91,31
Cloro	<i>Ru1</i>	H	170,21

No que se refere ao empacotamento observado, é notável a presença 1:1 de pares de enantiômeros (4.2.2.4 – Figura 4.35), como apresentado na Figura 4.40. As distâncias de ligação e ângulos observados em ambas as unidades são idênticos, o que dá indícios de que ambos são equivalentes energeticamente, compondo uma mistura racêmica 1:1.

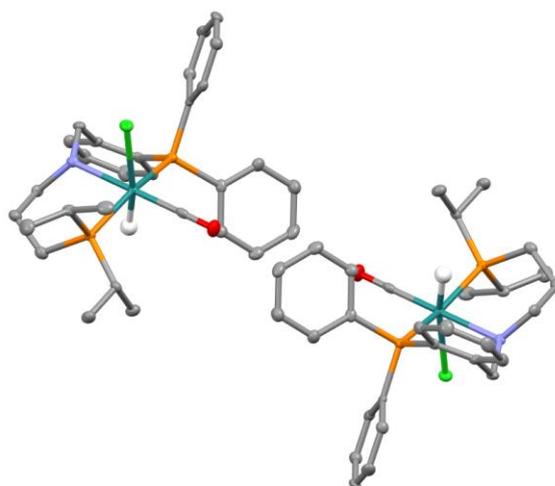


Figura 4.40. Enantiômeros observados no empacotamento cristalino do complexo [RuClHL₁₅].

Observa-se que as ligações Ru-P têm tamanhos diferentes, sendo mais curta a ligação entre rutênio e o fósforo da fosfina aromática, essa observação pode ser explicada em função de dois efeitos: (i) fosfinas aromáticas são mais π -aceptoras do que fosfinas alifáticas,

que resulta numa maior contribuição π para a ligação em função da retrodoação do centro metálico ao orbital σ^* da fosfina;¹⁵³ e (ii) substituintes isopropil contribuem mais para o aumento do ângulo de cone de Tolman²¹⁸ do que substituintes fenil, resultando numa contribuição estérica maior para o aumento do comprimento da ligação.¹⁵³

Quanto ao ligante clorido, observa-se que os ângulos cloro-Ru-P são maiores do que 90° , havendo um distanciamento do ligante clorido dos substituintes presentes nas fosfinas, fato atribuído ao efeito estérico. Como consequência, os átomos de fósforo são afastados no plano meridional.

No que se refere às interações não covalentes, o ligante clorido interage de forma intramolecular com o hidrogênio amínico e de forma intermolecular com hidrogênio amínico de molécula vicinal na estrutura cristalina (Figura 4.42), o que contribui para a distorção do ângulo cloro-Ru-N ($81,11^\circ$). Note que, se tratando de um grupo amina coordenado, o poder doador de ligações de hidrogênio do grupo N-H é maior do que no ligante livre, já que a ligação N-H se torna mais polarizada após o comprometimento do par de elétrons não-ligantes da amina à ligação coordenada.²²⁸

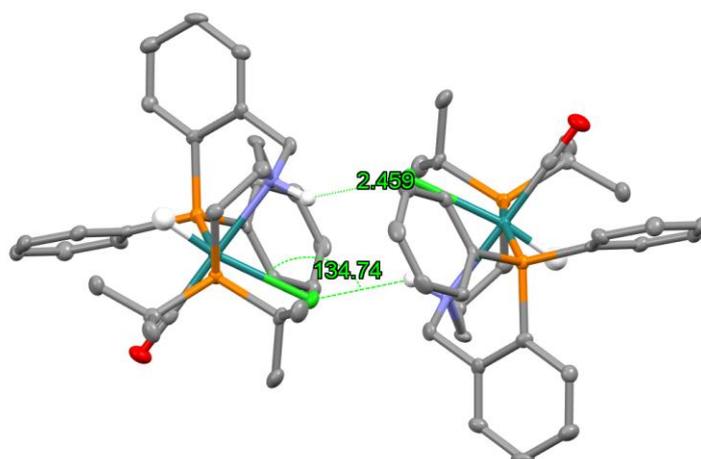


Figura 4.41. Representação ORTEP da interação intermolecular entre duas unidades de $[\text{RuClH}(\text{CO})\text{L}_{15}]$ na rede cristalina, com distância $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ e ângulo $\text{Ru-Cl}\cdots\text{H}$.

Para o estudo das demais ligações, comparemos os valores obtidos com valores reportados na literatura para os complexos Ru-PNP simétricos $\text{RuPNP}^{\text{iPr}}$ e $\text{RuPN}^{\text{Mc}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (Figura 4.41 – Tabela 4.28).^{229,230}

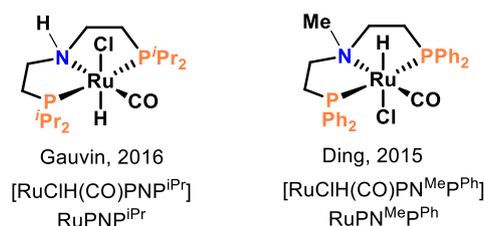


Figura 4.42. Complexos Ru-PNP escolhidos para comparação dos dados cristalográficos.

Tabela 4.28. Comprimentos de ligação para $[\text{RuClHL}_{15}]$, $\text{RuPNP}^{\text{iPr}}$ e $\text{RuPN}^{\text{MeP}^{\text{Ph}}}$.

Ligação	$[\text{RuClHL}_{15}]$	$\text{RuPNP}^{\text{iPr}}$ - Gauvin ²²⁹	$\text{RuPN}^{\text{MeP}^{\text{Ph}}}$ - Ding ²³⁰
Ru-Cl	2,5306(9)	<i>2.5545(6),</i>	<i>2,509</i>
Ru-P1	2,341(1)	<i>2.3204(6),</i>	<i>2,297</i>
Ru-P2	2,330(1)	<i>2.3267(6),</i>	<i>2,332</i>
Ru-N	2,221(4)	<i>2.1841(17),</i>	<i>2,232</i>
Ru-C	1,836(5)	<i>1.839(2),</i>	<i>1,829</i>
Ru-H	1,52(3)	<i>1.53(3),</i>	<i>1,580</i>
C-O	1,158(6)	<i>1.153(3).</i>	<i>1,143</i>

Em itálico – estruturas da literatura

Em comparação com $\text{Ru-PNP}^{\text{iPr}}$ observa-se que ambos os complexos se encontram no estado *anti*, sendo que as ligações em $\text{Ru-PNP}^{\text{iPr}}$ são mais longas para Ru-H (1,533 Å) e Ru-cloro (2,5545 Å) e mais curtas para Ru-N (2,1841 Å), Ru-P ($\text{Ru-P}_{\text{média}}=2,32$ Å) e C≡O (1,153 Å).²²⁹ Nota-se, portanto, uma distorção tetragonal no $[\text{RuClHL}_{15}]$ quando comparado com o composto da literatura, já que em nosso composto as ligações axiais estão mais curtas e as meridionais mais longas. Em comparação, por sua vez, com o $\text{Ru-PN}^{\text{MeP}^{\text{Ph}}}$, neste composto há diminuição das ligações Ru-cloro (2,509 Å), Ru-C (1,829 Å) e C≡O (1,143 Å) e aumento de Ru-N (2,232 Å) e Ru-H (1,580 Å), sendo que as ligações Ru-P têm valores distintos (2,297 e 2,332 Å), uma maior e outra menor do que o observado em $[\text{RuClHL}_{15}]$. Note que $\text{RuPN}^{\text{MeP}^{\text{Ph}}}$ se apresenta na forma *sin* na estrutura cristalográfica consultada (se considerada a mesma lógica substituindo o hidrogênio pelo grupo metil no átomo de nitrogênio).

No que se refere ao ligante carbonil, a ligação é mais longa em $[\text{RuClHL}_{15}]$ do que nos demais, indicando que a retrodoação de elétrons no campo cristalino do metal ao orbital π^* do ligante é maior, diminuindo a ordem da ligação C≡O. A presença do ligante π -doador clorido pode influenciar no aumento da densidade eletrônica observada nos orbitais *d* do metal, em função de efeito nefelauxético^{153,231} e influência *cis*.^{231–233}

Ainda em comparação, há maior ângulo de mordida, tendo em vista que os ângulos N-Ru-P observados são maiores em [RuCIHL₁₅] (Tabela 4.27) e menores em RuPNP^{iPr} (83,12° e 81,43°) ou RuPN^{MeP^h} (83,65° e 81,80°), sendo que no composto assimétrico são presentes anéis de seis e cinco membros, em comparação a dois anéis de cinco membros, menos flexíveis do que de seis membros, nos compostos simétricos da literatura, o que pode contribuir para um ângulo de mordida menor, no último caso.¹¹⁶

Em termos práticos, tendo em vista que a aplicação catalítica para a qual se desenhou os catalisadores possui uma etapa mecanística importante de ativação do catalisador em que o ligante atua de forma não-inocente e há liberação de diidrogênio pela liberação do hidrido ligado metal e do próton ligado ao nitrogênio vicinal ao metal (Figura 1.6), pela estrutura obtida é razoável propor que a atividade do catalisador seria menor do que a observada para Ru-PNP^{iPr} ou RuPN^{MeP^h}, uma vez que se observa a ligação Ru-H mais curta em [RuCIHL₁₅]. Isso quer dizer que, em função da menor distância de ligação Ru-H, o complexo RuCIHL₁₅ potencialmente possui menor hidricidade^{64,65} do que os demais apresentados. Em outro aspecto, o isômero *anti* é menos favorável a liberação do hidrogênio do que seu parente *sin*, já que a formação de H₂ só seria simetricamente permitida após ocorrência de isomerização.

4.2.4 - Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos preliminares foram realizados em reações de desidrogenação de álcoois, mais especificamente, isopropanol e etanol. O isopropanol é o substrato padrão na literatura para desidrogenação de álcool em uma perspectiva AAD, uma vez que é um álcool de fácil acesso e sua desidrogenação mais controlada do que a de álcoois primários. Isso se dá em função da estabilidade cinética e termodinâmica da cetona formada em comparação aos compostos carbonílicos terminais formados na desidrogenação de álcoois primários. O etanol, por sua vez, foi escolhido por ser um biocombustível derivado da fermentação de matéria orgânica, como, por exemplo, a cana-de-açúcar. O Brasil é o maior produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar do planeta²³⁴ e a utilização dessa matéria prima como LOCH numa perspectiva AAD não apenas agrega mais valor ao produto como também permite um melhor uso da energia em células a combustível, em detrimento de motores a combustão interna.

Os testes catalíticos foram realizados em atmosfera inerte para garantir que não haja desativação do catalisador por água ou dióxigênio proveniente do ar atmosférico. Dessa

maneira, os álcoois, previamente desaerados e desidratados, foram aquecidos sob agitação até 95 °C, caracterizando refluxo, e foram adicionados a base e o catalisador. Sistema que foi mantido dessa forma por duas horas. Na Figura 3.10 (seção 3.2.2.3) apresenta-se o esquema que representa o sistema utilizado nos testes.

Duas metodologias, por exemplo, podem ser utilizadas para se estimar a produção de H₂ nos testes catalíticos: (i) determinação da concentração de produto secundário da reação (acetona e acetato de sódio) ou de consumo do álcool de partida por RMN de ¹H com relação a um padrão interno; e (ii) captura de H₂ em compartimento inflável e injeção da amostra em cromatógrafo a gás (indica formação de H₂ mas não permite quantificação).

A metodologia adotada foi a análise por RMN e o padrão interno utilizado foi o anisol a 5% (em mol), cujo sinal referente ao grupo metóxi é característico e se encontra em região limpa do espectro para quantificação adequada dos componentes das amostras. Na Tabela 4.29 estão sumarizadas informações relevantes dos substratos utilizados e do padrão interno. Os valores de deslocamento químico utilizados para identificação de produtos foram obtidos ou da literatura²³⁵⁻²³⁷ ou da database online SDBS,²³⁸ com acesso em 23/04/2021, às 17h00.

Tabela 4.29. Dados relevantes sobre os substratos e padrão interno utilizados nos testes catalíticos para cálculo das conversões.

Álcool	Massa Molecular (g·mol ⁻¹)	Densidade (g/mL)	Concentração (mol·L ⁻¹)	n em 10 mL (mmol)
Isopropanol	60,10	0,786	13,08	130,8
Etanol	46,07	0,789	17,13	171,2
Anisol	108,14	0,995	-	-

O sistema utilizado para as reações foi especialmente pensado com uma torneira de três vias para que fosse possível fechar o acesso do sistema à linha de Schlenk após o início da reação, de modo que o acesso à saída com o borbulhador pudesse ser utilizada como diagnóstico da formação de gases na reação. Dessa maneira, foi criado um sistema em que seria possível estimar qualitativamente se há produção de gases mesmo com potenciais vazamentos nas juntas entre balão volumétrico e condensador e entre condensador e a torneira de três vias (essas juntas foram vedadas com o uso de anéis de vedação de Teflon *Glindemann*).

Tendo em vista que Nielsen e colaboradores⁶² mostraram em 2011 que pra complexos de Ru com ligantes tipo pinça similares a atividade catalítica era iniciada ou

fomentada pela presença de base e Morton & Cole-Hamilton²³⁹ apresentaram pioneiramente em 1988 o uso de complexos rutênio(II)-hidrido na desidrogenação de álcoois em condições alcalinas, decidiu-se testar diferentes bases em diferentes concentrações de modo a se estudar o comportamento dos catalisadores na desidrogenação de isopropanol e etanol. Após os primeiros experimentos na ausência de base, utilizou-se hidróxido de sódio e *terc*-butóxido de sódio em diferentes doses. Na Tabela 4.30 apresenta-se os parâmetros utilizados em cada teste catalítico envolvendo o isopropanol, com informações sobre borbulhamento e sobre a identificação de substratos e produtos nos espectros de RMN de ¹H com relação ao padrão interno anisol em 5%. Os espectros podem ser consultados na seção F dos apêndices desta Tese.

Tabela 4.30. Entradas para desidrogenação catalisada de isopropanol (95 °C).

#	Subst.	Catalisador	Dose m (mg) n (μmol)	Base m (mg) n (mmol)	B?	Conv. (%)	Rs? (%)	TON _{2h}	TOF _{2h} (h ⁻¹)
1	<i>i</i> PrOH 	[RuClHL ₁₅]	2,7 4,4	-	Sim	-	93,07	-	-
2		[RuH ₂ L ₁₅]	2,6 4,4	-	Sim	-	-	-	-
3			2,6 4,4	NaOH 50 1,25	Sim	2,67	-	794	397
4		[RuH ₂ L ₁₇]	2,5 4,4	-	Não	-	92,44	-	-
5		[RuCl ₂ L ₁₈]	3 3,8	-	Não	-	-	-	-
6			3 3,8	NaOH 20 0,5	Sim	0,58	90,42	205	102,5
7			2,7 3,4	Na <i>Or</i> -Bu 14 0,14	Sim	0,55	-	212	106
8			2,9 3,6	Na <i>Or</i> -Bu 0,5 5·10 ⁻³	Sim	0,04	-	14	7
9		[RuCl ₂ L ₂₀]	3,8 4,3	NaOH 2,6 6,5·10 ⁻²	Sim	1,88	-	559	279
10		[RuClHL ₁₁]	3 4,9	NaOH 2,6 6,5·10 ⁻²	Sim	1,64	-	437	219
11		*RuPNP ^{<i>i</i>Pr} *	2,0 4,2	-	Sim	5,18	86,15	1540	770

Subst: Substrato; B: borbulhou; Conv: conversão; Rs: remanescente de substrato

No que se refere às reações com isopropanol como substrato, foram testadas condições com e sem adição de base, sempre com 10 mL de substrato (130,8 mmol de *i*PrOH). A reação de desidrogenação esperada está representada na Figura 4.43.



Figura 4.43. Reação de desidrogenação do isopropanol em condições AAD.

Dessa maneira, o diagnóstico da conversão foi baseado na integral da formação da acetona com relação ao padrão interno, anisol (5%). Nesse sentido, os testes indicaram que, de modo geral, não há atividade apreciável dos catalisadores em condições neutras de pH, tendo que vista que não se pode observar sinais referentes a acetona nos espectros de RMN de ^1H . Por outro lado, a adição de base fez com que os testes fornecem resultados com identificação clara de acetona nos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C . De modo geral, observou-se também que quanto mais base adicionada, maior a atividade do catalisador em 2 h. Infelizmente não se pode analisar a base mais adequada para a reação em função da baixa comparabilidade das entradas, com variações expressivas na dose catalisador e na dose de base.

O melhor resultado observado foi o da Entrada #3, como uso do catalisador diidrido $\text{RuH}_2\text{L}_{15}$, com 4,4 μmol (33 ppm) de dose do catalisador e 1,25 mmol de NaOH (1 % mol), com $\text{TON}_{2\text{h}}$ de 794 e $\text{TOF}_{2\text{h}}$ de 397 h^{-1} .

Pode-se observar, no entanto, que com o catalisador $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ com *tert*-butóxido de sódio como base, com doses similares de catalisador e aumento de dose de base de 5 μmol para 0,14 mmol (Entrada #8 e #7, respectivamente), há um aumento de mais de 10 vezes da acetona identificada no espectro de RMN. Ainda para esse catalisador, para as doses também similares das entradas #6 (3,8 μmol , 29 ppm) e #7 (3,4 μmol , 26 ppm), o uso de 0,14 mmol de $\text{NaO}t\text{-Bu}$ (0,1% mol) resultou em $\text{TON}_{2\text{h}}$ de 212, enquanto o uso de 0,5 mmol de NaOH (0,4% mol) resultou em $\text{TON}_{2\text{h}}$ similar, de 202, respectivamente. Este resultado levanta duas hipóteses racionalmente válidas: (i) Há um patamar quanto ao uso de uma dessas bases com o referido catalisador, tendo em vista que o aumento de mais de três vezes da concentração de base forneceu conversão similar; (ii) O $\text{NaO}t\text{-Bu}$ é uma base mais adequada para ser usada com o catalisador referido, já que uma concentração mais de três vezes menor do que a de NaOH forneceu conversão similar.

Qualquer um dos caminhos é fortemente dependente do mecanismo catalítico envolvido. Dentre as possibilidades, a literatura indica que a base é imprescindível para a ativação dos catalisadores que possuem hidrogênio diretamente ligado ao nitrogênio do ligante. No entanto, $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ é um complexo com ligante base de Schiff, não havendo hidrogênio

para abstração pela base. A alta concentração de base no meio pode causar troca de ligantes, especialmente os ligantes lábeis negativamente carregados clorido. Otimização das condições catalíticas e estudos mecanísticos por técnicas espectroscópicas e/ou cristalográficas são necessárias para compreensão do modo de ação dessa classe de compostos. Adicionalmente, esses dados precisam ser reproduzidos, as condições reacionais de catálise precisam ser estudadas e determinadas e metodologias mais confiáveis de detecção dos produtos e substratos precisam ser adotadas de modo a aumentar a confiabilidade dos dados.

O sistema montado para os testes catalíticos foi testado com a Entrada #11, em que utilizou-se o catalisador $\text{RuH}_2(\text{CO})\text{PNP}^{\text{iPr}}$ (Figura 1.5), em condições similares (4,2 μmol , 32 ppm – sem base) ao realizado por Nielsen e colaboradores.⁶² O reportado pelos autores com formação do complexo *in situ* foi de $\text{TOF}_{2\text{h}} 2048 \text{ h}^{-1}$ e o nosso resultado com o uso do catalisador molecular foi de $\text{TOF}_{2\text{h}} 770 \text{ h}^{-1}$. A não reprodutibilidade dos dados é um indício de problemas atrelados ao sistema montado. Dentre as variáveis que podem ter problemas atrelados: (i) homogeneidade de aquecimento do balão reacional; (ii) ineficiência do condensador utilizado, com escape de substrato e/ou produto secundário pelo borbulhador; (iii) ineficiência de vedação das juntas esmerilhadas do sistema, com escape de substrato e/ou produto secundário. Ao encontro do teste do sistema, dados observados de substrato remanescente (em comparação ao padrão interno) nos testes catalíticos podem ser um indício de escape de substrato e/ou produtos. Nesse sentido, a validade dos dados obtidos pode ainda ser questionada com base na diferença de volatilidade entre substrato e produtos, o que pode causar maior escape de um ou de outro, o que pode levar a conclusões errôneas de composição final dos sistemas com base nos espectros de RMN de ^1H .

Uma limitação do uso do sinal de acetona no espectro de RMN de ^1H para detecção da conversão final é a possibilidade de auto condensação aldólica da acetona em meios básicos, como ilustrado na Figura 4.44. Apesar disso, não se pode observar a formação de óxido de mesitila, que também é um composto volátil,²⁴⁰ nos espectros de RMN.

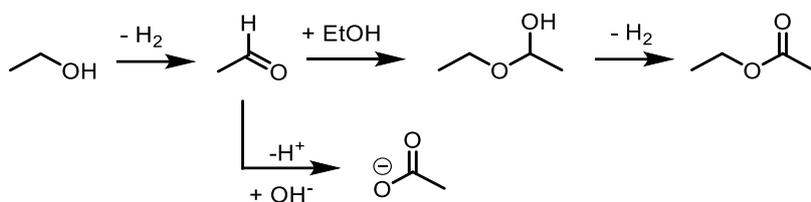


Figura 4.45. Racionalização de possíveis rotas da desidrogenação de etanol em condições AAD em meio básico.

Tabela 4.32. Possíveis produtos da desidrogenação de etanol e seus sinais de RMN de ¹H, da literatura.²³⁵⁻²³⁸

Acetato de etila ²³⁵	Acetaldeído ²³⁸	*Ácido acético ²³⁵	*Acetato de Lítio ²³⁸	<i>tert</i> -butanol ²³⁵
<p>RMN ¹H - ACN-<i>d</i>₃</p> <p>1 - 1,97 (s) 3 - 4,06 (q) 4 - 1,20 (t)</p>	<p>RMN ¹H - CDCl₃</p> <p>1 - 2,206 (d) 2 - 9,789 (t)</p>	<p>RMN ¹H - ACN-<i>d</i>₃</p> <p>1 - 1,96 (s)</p>	<p>RMN ¹H - D₂O</p> <p>1 - 1,922 (s)</p>	<p>RMN ¹H - ACN-<i>d</i>₃</p> <p>1 - 1,17 (s) 3 - 2,39 (s)</p>

As três entradas realizadas com etanol foram feitas com o catalisador [RuCl₂L₁₈] e é possível observar o efeito da dose de base em doses baixas de catalisador. O caso com dose de 1,3 μmol (7 ppm) de catalisador permitiu o estudo do efeito da base. Quando comparadas as entradas #13, com adição de 0,26 mmol (0,15 % mol), e #14, com adição de 27 μmol (0,02% mol), a atividade foi cerca de trinta vezes maior na entrada #13, com cerca de dez vezes mais base.

Para a entrada #12, nota-se também que para uma carga dobrada de catalisador, 2,5 μmol (15 ppm), o uso de 1,46 mmol de NaO*t*-Bu (0,85 % mol) levou a formação de cerca de metade da quantidade de acetato de etila, com o dobro de acetaldeído. Indicando que um dos dois (ou os dois) parâmetros foi limitante para processamento da reação, podendo, por exemplo, haver envenenamento do catalisador pelo excesso de base.

Os valores de TON e TOF obtidos para a Entrada #13 são maiores do que os reportados por Nielsen⁶² com RuH₂(CO)PNPⁱPr, que reportaram TOF_{2h} = 1483 h⁻¹ para uma dose de 3,1 ppm de catalisador e foram realizados em condições neutras. Para comparação, nesse trabalho foi obtido TOF_{2h} = 3131 h⁻¹ para uma dose de 7 ppm de catalisador com 0,1 % (em mol) de base. Apesar disso, esses dados precisam ser reproduzidos, as condições reacionais de catálise precisam ser estudadas e determinadas e metodologias mais confiáveis de detecção dos produtos e substratos precisam ser adotadas de modo a aumentar a confiabilidade dos dados.

Dois aspectos a serem destacados sobre a validade dos resultados obtidos são: (i) a ausência de padrão interno para a Entrada #13 pode ser uma grande problemática, tendo em vista que, por exemplo, a Entrada #14 apresentou apenas um terço do substrato inicial após 2h e o mesmo pode ter ocorrido para #13; (ii) o sistema utilizado foi o mesmo que usado para o isopropanol, portanto fuga de substrato e produtos voláteis também é possível, levando a conclusões errôneas de composição final dos sistemas com base nos espectros de RMN de ^1H .

A forma mais adequada de determinação da conversão e, portanto, da determinação dos valores de TON e TOF seria pela combinação de técnicas de RMN e CG-MS para determinação de todos os componentes da reação. Inicialmente, planejava-se utilizar um *Mass-Flow-Meters*, equipamento capaz de determinar a quantidade de gás produzida em um sistema em função do tempo, acoplado a um CG-MS para determinação da composição do gás, diretamente hifenado ao sistema reacional. No entanto, o equipamento não foi instalado a tempo de ser utilizado. Outra alternativa viável seria pela medição do aumento da pressão de um sistema reacional fechado, embora nesse caso o acréscimo na pressão poderia ser um fator que inibiria a produção de gás.

Note que o complexo $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ apresentou atividade para desidrogenação de isopropanol e etanol, no entanto, por se tratar de um complexo com ligante base de Schiff, o mecanismo de camada externa como sugerido por Nielsen e colaboradores torna-se, em primeira instância, pouco provável. Em contrapartida, uma possibilidade que pode ser explorada é a de ocorrência de mecanismo de camada interna. Uma hipótese mecanística racional advém de coordenação do álcool desprotonado ao centro metálico de rutênio (após saída de ligante cloro na forma de cloreto) e potencial comportamento hemilábil do fragmento alifático tio éter, com liberação de sítio em *cis* ao ligante alcóxi em condições catalíticas. Nesse contexto, é viabilizada a ocorrência de β -eliminação de hidreto do ligante alcóxi, para formação de complexo rutênio(II)-hidrido e de composto carbonílico. Esse complexo, por sua vez, poderia passar por inserção migratória do ligante hidrido ao grupo imina, com formação do complexo amido, uma espécie potencialmente ativa para ocorrência do mecanismo de camada externa.

4.2.5 - Considerações finais – Parte II

Mesmo com o pequeno número de técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados, pode-se dizer que diversos dos compostos sugeridos foram obtidos como sólidos isolados ou como uma mistura de isômeros, a menos do composto $\text{RuH}_2\text{L}_{13}$, que passou por inserção migratória do ligante hidrido, resultando em complexos desconhecidos, embora hipóteses tenham sido sugeridas. A pandemia global de Sars-Cov-2 comprometeu significativamente a obtenção de dados, tendo em vista que ao menos um terço do doutorado sanduíche foi realizado em home-office ou com, no máximo, 4 horas semanais de trabalho em laboratório.

Os espectros de RMN obtidos não tiveram todos os sinais observados atribuídos inequivocamente (exceto para os ligantes livres), mas foram utilizados como diagnósticos da presença de ligantes característicos, como os ligantes tipo-pinça em estudo no RMN de ^{31}P e ligante hidrido no RMN de ^1H . Como forma de validar as interpretações realizadas nos espectros de RMN, a estrutura cristalográfica resolvida permitiu realizar-se comparação dos espectros de RMN obtidos de modo a se obter indícios da obtenção dos demais compostos cujas estruturas não foram elucidadas por difração de raios-x. Técnicas como análise elementar, espectros de massa de alta resolução e técnicas espectroscópicas, como infravermelho, devem ser utilizadas de modo a determinar pureza dos compostos obtidos frente as estruturas propostas e auxiliar na caracterização estrutural.

Os testes catalíticos permitiram poucas informações confiáveis sobre a real performance dos catalisadores em função de problemáticas relacionadas ao sistema utilizado e à detecção da formação de produtos e consumo de substratos. No entanto, pode-se confirmar a dependência do uso de condições alcalinas para ativação dos catalisadores, embora o mecanismo de ação dos complexos com ligantes imino seja desconhecido. O estudo dos dados brutos indica, potencialidade dos catalisadores $[\text{RuH}_2\text{L}_{15}]$ e $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ na desidrogenação de álcoois em condições AAD. Testes sistemáticos com variações bem controladas de parâmetros são mandatórios para que a atividade catalítica dos complexos seja comprovada e se torne relevante.

5 - Considerações finais

5.1 - Conclusões

Os projetos referentes à presente Tese possuem intersecção no uso de ligantes bases de Schiff e na aplicação catalítica homogênea dos compostos sintetizados. De acordo como proposto nos objetivos, as conclusões serão divididas entre das duas partes. Note que a pandemia global de Sars-Cov-2 foi um aspecto crucial que afetou a coleta de dados e realização de experimentos em ambas as partes desta Tese: os trabalhos foram afetados de março a julho de 2020 para a parte realizada na Dinamarca e todo o período após isso para a parte realizada no Brasil.

5.1.1 - Parte I

- Síntese de ligantes bases de Schiff derivados da diaminomaleonitrila e salicilaldeídos:

A obtenção de quatro dos nove ligantes sugeridos inicialmente foi realizada com sucesso, mas com rendimentos baixos, embora os valores sejam comparáveis com a literatura. A não obtenção dos demais ligantes é atribuída à sua maior solubilidade no solvente reacional, etanol.

- Síntese de complexos de cobre(II), níquel(II) e paládio(II) com os ligantes bases de Schiff supracitados:

Os 27 complexos sugeridos inicialmente foram sintetizados com sucesso por metodologia *template*. Complexos de níquel apresentaram rendimentos maiores do que complexos de cobre e de paládio em função das diferenças de solubilidade. Os compostos apresentaram colorações intensas e que variaram bastante com a mudança dos substituintes nos anéis aromáticos. As propostas sintéticas são simples e foram bem-sucedidas e os rendimentos podem ser otimizados pela diminuição dos volumes das soluções-mãe. Apesar disso, essa abordagem deve ser cuidadosa, uma vez que complexos com bases de Schiff monoiminadas, bem como essas bases livres, são subprodutos comuns dessas reações.

- Caracterização dos compostos sintetizados por métodos físico-químicos de análise: análise elementar, espectroscopia vibracional na região do Infravermelho, espectroscopia eletrônica no UV-Vis, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e difração de raios-X de monocristal:

Os compostos foram caracterizados com sucesso, embora, em função da pandemia global de Sars-Cov-2 diversos experimentos não tenham sido realizados: foram diagnosticadas as presenças de grupos funcionais característicos e de diversos indícios de coordenação.

Vibrações referentes aos grupos $C\equiv N$, $C=N$, $C=C$, $C-O$, $C-N$ e $M-L$ foram identificadas e atribuídas nos espectros de infravermelho, bem como a ausência de bandas referentes aos precursores utilizados nas reações de síntese. O cobre exerce mais efetiva retrodoação ao orbital π^* da imina do que níquel e paládio, deslocando $\nu C-N$ para regiões de maiores frequências.

Em concordância com o observado no IV, nos espectros de RMN de 1H pode-se verificar inequivocamente a presença de grupos funcionais, como grupo fenila, grupo imina e grupos substituintes. Em adição, há indícios de que a retrodoação do níquel ao orbital π^* da imina é mais efetiva do que a do paládio, já que os sinais de hidrogênio no complexo de níquel estão todos mais protegidos.

Os espectros eletrônicos e as análises gaussianas realizadas permitiram a identificação de bandas relevantes para a hipótese de coordenação, incluindo surgimentos de bandas de transferências de carga e a diminuição da absorvidade molar de bandas referentes a transições internas dos ligantes.

A difração de raios-X permitiu a validação das caracterizações espectroscópicas descritas, corroborando para hipótese de coordenação e para elucidação e confirmação da proposta estrutural.

- Estudo do efeito da posição e da natureza química dos substituintes do anel aromático do ligante nas propriedades espectroscópicas dos compostos:

Nos espectros de infravermelho, substituintes doadores nas posições 4 e 5 dos anéis aromáticos deslocam $\nu C=N$ para maiores frequências, e nas posições 3 causam o efeito contrário;

Nos espectros eletrônicos pode-se observar que a posição dos substituintes é mais relevante do que a sua natureza química para a composição da morfologia dos espectros;

- *Avaliação da atividade catalítica dos complexos frente a oxidação do 3,5-di-terc-butilcatecol por dioxigênio (O₂):*

Os testes catalíticos também foram fortemente afetados pela pandemia global de Sars-Cov-2, motivo pelo qual apenas sete catalisadores foram testados, condições reacionais não foram testadas e estudos mecanísticos não foram realizados. Os compostos testados se mostraram ativos na oxidação do catecol em condições aeróbias e brandas. Embora, na comparação com a literatura os catalisadores apresentem $v_{\text{máx}}$ uma ou duas ordens de grandeza menores ($\approx 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), eles exibiram alta afinidade pelo substrato utilizado, convergindo para uma alta eficiência catalítica. Dessa maneira, conclui-se que a etapa limitante da reação catalisada para os catalisadores testados nesta Tese se trata do processo redox *per se*, uma vez que a formação do complexo catalisador-substrato é facilitada pela alta afinidade.

- *Estudo do efeito da posição e da natureza química dos substituintes do anel aromático do ligante na catálise:*

A presença de substituintes doadores de elétrons nas posições 3 e 4 do anel são responsáveis pelo aumento das velocidades máximas (e, conseqüentemente, da constante catalítica) apresentadas pelos catalisadores em comparação com o composto sem substituintes.

5.1.2 - Parte II

- *Síntese de ligantes bases de Schiff PNP ou PNS não-simétricos do tipo-pinça derivados da 2-(difenilfosfano)-benzaldeído e (fosfano)-alquilamina ou (tioeter)-alquil amina;*

Os ligantes propostos foram sintetizados com sucesso como líquidos de alta viscosidade em coloração amarelas ou laranjas e, embora não tenham sido isolados, os espectros de RMN forneceram evidências de obtenção. Como as reações de redução ou complexação foram realizadas imediatamente em seguida no mesmo frasco reacional, considera-se que os rendimentos para a síntese dos ligantes bases de Schiff foram quantitativos.

- *Síntese dos ligantes PNP e PNS não simétricos a partir da redução dos ligantes bases de Schiff;*

A síntese dos ligantes tipo-pinça reduzidos foi realizada com sucesso e, embora não tenham sido isolados, os espectros de RMN fornecem evidências de obtenção. A presença de etapas de extração do ligante com diclorometano e secagem com sulfato de sódio faz, racionalmente, com que os rendimentos caiam ligeiramente.

- Síntese dos complexos de rutênio(II) com os ligantes sintetizados a partir da reação com precursores $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$, $[RuH_2(CO)(PPh_3)_3]$ ou $[RuCl_2(PPh_3)_3]$;

Os complexos de rutênio(II) foram obtidos ou como propostos ou em misturas isoméricas, cujas composições puderam ser estimadas qualitativamente por meio de ressonância magnética nuclear. A etapa de purificação dos complexos com o uso de éter etílico faz com que haja sucessivas quedas no rendimento, uma vez que, os complexos são ligeiramente solúveis nesse solvente. Apesar disso, os complexos foram isolados com coloração amarela ou branca para os complexos Ru-PNP e vermelha ou verde para os complexos Ru-PNS.

- Caracterização dos compostos por ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C e por difração de raio-X de monocristal, quando possível;

A ressonância magnética nuclear foi a técnica mais utilizada e permitiu a identificação de grupos funcionais e ligantes, fornecendo informações importantes sobre composição química dos compostos e sobre as formas de coordenação que os ligantes assumiram. A caracterização de um dos complexos por difração de raios-x de monocristal permitiu fortalecimento da hipótese de obtenção dos compostos sugeridos pela comparação dos dados de RMN.

- Avaliação da atividade catalítica dos complexos frente reações de desidrogenação de etanol e isopropanol; Estudo do efeito do ligante e do átomo doador na atividade catalítica dos complexos.

Os compostos se mostraram ativos na desidrogenação de álcoois em condições alcalinas, no entanto, a ausência de estudos sistemáticos dos efeitos dos parâmetros reacionais não permitiu conclusões mais incisivas.

6 - Referências bibliográficas

- (1) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- (2) Li, C. J.; Trost, B. M. Green Chemistry for Chemical Synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, 105 (36), 13197–13202. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804348105>.
- (3) Saini, R. D. The Role of Green Chemistry in Controlling Environmental and Ocean Pollution. *Int. J. Ocean. Oceanogr.* **2017**, 11 (2), 217–229.
- (4) Lancaster, M. Principles of Sustainable and Green Chemistry. In *Handbook of Green Chemistry and Technology*; Clark, J. H., Macquarrie, D., Eds.; Blackwell Science Ltd.: Malden, 2002.
- (5) Anastas, P. T.; Beach, E. S. Changing the Course of Chemistry. In *Green Chemistry Education*; Anastas, P. T., Levy, I. J. ., Parent, K. E., Eds.; Oxford University Press: Washington, DC, 2009; p 224.
- (6) Hjeresen, D. L.; Boese, J. M.; Schutt, D. L. Green Chemistry and Education. *J. Chem. Educ.* **2000**, 77 (12), 1543. <https://doi.org/10.1021/ed077p1543>.
- (7) Li, C. J.; Li, Z. Green Chemistry: The Development of Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC) for Chemical Synthesis. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78 (5), 935–945. <https://doi.org/10.1351/pac200678050935>.
- (8) Wesley Jeevadason, A.; Kalidasa Murugavel, K.; Neelakantan, M. A. Review on Schiff Bases and Their Metal Complexes as Organic Photovoltaic Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 36, 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.060>.
- (9) Anastas, P. T.; Zimmerman, J. B. The Periodic Table of the Elements of Green and Sustainable Chemistry. *Green Chem.* **2019**, 21 (24), 6545–6566. <https://doi.org/10.1039/c9gc01293a>.
- (10) Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change. *Science (80-.)*. **2002**, 297 (5582), 807–810. <https://doi.org/10.1126/science.297.5582.807>.
- (11) Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanafeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (12) Lancaster, M. *Green Chemistry: An Introductory Text*, 1st ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (13) Delolo, F. G. Hidroformilação de Álcoois Biorrenováveis Catalisada Por Complexo de Ródio - Dissertação de Mestrado, Departamento de Química - UFMG, 2018.
- (14) IUPAC. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.; Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (15) Clark, J. H. Catalysis for Green Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73 (1), 103–111. <https://doi.org/10.1351/pac200173010103>.

- (16) van den Beuken, E. K.; Feringa, B. L. Bimetallic Catalysis by Late Transition Metal Complexes. *Tetrahedron* **1998**, *54* (43), 12985–13011. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00319-6).
- (17) Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527684625>.
- (18) Breslow, R. Centenary Lecture. Biomimetic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1* (4), 553. <https://doi.org/10.1039/cs9720100553>.
- (19) Breslow, R. Biomimetic Chemistry: Biology as an Inspiration. *J. Biol. Chem.* **2009**, *284* (3), 1337–1342. <https://doi.org/10.1074/jbc.X800011200>.
- (20) Chen, Y.; Ma, S. Biomimetic Catalysis of Metal–Organic Frameworks. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (24), 9744–9753. <https://doi.org/10.1039/c6dt00325g>.
- (21) Tabushi, I. *Biomimetic Chemistry*; International Union of Pure and Applied Chemistry, 1982. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-026220-8.50026-9>.
- (22) Dey, S. K.; Mukherjee, A. Catechol Oxidase and Phenoxazinone Synthase: Biomimetic Functional Models and Mechanistic Studies. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 80–115. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.11.002>.
- (23) Oloo, W. N.; Que, L. *Hydrocarbon Oxidations Catalyzed by Bio-Inspired Nonheme Iron and Copper Catalysts*; Elsevier Ltd., 2013; Vol. 6. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00627-6>.
- (24) Shi, Z.; Zhang, C.; Tang, C.; Jiao, N. Recent Advances in Transition-Metal Catalyzed Reactions Using Molecular Oxygen as the Oxidant. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (8), 3381–3430. <https://doi.org/10.1039/c2cs15224j>.
- (25) Piera, J.; Bäckvall, J.-E. E. Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer - A Biomimetic Approach. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (19), 3506–3523. <https://doi.org/10.1002/anie.200700604>.
- (26) Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (6), 2329–2363. <https://doi.org/10.1021/cr050523v>.
- (27) Huang, X.; Groves, J. T. Oxygen Activation and Radical Transformations in Heme Proteins and Metalloporphyrins. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (5), 2491–2553. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00373>.
- (28) Valentine, J. S. The Dioxygen Ligand in Mononuclear Group VIII Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1973**, *73* (3), 235–245. <https://doi.org/10.1021/cr60283a002>.
- (29) Mirica, L. M.; Ottenwaelder, X.; Stack, T. D. P. Structure and Spectroscopy of Copper–Dioxygen Complexes. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 1013–1045. <https://doi.org/10.1021/cr020632z>.
- (30) Lewis, E. A.; Tolman, W. B. Reactivity of Dioxygen–Copper Systems. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 1047–1076. <https://doi.org/10.1021/cr020633r>.

- (31) Ray, K.; Pfaff, F. F.; Wang, B.; Nam, W. Status of Reactive Non-Heme Metal-Oxygen Intermediates in Chemical and Enzymatic Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 13942–13958. <https://doi.org/10.1021/ja507807v>.
- (32) Belle, C.; Selmeczi, K.; Torelli, S.; Pierre, J. L. Chemical Tools for Mechanistic Studies Related to Catechol Oxidase Activity. *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10* (4–5), 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.10.007>.
- (33) Eicken, C.; Krebs, B.; Sacchettini, J. C. Catechol Oxidase - Structure and Activity. *Current Opinion in Structural Biology.* 1999, pp 677–683. [https://doi.org/10.1016/S0959-440X\(99\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0959-440X(99)00029-9).
- (34) Hakulinen, N.; Gasparetti, C.; Kaljunen, H.; Kruus, K.; Rouvinen, J. The Crystal Structure of an Extracellular Catechol Oxidase from the Ascomycete Fungus *Aspergillus Oryzae*. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, *18* (8), 917–929. <https://doi.org/10.1007/s00775-013-1038-9>.
- (35) Klabunde, T.; Eicken, C.; Sacchettini, J. C.; Krebs, B. Crystal Structure of a Plant Catechol Oxidase Containing a Dicopper Center. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5* (12), 1084–1090. <https://doi.org/10.1038/4193>.
- (36) Kozłowski, H.; Bal, W.; Dyba, M.; Kowalik-Jankowska, T.; Koval, I. a; Gamez, P.; Belle, C.; Selmeczi, K.; Reedijk, J.; Jancsó, a; Paksi, Z.; Jakab, N.; Gyurcsik, B.; Rockenbauer, a; Gajda, T.; Hamley, I. W.; Faller, P.; Hureau, C.; Dorlet, P.; Hellwig, P.; Coppel, Y.; Collin, F.; Alies, B.; Berthoumieu, O. Synthetic Models of the Active Site of Catechol Oxidase: Mechanistic Studies. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (19–20), 2381–2396. <https://doi.org/10.1021/ic4003059>.
- (37) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. Multicopper Oxidases and Oxygenases. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2563–2606. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>.
- (38) Kralova, I.; Sjöblom, J. Biofuels-Renewable Energy Sources: A Review. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2010**, *31* (3), 409–425. <https://doi.org/10.1080/01932690903119674>.
- (39) Alberico, E.; Nielsen, M. Towards a Methanol Economy Based on Homogeneous Catalysis: Methanol to H₂ and CO₂ to Methanol. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (31), 6714–6725. <https://doi.org/10.1039/C4CC09471A>.
- (40) Prichatz, C.; Alberico, E.; Baumann, W.; Junge, H.; Beller, M. Iridium–PNP Pincer Complexes for Methanol Dehydrogenation at Low Base Concentration. *ChemCatChem* **2017**, *9* (11), 1891–1896. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700015>.
- (41) Spentzos, A. Z.; Barnes, C. L.; Bernskoetter, W. H. Effective Pincer Cobalt Precatalysts for Lewis Acid Assisted CO₂ Hydrogenation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (16), 8225–8233. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01454>.
- (42) Andérez-Fernández, M.; Vogt, L. K.; Fischer, S.; Zhou, W.; Jiao, H.; Garbe, M.; Elangovan, S.; Junge, K.; Junge, H.; Ludwig, R.; Beller, M. A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 559–562. <https://doi.org/10.1002/anie.201610182>.
- (43) Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S. The Hydrogen Fuel Alternative. *MRS Bull.* **2008**, *33* (4), 421–428. <https://doi.org/10.1557/mrs2008.84>.

- (44) Jangid, S.; Sabir, M. Renewable Energy and Other Alternative Energy Sources: A Review. *Int. J. Recent Technol. Mech. Electr. Eng.* **2017**, *4* (July), 149–157.
- (45) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (2), 372–433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- (46) Johnston, B.; Mayo, M. C.; Khare, A. Hydrogen: The Energy Source for the 21st Century. *Technovation* **2005**, *25* (6), 569–585. <https://doi.org/10.1016/j.technovation.2003.11.005>.
- (47) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy and Fuels* **2005**, *19* (5), 2098–2106. <https://doi.org/10.1021/ef0500538>.
- (48) Edwards, P. P.; Kuznetsov, V. L.; David, W. I. F.; Brandon, N. P. Hydrogen and Fuel Cells: Towards a Sustainable Energy Future. *Energy Policy* **2008**, *36* (12), 4356–4362. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036>.
- (49) Guerrero, L.; Castilla, S.; Cobo, M. Advances in Ethanol Reforming for the Production of Hydrogen. *Quim. Nova* **2014**, *37* (5), 850–856. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140137>.
- (50) Teichmann, D.; Arlt, W.; Wasserscheid, P.; Freymann, R. A Future Energy Supply Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (8), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/c1ee01454d>.
- (51) Nielsen, M. Catalyst Kinetics and Stability in Homogeneous Alcohol Acceptorless Dehydrogenation. In *Advanced Chemical Kinetics*; InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70654>.
- (52) Nielsen, M.; Alberico, E.; Baumann, W.; Drexler, H. J.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. Low-Temperature Aqueous-Phase Methanol Dehydrogenation to Hydrogen and Carbon Dioxide. *Nature* **2013**, *495* (7439), 85–89. <https://doi.org/10.1038/nature11891>.
- (53) Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J. M.; Mendes, A. Catalysts for Methanol Steam Reforming-A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99* (1–2), 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.015>.
- (54) Zurbel, A.; Kraft, M.; Kavurucu-Schubert, S.; Bertau, M. Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts under Fluctuating Conditions. *Chemie Ing. Tech.* **2018**, *90* (5), 721–724. <https://doi.org/10.1002/cite.201700141>.
- (55) Fujitani, T.; Saito, M.; Kanai, Y.; Kakumoto, T.; Watanabe, T.; Nakamura, J.; Uchijima, T. The Role of Metal Oxides in Promoting a Copper Catalyst for Methanol Synthesis. *Catal. Letters* **1994**, *25* (3–4), 271–276. <https://doi.org/10.1007/BF00816307>.
- (56) Liu, W. C.; Baek, J.; Somorjai, G. A. The Methanol Economy: Methane and Carbon Dioxide Conversion. *Top. Catal.* **2018**, *0* (0), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0907-4>.

- (57) Penner, S. Reforming Catalysts. *Catalysts* **2017**, 7 (11), 334. <https://doi.org/10.3390/catal7110334>.
- (58) Taghizadeh, M.; Aghili, F. Recent Advances in Membrane Reactors for Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol as a Renewable Resource. *Rev. Chem. Eng.* **2018**, 92, 40–66. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0083>.
- (59) Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E. Insight into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells. *Chem. Eng. J.* **2006**, 117 (1), 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.008>.
- (60) Lytkina, A. A.; Orekhova, N. V; Yaroslavtsev, A. B. Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol. *Inorg. Mater.* **2018**, 54 (13), 1315–1329. <https://doi.org/10.1134/S0020168518130034>.
- (61) Sponholz, P.; Mellmann, D.; Cordes, C.; Alsabeh, P. G.; Li, B.; Li, Y.; Nielsen, M.; Junge, H.; Dixneuf, P.; Beller, M. Efficient and Selective Hydrogen Generation from Bioethanol Using Ruthenium Pincer-Type Complexes. *ChemSusChem* **2014**, 7 (9), 2419–2422. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402426>.
- (62) Nielsen, M.; Kammer, A.; Cozzula, D.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction Conditions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (41), 9593–9597. <https://doi.org/10.1002/anie.201104722>.
- (63) Nielsen, M.; Junge, H.; Kammer, A.; Beller, M. Towards a Green Process for Bulk-Scale Synthesis of Ethyl Acetate: Efficient Acceptorless Dehydrogenation of Ethanol. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51 (23), 5711–5713. <https://doi.org/10.1002/anie.201200625>.
- (64) Waldie, K. M.; Ostericher, A. L.; Reineke, M. H.; Sasayama, A. F.; Kubiak, C. P. Hydricity of Transition-Metal Hydrides: Thermodynamic Considerations for CO₂ Reduction. *ACS Catal.* **2018**, 8 (2), 1313–1324. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03396>.
- (65) Wiedner, E. S.; Chambers, M. B.; Pitman, C. L.; Bullock, R. M.; Miller, A. J. M.; Appel, A. M. Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (15), 8655–8692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>.
- (66) Alberico, E.; Lennox, A. J. J.; Vogt, L. K.; Jiao, H.; Baumann, W.; Drexler, H. J.; Nielsen, M.; Spannenberg, A.; Checinski, M. P.; Junge, H.; Beller, M. Unravelling the Mechanism of Basic Aqueous Methanol Dehydrogenation Catalyzed by Ru-PNP Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (45), 14890–14904. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05692>.
- (67) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.030>.
- (68) Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules* **2013**, 18 (10), 12264–12289. <https://doi.org/10.3390/molecules181012264>.
- (69) Schiff, H. Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen. *Ann. der Chemie und Pharm.* **1864**, 131 (1), 118–119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.

- (70) Ladenburg, A. Ueber Die Imine. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1883**, *16* (1), 1149-1152com. <https://doi.org/10.1002/cber.188301601259>.
- (71) Warren, S. *Organic Chemistry*, 9th ed.; Cengage Learning: Boston, MA, 1978; Vol. 272. <https://doi.org/10.1038/272102a0>.
- (72) Claramunt, R. M.; Sanz, D.; Pérez-Torralba, M.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Elguero, J. Solid-State Structure and Tautomerism of 2-Aminotroponimines Studied by X-Ray Crystallography and Multinuclear NMR Spectroscopy. *European J. Org. Chem.* **2004**, No. 21, 4452–4466. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400389>.
- (73) de Fátima, Â.; Pereira, C. de P.; Olímpio, C. R. S. D. G.; de Freitas Oliveira, B. G.; Franco, L. L.; da Silva, P. H. C. Schiff Bases and Their Metal Complexes as Urease Inhibitors – A Brief Review. *J. Adv. Res.* **2018**, *13*, 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.03.007>.
- (74) Cimerman, Z.; Galic, N.; Bosner, B. The Schiff Bases of Salicylaldehyde and Aminopyridines as Highly Sensitive Analytical Reagents. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *343* (1–2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00587-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00587-9).
- (75) Hameed, A.; al-Rashida, M.; Uroos, M.; Abid Ali, S.; Khan, K. M. Schiff Bases in Medicinal Chemistry: A Patent Review (2010-2015). *Expert Opin. Ther. Pat.* **2017**, *27* (1), 63–79. <https://doi.org/10.1080/13543776.2017.1252752>.
- (76) Kajal, A.; Bala, S.; Kamboj, S.; Sharma, N.; Saini, V. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *J. Catal.* **2013**, *2013* (Mic), 1–14. <https://doi.org/10.1155/2013/893512>.
- (77) Uddin, M. N.; Ahmed, S. S.; Alam, S. M. R. REVIEW: Biomedical Applications of Schiff Base Metal Complexes. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73* (23), 3109–3149. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1854745>.
- (78) Cozzi, P. G. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 410–421. <https://doi.org/10.1039/b307853c>.
- (79) Arunadevi, A.; Raman, N. Biological Response of Schiff Base Metal Complexes Incorporating Amino Acids—a Short Review. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73* (15), 2095–2116. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1824293>.
- (80) Anselmo, D. Lewis Acidic Zn(II) Schiff Base Complexes in Homogeneous Catalysis, Tarragona, Institut Català d'Investigació Química - Universitat Rovira I Virgili, 2013. Doctoral Thesis, 2013.
- (81) Akine, S.; Nabeshima, T. Cyclic and Acyclic Oligo(N₂O₂) Ligands for Cooperative Multi-Metal Complexation. *Dalt. Trans.* **2009**, 9226 (47), 10395–10408. <https://doi.org/10.1039/b910989g>.
- (82) Canali, L.; Sherrington, D. C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(Salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28* (2), 85–93. <https://doi.org/10.1039/a806483k>.
- (83) Ueno, K.; Martell, A. E. Infrared Study of Metal Chelates of Bisacetylaceton-Ethylenediimine and Related Compounds. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59* (10), 998–1004.

- (84) Ueno, K.; Martell, A. Infrared Studies on Synthetic Oxygen Carriers. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60* (10), 1270–1275.
- (85) Combes, M. A. Sur l'action Des Diamines Sur Les Diacétones. *Comptes Rendus L'Academie Sci. Fr.* **1889**, *108*, 1252.
- (86) Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1933**, *503* (1), 84–130. <https://doi.org/10.1002/jlac.19335030106>.
- (87) Appleton, T. G. Oxygen Uptake by a Cobalt(II) Complex: An Undergraduate Experiment. *J. Chem. Educ.* **1977**, *54* (7), 443–444. <https://doi.org/10.1021/ed054p443>.
- (88) Emara, A. A. A. A.; Ali, A. M.; El-Asmy, A. F.; Ragab, E. S. M. Investigation of the Oxygen Affinity of Manganese(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes with Some Tetradentate Schiff Bases. *J. Saudi Chem. Soc.* **2014**, *18* (6), 762–773. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.08.002>.
- (89) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Saien)Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2801–2803. <https://doi.org/10.1021/ja00163a052>.
- (90) Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* (50), 7345–7348. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)88562-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)88562-7).
- (91) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 7063–7064. <https://doi.org/10.1021/ja00018a068>.
- (92) Zhang, W.; Jacobsen, E. N. Asymmetric Olefin Epoxidation with Sodium Hypochlorite Catalyzed by Easily Prepared Chiral Manganese(III) Salen Complexes. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (7), 2296–2298. <https://doi.org/10.1021/jo00007a012>.
- (93) Jacobsen, E. N.; Deng, L.; Furukawa, Y.; Martínez, L. E. Enantioselective Catalytic Epoxidation of Cinnamate Esters. *Tetrahedron* **1994**, *50* (15), 4323–4334. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)89369-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)89369-8).
- (94) Katsuki, T. Unique Asymmetric Catalysis of Cis-b Metal Complexes of Salen and Its Related Schiff-Base Ligands. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 437. <https://doi.org/10.1039/b304133f>.
- (95) Linker, T. The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (19), 2060–2062. <https://doi.org/10.1002/anie.199720601>.
- (96) Katsuki, T. Some Recent Advances in Metallosalen Chemistry. *Synlett* **2003**, No. 3, 0281–0297. <https://doi.org/10.1055/s-2003-37101>.
- (97) Banu, K. S.; Chattopadhyay, T.; Banerjee, A.; Bhattacharya, S.; Suresh, E.; Nethaji, M.; Zangrando, E.; Das, D. Catechol Oxidase Activity of a Series of New Dinuclear Copper(II) Complexes with 3,5-DTBC and TCC as Substrates: Syntheses, X-Ray Crystal Structures, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (16), 7083–7093. <https://doi.org/10.1021/ic701332w>.

- (98) Banu, K. S.; Chattopadhyay, T.; Banerjee, A.; Bhattacharya, S.; Zangrando, E.; Das, D. Catechol Oxidase Activity of Dinuclear Copper(II) Complexes of Robson Type Macrocyclic Ligands: Syntheses, X-Ray Crystal Structure, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *310* (1–2), 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.016>.
- (99) Dey, D.; Kaur, G.; Ranjani, A.; Gayathri, L.; Chakraborty, P.; Adhikary, J.; Pasan, J.; Dhanasekaran, D.; Choudhury, A. R.; Akbarsha, M. A.; Kole, N.; Biswas, B. A Trinuclear Zinc-Schiff Base Complex: Biocatalytic Activity and Cytotoxicity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 21, 3350–3358. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402158>.
- (100) Neves, A.; Rossi, L. M.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Wiezbicki, C.; Schwingel, E.; Haase, W.; Ostrovsky, S. Catecholase Activity of a Series of Dicopper(II) Complexes with Variable Cu–OH(Phenol) Moieties. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (7), 1788–1794. <https://doi.org/10.1021/ic010708u>.
- (101) da Silva, M.; Heying, R.; da Silva, L.; Bortoluzzi, A.; Peralta, R.; Neves, A. Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pendant-Armed Ligands on the Catecholase Activity of Dinuclear Copper(II) Complexes. *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, *32* (5), 989–1001. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200247>.
- (102) Silva, R. S. M. Complexos Mono, Bi e Trinucleares de Metais de Transição Com Bases de Schiff Tridentadas Tipo ONN e Tetadentadas Do Tipo ONNO: Síntese, Caracterização e Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecois, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2015. Tese de Doutorado., 2015.
- (103) Silva, R. S. M. Complexos de Cobre(II) Com Bases de Schiff, Tipo ONNO Derivados de Cis- e (+/-)-Trans-1,2-Ciclohexanodiamina: Síntese, Caracterização e Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecois, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- (104) Cruz-Júnior, J. W. da. Modelos Miméticos de Catecol Dioxigenase e Catecol Oxidase: Correlação Entre Estrutura e Atividade Catalítica de Complexos Mononucleares de Ferro(II) e Binucleares de Cobre(II) Contendo Bases de Schiff, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- (105) Bucalon, D. H. Complexos Mono- e Bimetálicos de Cobre(II) e de Cobalto(III) Com Bases de Schiff Tridentadas e Tetradentadas: Sínteses, Caracterizações e Estudos Em Reações Catalíticas, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2014. Dissertação de Mestrado, 2014.
- (106) Penfold, B. R.; Lipscomb, W. The Molecular and Crystal Structure of Hydrogen Cyanide Tetramer (Diaminomaleonitrile). *Acta Crystallogr.* **1961**, *14* (6), 589–597. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001881>.
- (107) Takahashi, M.; Iwamoto, T. Synthesis of the Metal Complexes of the Schiff Base Derived From 2, 3-Diamino-Cis- 2-Butenedinitrile and Salicylaldehyde. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (2), 253–256. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)90005-1).

- (108) Iwamoto, T.; Suzuki, H. Synthesis of the Copper(II) Complex of Bis(Salicylideneamino)Maleonitrile: [(2,3-Dicyano-Cis-2-Butene-2,3-Diiminomethyl)Di-o-Phenolato]Copper(II). *Chem. Lett.* **1976**, 5 (4), 343–346. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.343>.
- (109) MacLachlan, M. J.; Park, M. K.; Thompson, L. K. Coordination Compounds of Schiff-Base Ligands Derived from Diaminomaleonitrile (DMN): Mononuclear, Dinuclear, and Macrocyclic Derivatives. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (19), 5492–5499. <https://doi.org/10.1021/ic960237p>.
- (110) Borisov, S. M.; Saf, R.; Fischer, R.; Klimant, I. Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (3), 1206–1216. <https://doi.org/10.1021/ic301440k>.
- (111) Costes, J. P.; Lamère, J. F.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Dahan, F.; Nakatani, K. Synthesis, Crystal Structures, and Nonlinear Optical (NLO) Properties of New Schiff-Base Nickel(II) Complexes. Toward a New Type of Molecular Switch? *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (6), 1973–1982. <https://doi.org/10.1021/ic048578n>.
- (112) Lacroix, P. G.; Di Bella, S.; Ledoux, I. Synthesis and Second-Order Nonlinear Optical Properties of New Copper(II), Nickel(II), and Zinc(II) Schiff-Base Complexes. Toward a Role of Inorganic Chromophores for Second Harmonic Generation. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (2), 541–545. <https://doi.org/10.1021/cm950426q>.
- (113) Guha, A.; Adhikary, J.; Kumar Mondal, T.; Das, D. Zinc and Cadmium Complexes of a Schiff Base Ligand Derived from Diaminomaleonitrile and Salicylaldehyde: Syntheses, Characterization, Photoluminescence Properties and DFT Study. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2011**, 50 (9–10), 1463–1468.
- (114) Wohrle, D.; Buttner, P. Polymeric Schiff's Base Chelates and Their Precursors (8a), Some Cobalt Chelates as Catalysts for the Isomerization of Quadrycyclane to Norbornadiene. *Polym. Bull.* **1985**, 13 (1), 57–64. <https://doi.org/10.1007/BF00264241>.
- (115) Lawrence, M. A. W.; Green, K. A.; Nelson, P. N.; Lorraine, S. C. Review: Pincer Ligands—Tunable, Versatile and Applicable. *Polyhedron* **2018**, 143, 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.017>.
- (116) Peris, E.; Crabtree, R. H. Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (6), 1959–1968. <https://doi.org/10.1039/C7CS00693D>.
- (117) Asay, M.; Morales-Morales, D. Non-Symmetric Pincer Ligands: Complexes and Applications in Catalysis. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (40), 17432–17447. <https://doi.org/10.1039/c5dt02295a>.
- (118) Daw, P.; Chakraborty, S.; Leitus, G.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Selective N-Formylation of Amines with H₂ and CO₂ Catalyzed by Cobalt Pincer Complexes. *ACS Catal.* **2017**, 7 (4), 2500–2504. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00116>.

- (119) Chakraborty, S.; Gellrich, U.; Diskin-Posner, Y.; Leitus, G.; Avram, L.; Milstein, D. Manganese-Catalyzed N-Formylation of Amines by Methanol Liberating H₂: A Catalytic and Mechanistic Study. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (15), 4229–4233. <https://doi.org/10.1002/anie.201700681>.
- (120) Chakraborty, S.; Das, U. K.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Manganese Catalyzed α -Olefination of Nitriles by Primary Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11710–11713. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06993>.
- (121) Chakraborty, S.; Leitus, G.; Milstein, D. Iron-Catalyzed Mild and Selective Hydrogenative Cross-Coupling of Nitriles and Amines To Form Secondary Aldimines. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (8), 2074–2078. <https://doi.org/10.1002/anie.201608537>.
- (122) Thompson, L. K.; Mandal, S. K.; Tandon, S. S.; Bridson, J. N.; Park, M. K. Magnetostructural Correlations in Bis(μ_2 -Phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (11), 3117–3125. <https://doi.org/10.1021/ic9514197>.
- (123) Bluhm, M. E.; Walter, O.; Döring, M. Chromium Imine and Amine Complexes as Homogeneous Catalysts for the Trimerisation and Polymerisation of Ethylene. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (3), 713–721. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.080>.
- (124) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Facile Conversion of Alcohols into Esters and Dihydrogen Catalyzed by New Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10840–10841. <https://doi.org/10.1021/ja052862b>.
- (125) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (126) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (127) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (128) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (Md), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (129) Torelli, S.; Belle, C.; Gautier-Luneau, I.; Pierre, J. L.; Saint-Aman, E.; Latour, J. M.; Le Pape, L.; Luneau, D. PH-Controlled Change of the Metal Coordination in a Dicopper(II) Complex of the Ligand H-BPMP: Crystal Structures, Magnetic Properties, and Catecholase Activity. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (16), 3526–3536. <https://doi.org/10.1021/ic991450z>.
- (130) Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Görls, H.; Jäger, E. G.; Klemm, D. Copper(II) Complexes of Aminocarbohydrate β -Ketoenaminic Ligands: Efficient Catalysts in Catechol Oxidation. *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7* (10), 2143–2157. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010518\)7:10<2143::AID-CHEM2143>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010518)7:10<2143::AID-CHEM2143>3.0.CO;2-D).

- (131) Battino, R.; Rettich, T. R.; Tominaga, T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12* (2), 163–178. <https://doi.org/10.1063/1.555680>.
- (132) Gentshev, P.; Möller, N.; Krebs, B. New Functional Models for Catechol Oxidases. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 442–452. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00553-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00553-8).
- (133) Toma, H. E.; Ferreira, A. M. da C.; Massabni, A. M. G.; Massabni, A. C. *Nomenclatura Básica de Química Inorgânica: Adaptação Simplificada, Atualizada e Comentada Das Regras Da IUPAC Para a Língua Portuguesa (Brasil)*; Editora Blucher, 2018.
- (134) Hartshorn, R. M.; Hellwich, K.-H.; Yerin, A.; Damhus, T.; Hutton, A. T. Brief Guide to the Nomenclature of Inorganic Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1039–1049. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0718>.
- (135) Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. In *Chemistry International*; RSC Publishing: São Paulo, 2005.
- (136) Favre, H. A.; Powell, W. H. *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2013. <https://doi.org/10.1039/9781849733069>.
- (137) Hellwich, K. H.; Hartshorn, R. M.; Yerin, A.; Damhus, T.; Hutton, A. T. Brief Guide to the Nomenclature of Organic Chemistry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2020**, *92* (3), 527–539. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0104>.
- (138) Wöhrle, D.; Bohlen, H.; Rothkopf, H.-W. Polymeric Schiff's Base Chelates and Their Precursors, 4. Syntheses of Schiff's Base Chelates from Diaminomaleonitrile and Investigation of Their Activity for the Valence Isomerisation of Quadricyclane to Norbornadien. *Die Makromol. Chemie* **1983**, *184* (4), 763–778. <https://doi.org/10.1002/macp.1983.021840411>.
- (139) Rothkopf, H. W.; Wöhrle, D. Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe. DE19762611697, 1977.
- (140) Meng, Q.; Zhou, P.; Song, F.; Wang, Y.; Liu, G.; Li, H. Controlled Fluorescent Properties of Zn(II) Salen-Type Complex Based on Ligand Design. *CrystEngComm* **2013**, *15* (15), 2786. <https://doi.org/10.1039/c3ce26935c>.
- (141) Tedim, J.; Patrício, S.; Bessada, R.; Morais, R.; Sousa, C.; Marques, M. B.; Freire, C. Third-Order Nonlinear Optical Properties of DA-Salen-Type Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (17), 3425–3433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600017>.
- (142) Aazam, E. S.; El-Said, W. A. Synthesis of Copper/Nickel Nanoparticles Using Newly Synthesized Schiff-Base Metals Complexes and Their Cytotoxicity/Catalytic Activities. *Bioorg. Chem.* **2014**, *57*, 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2014.07.004>.

- (143) Hao, L.; Zhang, T.; Chang, G.; Li, H. Fluorescent Recognition of Small Organic Molecules Based on Supramolecular Aggregation/Deaggregation of Planar Cu(II) Coordination Complex. *Chinese J. Chem.* **2015**, *33* (4), 425–430. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400797>.
- (144) Plos, G. Hair Dye Composition Comprising a Direct Azomethine Dye. FR 2306142, 2008.
- (145) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165–195. <https://doi.org/10.1021/cr00002a004>.
- (146) Hansch, C.; Rockwell, S. D.; Jow, P. Y. C.; Leo, A.; Steller, E. E. Substituent Constants for Correlation Analysis. *J. Med. Chem.* **1977**, *20* (2), 304–306. <https://doi.org/10.1021/jm00212a024>.
- (147) Mullay, J. Calculation of Group Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (25), 7271–7275. <https://doi.org/10.1021/ja00311a008>.
- (148) De Proft, F.; Langenaeker, W.; Geerlings, P. Ab Initio Determination of Substituent Constants in a Density Functional Theory Formalism: Calculation of Intrinsic Group Electronegativity, Hardness, and Softness. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (9), 1826–1831. <https://doi.org/10.1021/j100111a018>.
- (149) Datta, D.; Singh, S. N. Evaluation of Group Electronegativity by Pauling's Thermochemical Method. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (5), 2187–2190. <https://doi.org/10.1021/j100368a083>.
- (150) Inamoto, N.; Masuda, S. REVISED METHOD FOR CALCULATION OF GROUP ELECTRONEGATIVITIES. *Chem. Lett.* **1982**, *11* (7), 1003–1006. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.1003>.
- (151) Bratsch, S. G. A Group Electronegativity Method with Pauling Units. *J. Chem. Educ.* **1985**, *62* (2), 101. <https://doi.org/10.1021/ed062p101>.
- (152) Whiteoak, C. J.; Salassa, G.; Kleij, A. W. Recent Advances with π -Conjugated Salen Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 622–631. <https://doi.org/10.1039/c1cs15170c>.
- (153) Housecroft, C.; Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: Harlow, 2005.
- (154) Raja, P. M. V.; Barron, A. R. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*; LibreTexts Project, 2020.
- (155) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2005. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X).
- (156) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, James, R. *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed.; Cengage Learning: Belmont, USA, 2009.
- (157) Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed.; CRC Press: Cleveland, Ohio - USA, 1976.

- (158) Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; Vol. 77, pp 196–199. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- (159) Smith, B. C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Florida, 1999.
- (160) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2009. <https://doi.org/10.1002/aoc.1655>.
- (161) Ferraro, J. R. *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*; Springer US: Boston, MA, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1809-5>.
- (162) Teyssie, P.; Charette, J. J. Physico-Chemical Properties of Co-Ordinating Compounds-III. Infra-Red Spectra of N-Salicyclidenealkylamines and Their Chelates. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19* (9), 1407–1423. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(63\)80003-x](https://doi.org/10.1016/0371-1951(63)80003-x).
- (163) Bahaffi, S. O.; Abdel Aziz, A. A.; El-Naggar, M. M. Synthesis, Spectral Characterization, DNA Binding Ability and Antibacterial Screening of Copper(II) Complexes of Symmetrical NOON Tetradentate Schiff Bases Bearing Different Bridges. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1020*, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.017>.
- (164) Zamian, J. R.; Dockal, E. R. Tetradentate Schiff Base Oxovanadium (IV) Complexes. *Transit. Met. Chem.* **1996**, *376* (4), 370–376. <https://doi.org/10.1007/BF00139036>.
- (165) Felicio, R. C.; Da Silva, G. A.; Ceridorio, L. F.; Dockal, E. R. Tetradentate Schiff Base Copper(II) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **1999**, *29* (2), 171–192. <https://doi.org/10.1080/00945719909349442>.
- (166) Mello, L. dos S.; da Cruz, J. W.; Bucalon, D. H.; Romera, S.; dos Santos, M. P.; Lião, L. M.; Vizotto, L.; Martins, F. T.; Dockal, E. R. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Racemic Vanadyl and Uranyl Salen-Type Complexes. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1228*, 129656. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129656>.
- (167) Tverdova, N. V.; Giricheva, N. I.; Girichev, G. V.; Kuz'mina, N. P.; Kotova, O. V.; Zakharov, A. V. IR Spectra of N,N'-Ethylene-Bis(Salicylaldehydes) and N,N'-Ethylene-Bis(Acetylacetoniminates) of Ni(II), Cu(II), and Zn(II). *Russ. J. Phys. Chem. A* **2009**, *83* (13), 2255–2265. <https://doi.org/10.1134/S0036024409130135>.
- (168) El-Sonbati, A. Z.; El-Bindary, A. A.; Mabrouk, E. S. M. Synthesis and Physico-Chemical Studies on Transition Metal Complexes of Symmetric Bis-Schiff Base Ligands. *Transit. Met. Chem.* **1992**, *17* (1), 66–70. <https://doi.org/10.1007/BF03325419>.
- (169) Midões, A. C. D.; Aranha, P. E.; dos Santos, M. P.; Tozzo, É.; Romera, S.; Santos, R. H. de A.; Dockal, E. R. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Catalytic Property of [Cu(SalAHE)₂] (SalAHE=salicylaldehydeimine-1-Hydroxyethane) Complex for the Oxidation of 3,5-Di-Tert-Butylcatechol. *Polyhedron* **2008**, *27* (1), 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.08.030>.

- (170) Sahu, K. L.; Prasad, P. K.; Panda, A. K.; Guru, S. Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Cadmium(II), and Mercury(II) with Tetradentate Schiff Base Ligands. *Transit. Met. Chem.* **1990**, *15* (4), 270–272. <https://doi.org/10.1007/BF01061931>.
- (171) Zhang, J.; Dai, G.; Wu, F.; Li, D.; Gao, D.; Jin, H.; Chen, S.; Zhu, X.; Huang, C.; Han, D. Efficient and Tunable Phosphorescence of New Platinum(II) Complexes Based on the Donor- π -Acceptor Schiff Bases. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *316*, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.09.018>.
- (172) Soto-garrido, G.; Salas-reyes, V. Salen and Tetrahydrosalen Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Transit. Met. Chem.* **2000**, *25*, 192–195. <https://doi.org/10.1023/A:1007001300042>.
- (173) Percy, G. C.; Thornton, D. A. Infrared Spectra of N-Aryl Salicylaldimine Complexes Substituted in Both Aryl Rings. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *35*, 2319–2327.
- (174) Oki, A. R.; Hodgson, D. J. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Manganese(III) Schiff Base Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *170* (1), 65–73. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80410-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80410-7).
- (175) Tozzo, É.; Romera, S.; dos Santos, M. P.; Muraro, M.; Regina, R. H.; Lião, L. M.; Vizotto, L.; Dockal, E. R. Synthesis, Spectral Studies and X-Ray Crystal Structure of N,N'-(\pm)-Trans-1,2-Cyclohexylenebis(3-Ethoxysalicylideneamine) H₂(t-3-EtOsalchxn). *J. Mol. Struct.* **2008**, *876* (1–3), 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.05.043>.
- (176) Boggess, R. K.; Zatzko, D. A. The Use of Conductivity Data for the Structure Determination of Metal Complexes. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52* (10), 649. <https://doi.org/10.1021/ed052p649>.
- (177) Geary, W. J. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7* (1), 81–122. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
- (178) Velho, R. G. Medidas de Condutividade Na Caracterização de Complexos Inorgânicos : Um Levantamento Bibliográfico, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2006. Dissertação de Mestrado., 2006.
- (179) Kang, Y.; Liao, Z.; Wu, M.; Li, S.; Fang, D. C.; Zheng, X. J.; Jin, L. P. Photophysical Properties of a D- π -A Schiff Base and Its Applications in the Detection of Metal Ions. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (38), 13730–13738. <https://doi.org/10.1039/c8dt03179g>.
- (180) Qiaoru, L.; Yujie, P.; Juanjuan, L.; Lingwei, X.; Qianqing, Z. Synthesis and Crystal Structure of a Planar Tetradentate Schiff Base Nickel (II) Complex. *J. Henan Norm. Univ. (Natural Sci. Ed.)* **2014**, *42* (4). <https://doi.org/10.16366/j.cnki.1000-2367.2014.04.028>.
- (181) Cao, J. P.; Fang, T.; Fu, L. Z.; Zhou, L. L.; Zhan, S. Z. First Mononuclear Copper(II) Electro-Catalyst for Catalyzing Hydrogen Evolution from Acetic Acid and Water. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (26), 13972–13978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.030>.

- (182) Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A.; Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Van De Streek, J.; Wood, P. A. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson: New Jersey, 2014; Vol. 1. <https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.
- (183) Cheng, J.; Wei, K.; Ma, X.; Zhou, X.; Xiang, H. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (32), 16552–16563. <https://doi.org/10.1021/jp403750q>.
- (184) Di Bella, S.; Fragalà, I. Synthesis and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Bis(Salicylaldiminato)M(II) Metalloorganic Materials. *Synth. Met.* **2000**, *115* (1–3), 191–196. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00354-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00354-4).
- (185) Wang, P.; Hong, Z.; Xie, Z.; Tong, S.; Wong, O.; Lee, C.-S. S.; Wong, N.; Hung, L.; Lee, S. A Bis-Salicylaldiminato Schiff Base and Its Zinc Complex as New Highly Fluorescent Red Dopants for High Performance Organic Electroluminescence Devices. *Chem. Commun.* **2003**, *3* (14), 1664–1665. <https://doi.org/10.1039/b303591c>.
- (186) Slama-Schwok, A.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.-M. Intramolecular Charge Transfer in Donor-Acceptor Molecules. *ChemInform* **1990**, *21* (37). <https://doi.org/10.1002/chin.199037043>.
- (187) Hypochromic Effect. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.H02927>.
- (188) Hyperchromic Effect. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.H02923>.
- (189) Shimazaki, Y. Properties of the One-Electron Oxidized Copper (II) Salen-Type Complexes : Relationship between Electronic. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (2), 163–172. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-5022>.
- (190) Rajasekar, M.; Sreedaran, S.; Prabu, R.; Narayanan, V.; Jegadeesh, R.; Raaman, N.; Kalilur Rahiman, A. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of Nickel(II) and Copper(II) Schiff-Base Complexes. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63* (1), 136–146. <https://doi.org/10.1080/00958970903296362>.
- (191) Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K.; Urbaniak, P.; Seliger, P.; Andrijewski, G.; Skrzypek, S. The Mechanism of Electropolymerization of Nickel(II) Salen Type Complexes. *New J. Chem.* **2017**, *41* (5), 2112–2123. <https://doi.org/10.1039/c6nj03635j>.
- (192) Tong, G. S. M.; Chow, P. K.; To, W. P.; Kwok, W. M.; Che, C. M. A Theoretical Investigation into the Luminescent Properties of d 8-Transition-Metal Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (21), 6433–6443. <https://doi.org/10.1002/chem.201304375>.
- (193) Gürol, I.; Ahsen, V.; Bekâroğlu, Ö. Synthesis of Soluble Complexes from a Tetradentate Dithioglyoxime Ligand. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1992**, No. 14, 2283–2286. <https://doi.org/10.1039/DT9920002283>.
- (194) Luger, P. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*; DE GRUYTER, 2014. <https://doi.org/10.1515/9783110308280>.

- (195) Lyngdoh, R. H. D.; Schaefer, H. F.; King, R. B. Metal – Metal (MM) Bond Distances and Bond Orders in Binuclear Metal Complexes of the First Row Transition Metals Titanium Through Zinc. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (Mm), 11626–11706. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00297>.
- (196) Barnum, D. W. Metal-Metal Bonds and Physical Properties of Some Nickel and Palladium Complexes, Iowa State College, 1957.
- (197) Görbitz, C. H.; Hersleth, H. P. On the Inclusion of Solvent Molecules in the Crystal Structures of Organic Compounds. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2000**, *56* (3), 526–534. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000501>.
- (198) Tsuji, J.; Takayanagi, H. Organic Synthesis by Metal Complexes. XIII. Efficient, Nonenzymic Oxidation of Catechol with Molecular Oxygen Activated by Cuprous Chloride to Cis,Cis-Muconate as the Model Reaction for Pyrocatechase. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (23), 7349–7350. <https://doi.org/10.1021/ja00830a029>.
- (199) Avery, H. E. *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*; Ordax, F. A., Sáenz, A. A., Eds.; Reverté: Barcelona, 1977.
- (200) Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2008.
- (201) Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman, 2002.
- (202) Michaelis, L.; Maud L. Menten. Die Kinetik Der Invertinwirkung. *Biochem. Z* **1913**, *49*, 333–369.
- (203) Johnson, K. A.; Goody, R. S. The Original Michaelis Constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten Paper. *Biochemistry* **2011**, *50* (39), 8264–8269. <https://doi.org/10.1021/bi201284u>.
- (204) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>.
- (205) Bucalon, D. H. Complexos Contendo Bases de Schiff Simétricas e Não-Simétricas: I - Complexos Mono- e Trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) Com Ligantes Do Tipo Salen Para Oxidação de Catecóis; II - Complexos de Zinco(II) Com Aminotropoiminatos Para Polimerizações, Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- (206) Marakushev, A. A.; Bezmen, N. I. Chemical Affinity of Metals for Oxygen and Sulfur. *Int. Geol. Rev.* **1971**, *13* (12), 1781–1794. <https://doi.org/10.1080/00206817109475642>.
- (207) Kupán, Á.; Kaizer, J.; Speier, G.; Giorgi, M.; Réglíer, M.; Pollreisz, F. Molecular Structure and Catechol Oxidase Activity of a New Copper (I) Complex with Sterically Crowded Monodentate N-Donor Ligand. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103* (3), 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2008.11.015>.
- (208) Camargo, T. P.; Peralta, R. A.; Moreira, R.; Castellano, E. E.; Bortoluzzi, A. J.; Neves, A. New Mononuclear Copper(II) Complex Based on a Salen Derivative Ligand with an Unusual Coordination and Its Catecholase Activity. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.09.039>.

- (209) Shyamal, M.; Mandal, T. K.; Panja, A.; Saha, A. Influence of Anionic Co-Ligands on the Structural Diversity and Catecholase Activity of Copper(II) Complexes with 2-Methoxy-6-(8-Iminoquinolinylmethyl)Phenol†. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 53520–53530. <https://doi.org/10.1039/c4ra08025d>.
- (210) Panda, M. K.; Shaikh, M. M.; Butcher, R. J.; Ghosh, P. Functional Mimics of Catechol Oxidase by Mononuclear Copper Complexes of Sterically Demanding [NNO] Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *372* (1), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.01.081>.
- (211) Bhardwaj, V. K.; Aliaga-Alcalde, N.; Corbella, M.; Hundal, G. Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Magnetic Studies and Catecholase Activity of Copper(II) Complexes with Di- and Tri-Podal Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (1), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.09.041>.
- (212) Agotegaray, M. A.; Dennehy, M.; Boeris, M. A.; Grela, M. A.; Burrow, R. A.; Quinzani, O. V. Therapeutic Properties, SOD and Catecholase Mimetic Activities of Novel Ternary Copper (II) Complexes of the Anti-Inflammatory Drug Fenopropfen with Imidazole and Caffeine. *Polyhedron* **2012**, *34* (1), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.12.005>.
- (213) Osório, R. E. H. M. B.; Peralta, R. A.; Bortoluzzi, A. J.; De Almeida, V. R.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Mangrich, A. S.; Mantovani, K. M.; Ferreira, D. E. C.; Rocha, W. R.; Haase, W.; Tomkowicz, Z.; Anjos, A. Dos; Neves, A. Synthesis, Magnetostructural Correlation, and Catalytic Promiscuity of Unsymmetric Dinuclear Copper(II) Complexes: Models for Catechol Oxidases and Hydrolases. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1569–1589. <https://doi.org/10.1021/ic201876k>.
- (214) Peralta, R. A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Brandão, T. A. S.; Castellano, E. E.; De Oliveira, M. B.; Severino, P. C.; Terenzi, H.; Neves, A. Catecholase and DNase Activities of Copper(II) Complexes Containing Phenolate-Type Ligands. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* (10), 1000–1013. <https://doi.org/10.1002/poc.1779>.
- (215) Billman, J. H.; Diesing, A. C. Reduction of Schiff Bases with Sodium Borohydride. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (9), 1068–1070. <https://doi.org/10.1021/jo01360a019>.
- (216) Bradbury, I.; Boyle, J.; Morse, A. *Organic Chemistry*, 11th ed.; McGraw-Hill Education: New York, NY, 2020. <https://doi.org/10.4324/9781315839059-22>.
- (217) Hilliard, C. R.; Bhuvanesh, N.; Gladysz, J. A.; Blümel, J. Synthesis, Purification, and Characterization of Phosphine Oxides and Their Hydrogen Peroxide Adducts. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (6), 1742–1754. <https://doi.org/10.1039/c1dt11863c>.
- (218) Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313–348. <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>.
- (219) Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*; Kühn, O., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-79118-8>.
- (220) Møller, K. H.; Hansen, A. S.; Kjaergaard, H. G. Gas Phase Detection of the NH-P Hydrogen Bond and Importance of Secondary Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (44), 10988–10998. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08358>.

- (221) Alvarez, S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26* (19), 4350–4377. <https://doi.org/10.1002/chem.201905453>.
- (222) Díaz-Torres, R.; Alvarez, S. Coordinating Ability of Anions and Solvents towards Transition Metals and Lanthanides. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (40), 10742–10750. <https://doi.org/10.1039/c1dt11000d>.
- (223) Wilkes, L. M.; Nelson, J. H.; Mitchener, J. P.; Babich, M. W.; Riley, W. C.; Helland, B. J.; Jacobson, R. A.; Cheng, M. Y.; Seff, K.; McCusker, L. B. Ruthenium(II) Complexes of Benzylphosphines. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (4), 1376–1382. <https://doi.org/10.1021/ic00134a021>.
- (224) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Nähring, J.; Decian, A.; Fischer, J. Synthesis, Crystal Structures and Reactivity of Rhodium(III) Complexes Containing β -Ketophosphine and Phosphino Enolate Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, No. 5, 863–873. <https://doi.org/10.1039/DT9950000863>.
- (225) Garrou, P. E. Δr Ring Contributions to ^{31}P NMR Parameters of Transition-Metal-Phosphorus Chelate Complexes. *Chem. Rev.* **1981**, *81* (3), 229–266. <https://doi.org/10.1021/cr00043a002>.
- (226) Das, P.; Sharma, M.; Kumari, N.; Konwar, D.; Dutta, D. K. Synthesis and Characterization of Ruthenium(II) Complexes of Different Types of Potential Unsymmetrical Hemilabile P-O and P-S Donors Ligands. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2002**, *41* (3), 560–562.
- (227) Braunstein, P.; Matt, D.; Dusausoy, Y. Complexes of Functional Phosphines. 5. Rhodium(III) and Ruthenium(II) Complexes of Ethyl (Diphenylphosphino)Acetate. Synthesis, Dynamic Behavior, and Crystal Structure of Trans - $\text{RuCl}_2[\text{PH}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5][\text{PH}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$. Reversible CO Coordination on a R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (14), 2043–2047. <https://doi.org/10.1021/ic00156a021>.
- (228) Steiner, T. Hydrogen-Bond Distances to Halide Ions in Organic and Organometallic Crystal Structures: Up-to-Date Database Study. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1998**, *54* (4), 456–463. <https://doi.org/10.1107/S0108768197014821>.
- (229) Zhang, L.; Nguyen, D. H.; Raffa, G.; Trivelli, X.; Capet, F.; Desset, S.; Paul, S.; Dumeignil, F.; Gauvin, R. M. Catalytic Conversion of Alcohols into Carboxylic Acid Salts in Water: Scope, Recycling, and Mechanistic Insights. *ChemSusChem* **2016**, *9* (12), 1413–1423. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600243>.
- (230) Zhang, L.; Han, Z.; Zhao, X.; Wang, Z.; Ding, K. Highly Efficient Ruthenium-Catalyzed N-Formylation of Amines with H_2 and CO_2 . *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (21), 6186–6189. <https://doi.org/10.1002/anie.201500939>.
- (231) Hartley, F. R. The Cis- and Trans-Effects of Ligands. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2* (2), 163. <https://doi.org/10.1039/cs9730200163>.
- (232) Michelin, R. A.; Ros, R. Synthesis of Hydridotrifluoromethyl Complexes of Platinum(II). A Spectroscopic Investigation of the Trans and Cis Influence of Ligands in Hydridoplatinum(II) Compounds. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1989**, *53* (6), 1149–1159. <https://doi.org/10.1039/DT9890001149>.

- (233) Appleton, T. G.; Hall, J. R.; Ralph, S. F. ^{15}N and ^{195}Pt NMR Spectra of Platinum Ammine Complexes: Trans- and Cis-Influence Series Based on ^{195}Pt - ^{15}N Coupling Constants and ^{15}N Chemical Shifts. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (26), 4685–4693.
<https://doi.org/10.1021/ic00220a051>.
- (234) Manochio, C.; Andrade, B. R.; Rodriguez, R. P.; Moraes, B. S. Ethanol from Biomass: A Comparative Overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80* (June), 743–755.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.063>.
- (235) Babij, N. R.; McCusker, E. O.; Whiteker, G. T.; Canturk, B.; Choy, N.; Creemer, L. C.; Amicis, C. V. De; Hewlett, N. M.; Johnson, P. L.; Knobelsdorf, J. A.; Li, F.; Lorsbach, B. A.; Nugent, B. M.; Ryan, S. J.; Smith, M. R.; Yang, Q. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (3), 661–667.
<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00417>.
- (236) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515.
<https://doi.org/10.1021/jo971176v>.
- (237) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
<https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (238) T.Saito; T.Yamaji; K.Hayamizu; M.Yanagisawa; O.Yamamoto; S.Matsuyama; N.Wasada; K.Someno; S.Kinugasa; K.Tanabe; T.Tamura; J.Hiraishi. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi (accessed Apr 24, 2021).
- (239) Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J. Molecular Hydrogen Complexes in Catalysis: Highly Efficient Hydrogen Production from Alcoholic Substrates Catalysed by Ruthenium Complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *2* (17), 1154.
<https://doi.org/10.1039/c39880001154>.
- (240) *The Merck Index*, 9th ed.; Windholz, M., Budavari, S., Stroumstos, L. Y., Fertig, M. N., Eds.; Merck & Co., Inc.: Rahway, New Jersey, 1976.

Apêndices

A. Espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho – Parte I

(a) L_1H_2

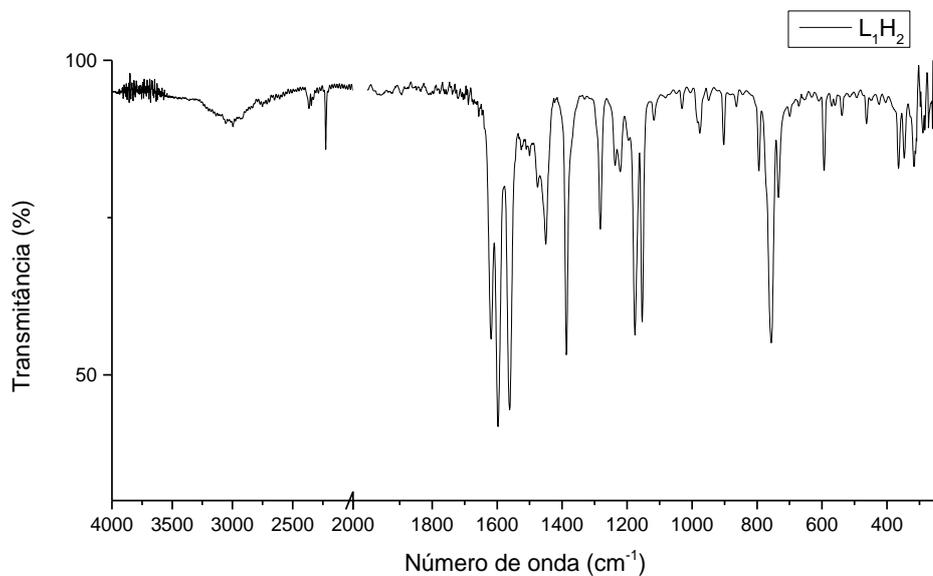


Figura Apêndice 1. Espectro de Infravermelho do ligante L_1H_2 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(b) L_4H_2

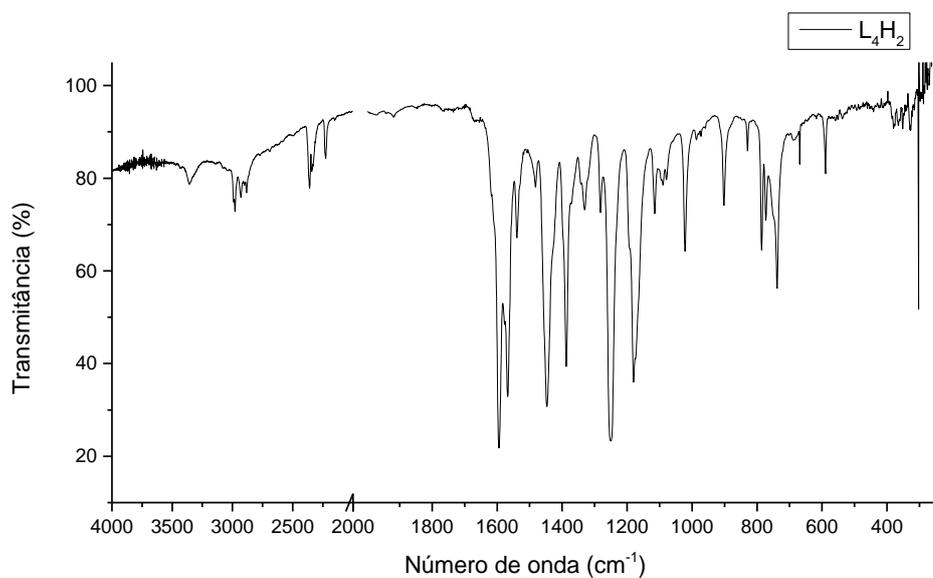


Figura Apêndice 2. Espectro de Infravermelho do ligante L_4H_2 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(c) L_5H_2

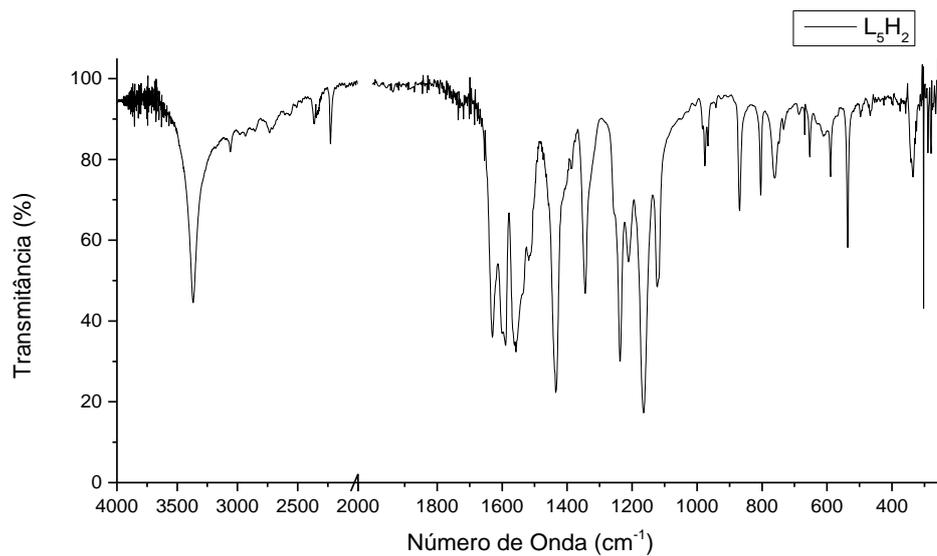


Figura Apêndice 3. Espectro de Infravermelho do ligante L_5H_2 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(d) L_7H_2

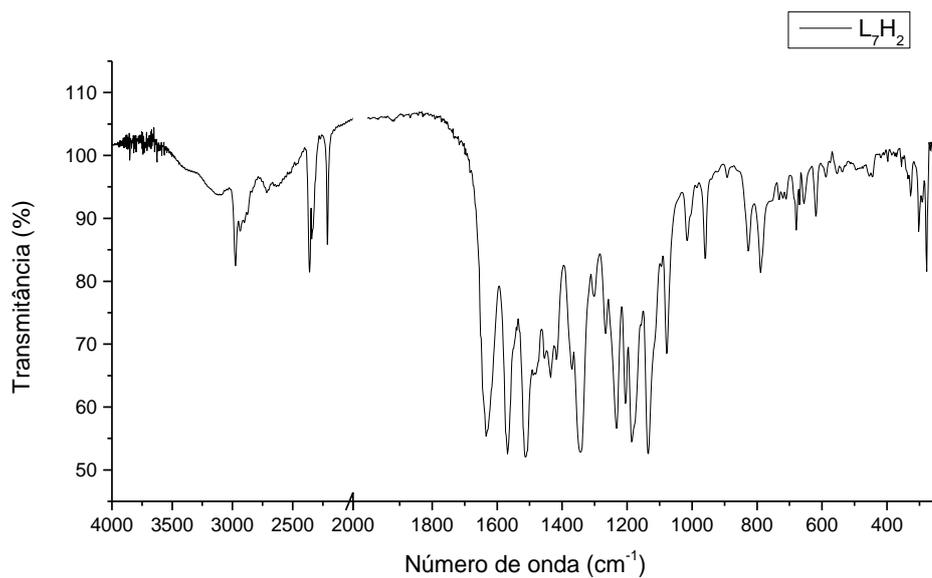


Figura Apêndice 4. Espectro de Infravermelho do ligante L_7H_2 , em solução de KBr, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(e) L_9H_2

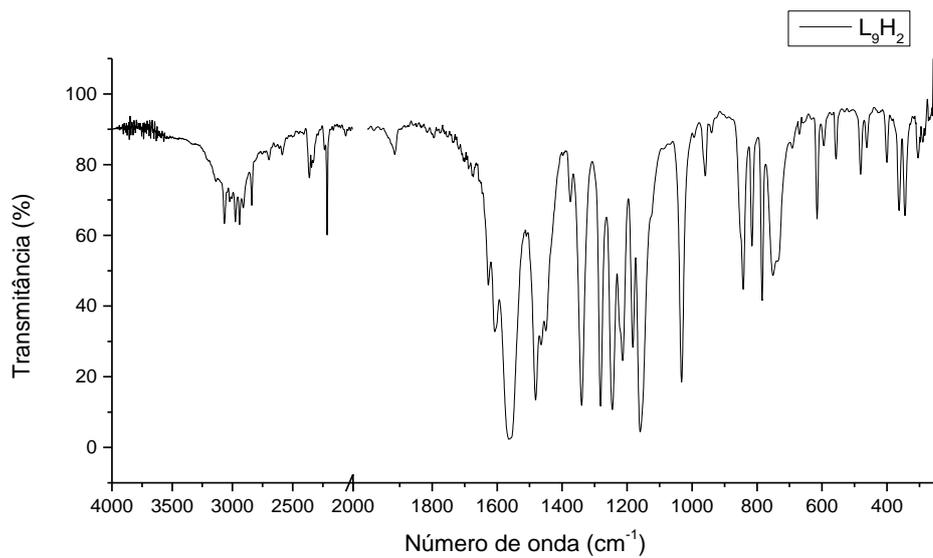


Figura Apêndice 5. Espectro de Infravermelho do ligante L_9H_2 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(f) CuL_1

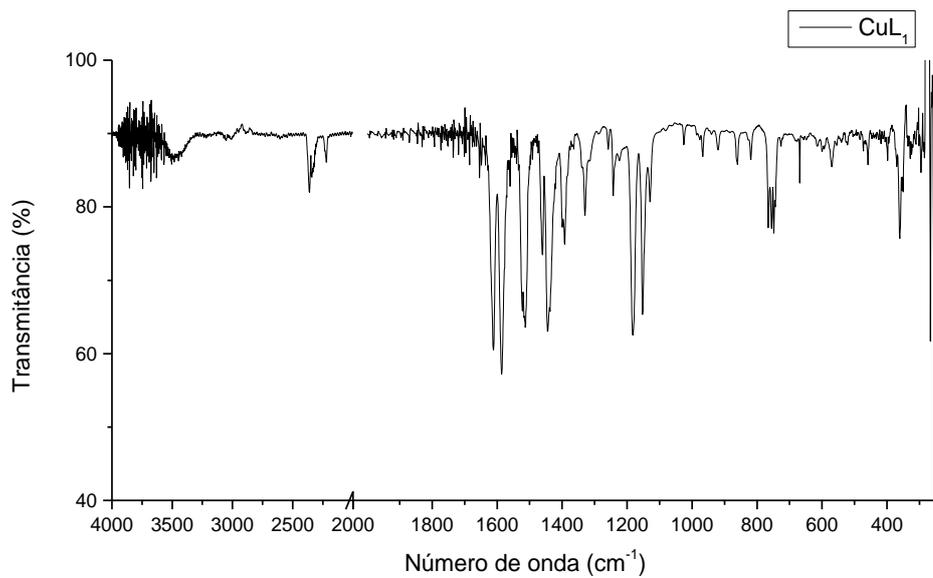


Figura Apêndice 6. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_1 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(g) CuL_2

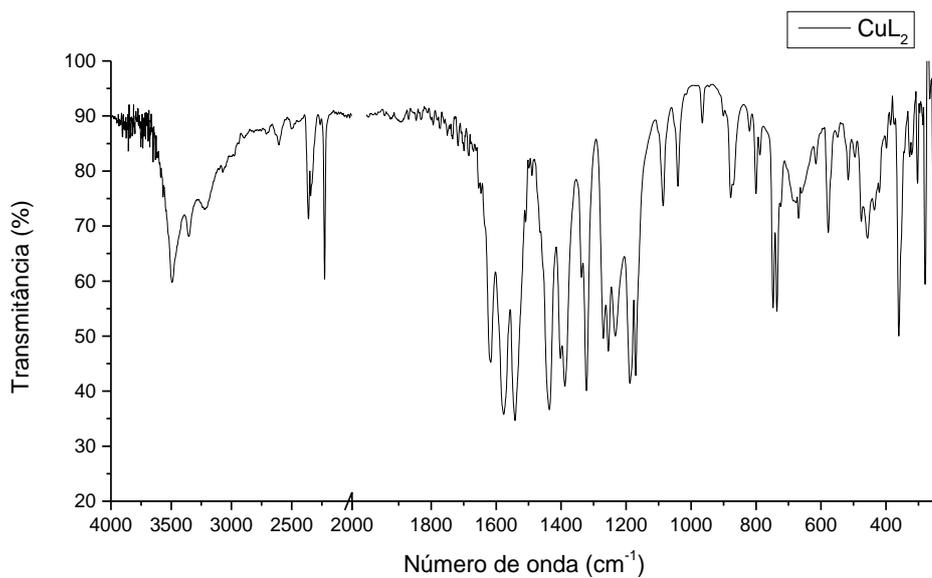


Figura Apêndice 7. Espectro de Infravermelho do ligante CuL_2 , em solução sólida em CsI , na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(h) CuL_3

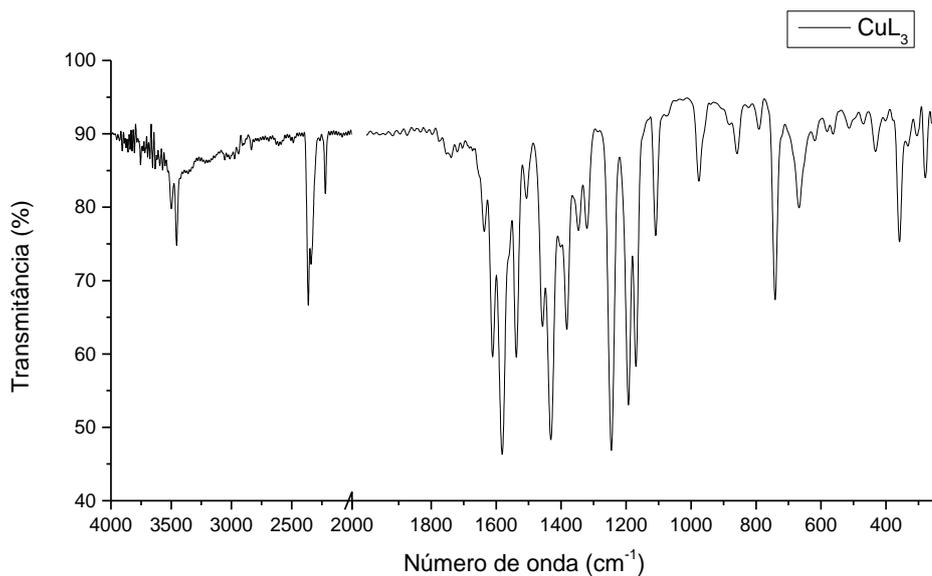


Figura Apêndice 8. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_3 , em solução sólida em CsI , na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(i) CuL_4

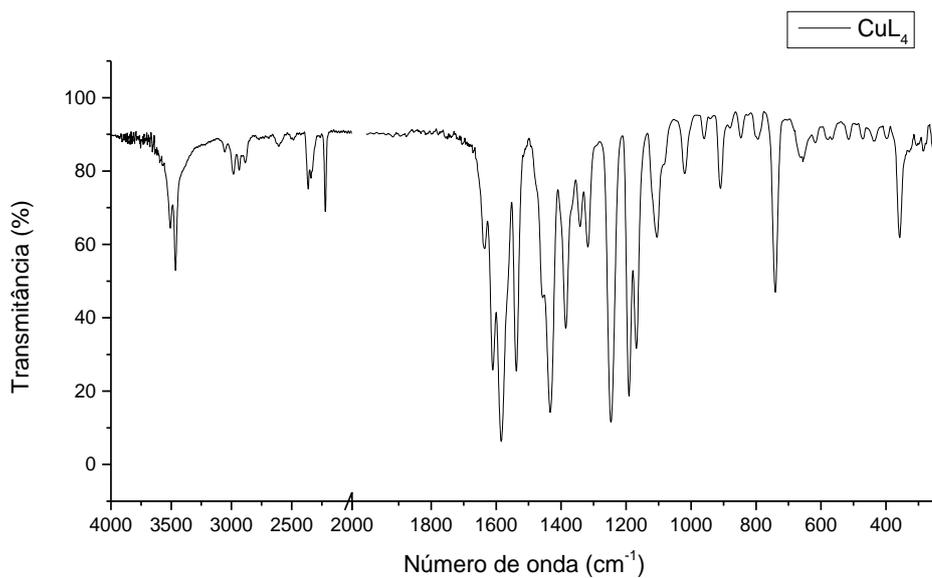


Figura Apêndice 9. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_4 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(j) CuL_5

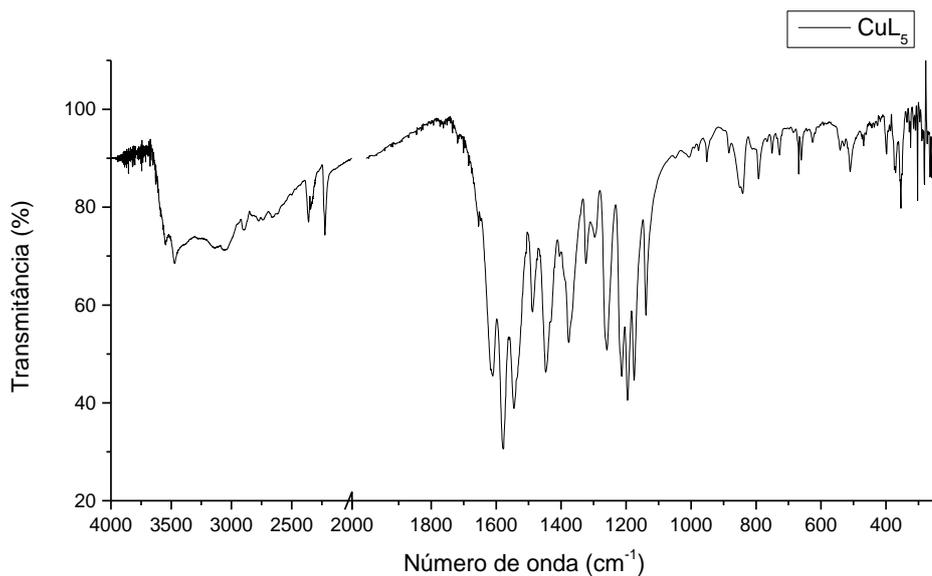


Figura Apêndice 10. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_5 , em solução de KBr, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(k) CuL_6

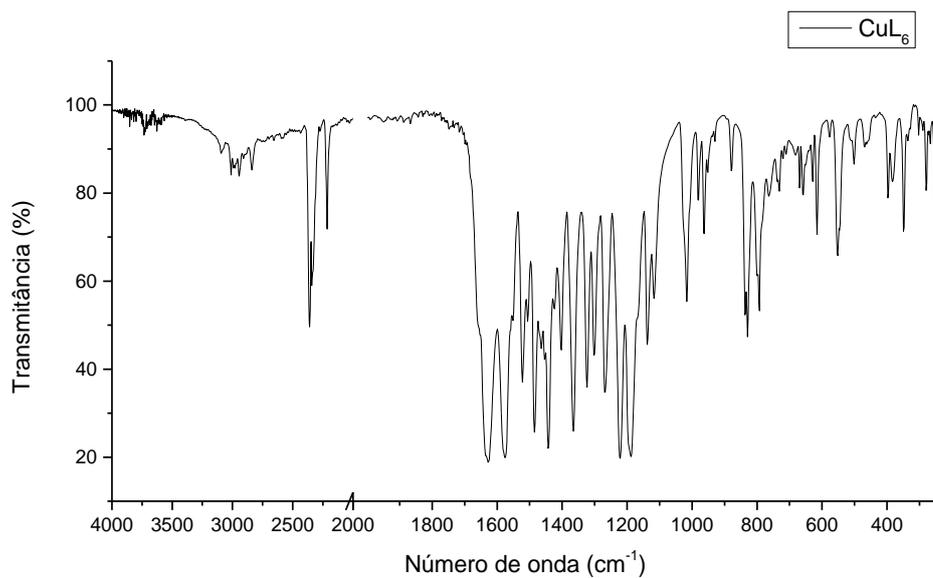


Figura Apêndice 11. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_6 , em solução de KBr, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(l) CuL_7

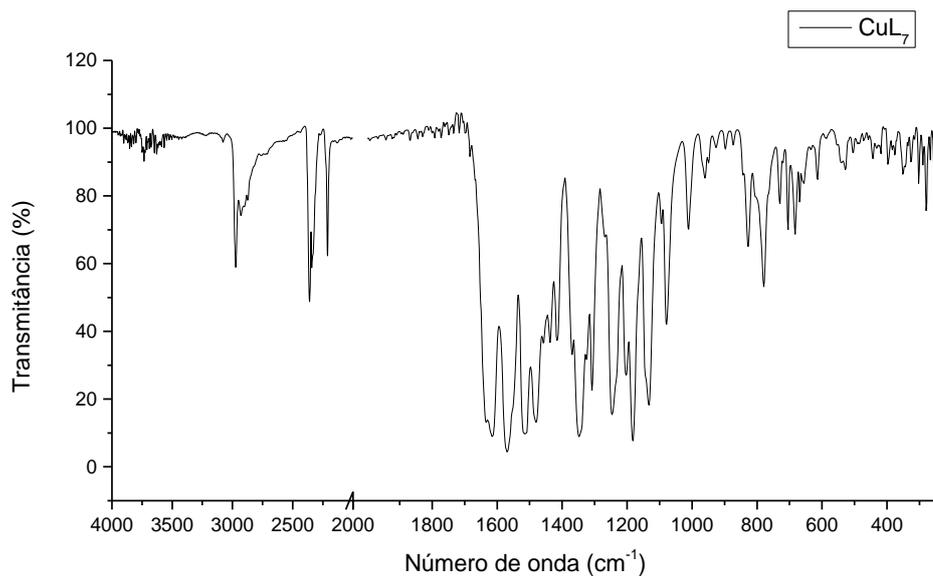


Figura Apêndice 12. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_7 , em solução de KBr, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(m) CuL_9

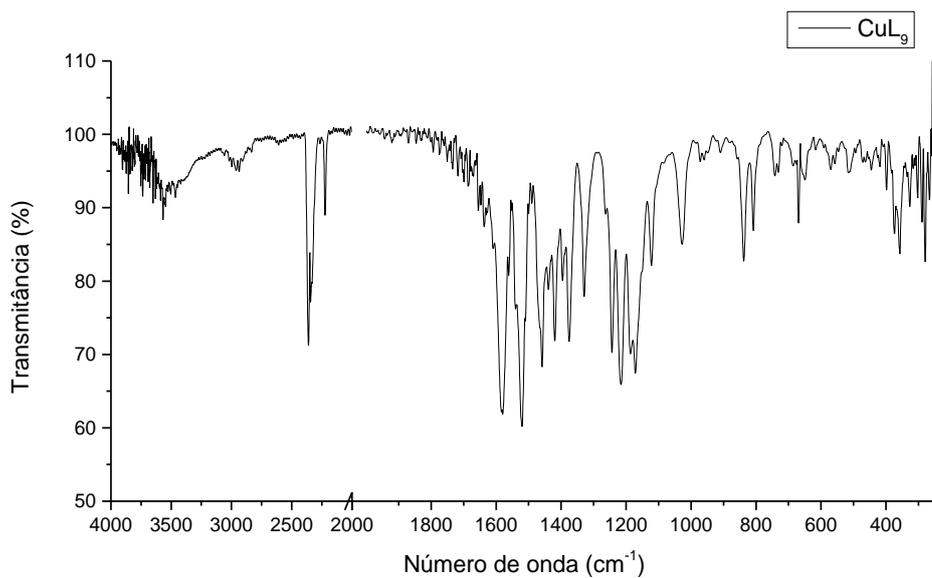


Figura Apêndice 13. Espectro de Infravermelho do complexo CuL_9 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(n) NiL_1

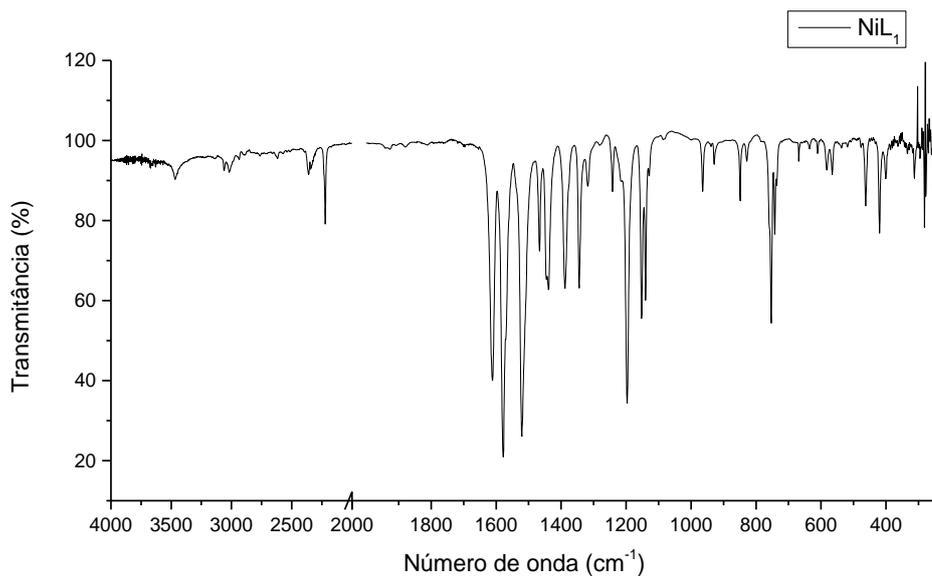


Figura Apêndice 14. Espectro de Infravermelho do complexo NiL_1 , em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm^{-1} .

(o) NiL₂

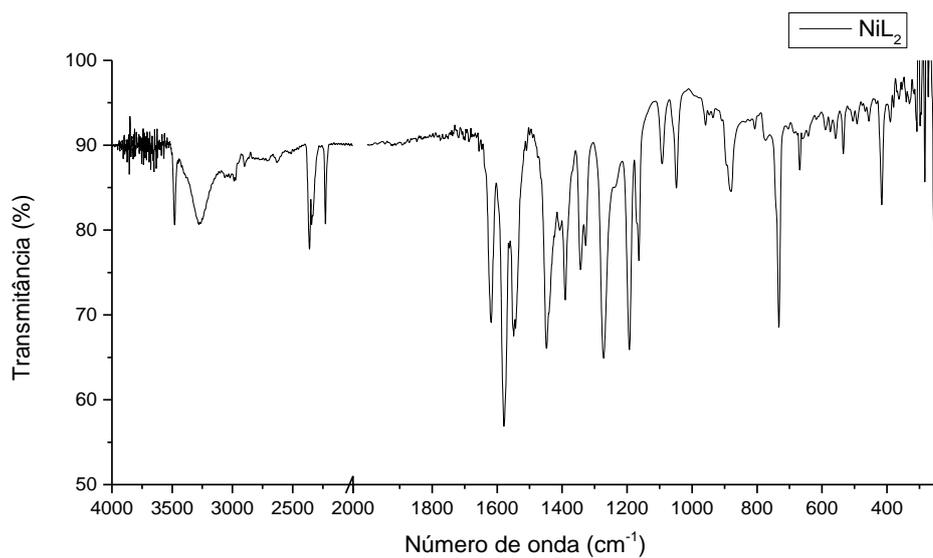


Figura Apêndice 15. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₂, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(p) NiL₄

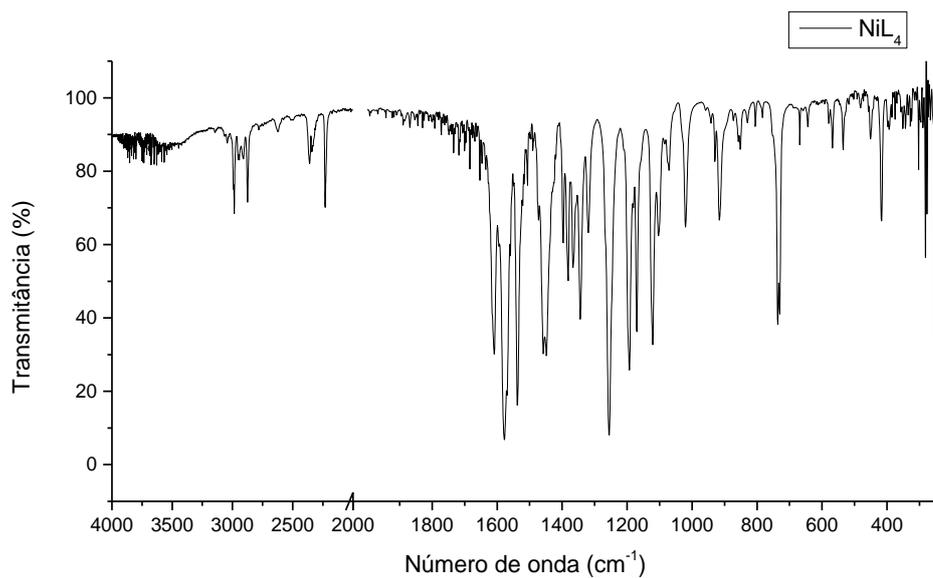


Figura Apêndice 16. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₄, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(q) NiL₅

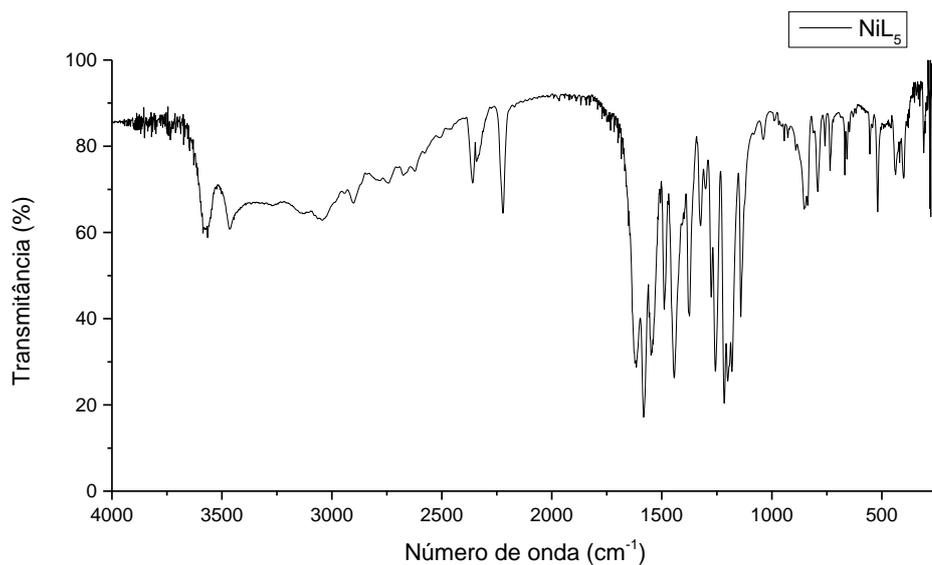


Figura Apêndice 17. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₅, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(r) NiL₆

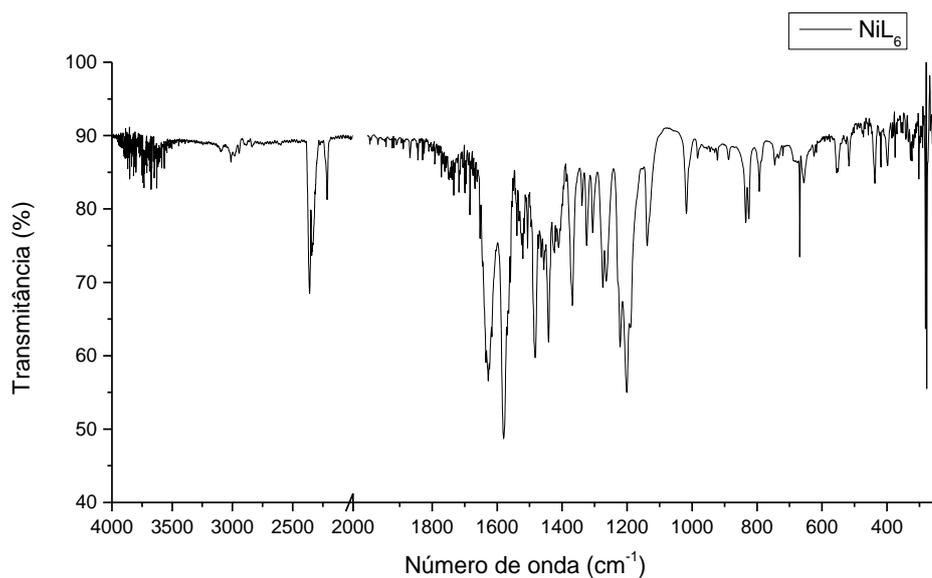


Figura Apêndice 18. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₆, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(s) NiL₇

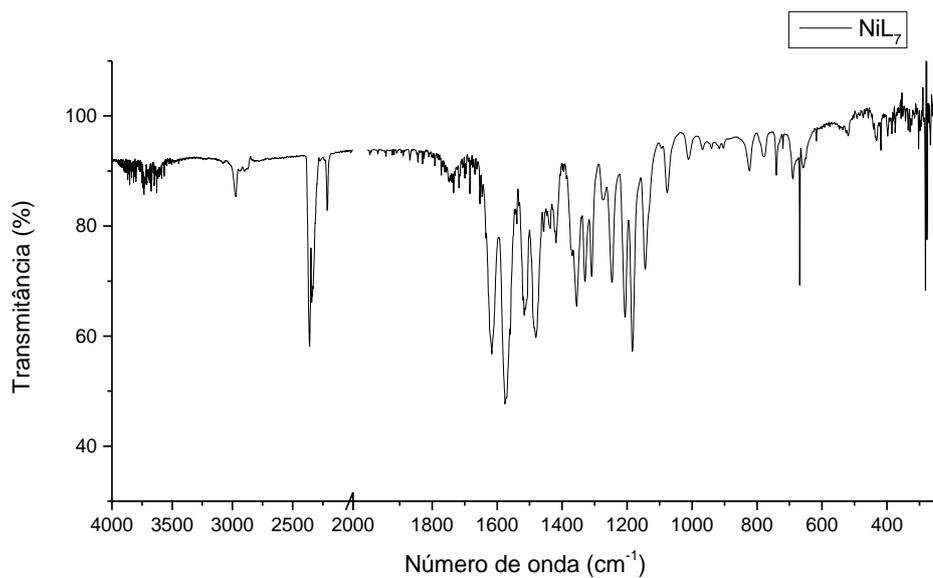


Figura Apêndice 19. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₇, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(t) NiL₉

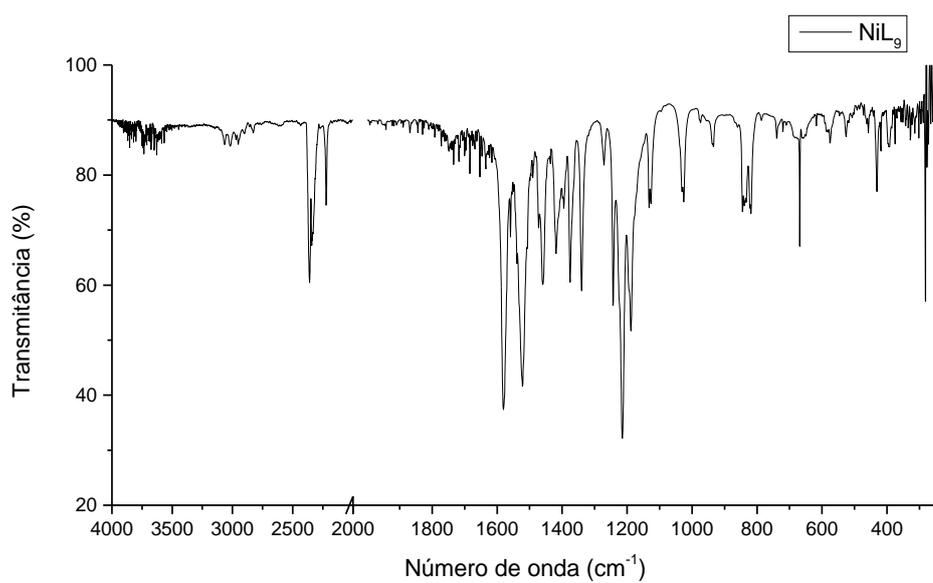


Figura Apêndice 20. Espectro de Infravermelho do complexo NiL₉, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(u) PdL₁

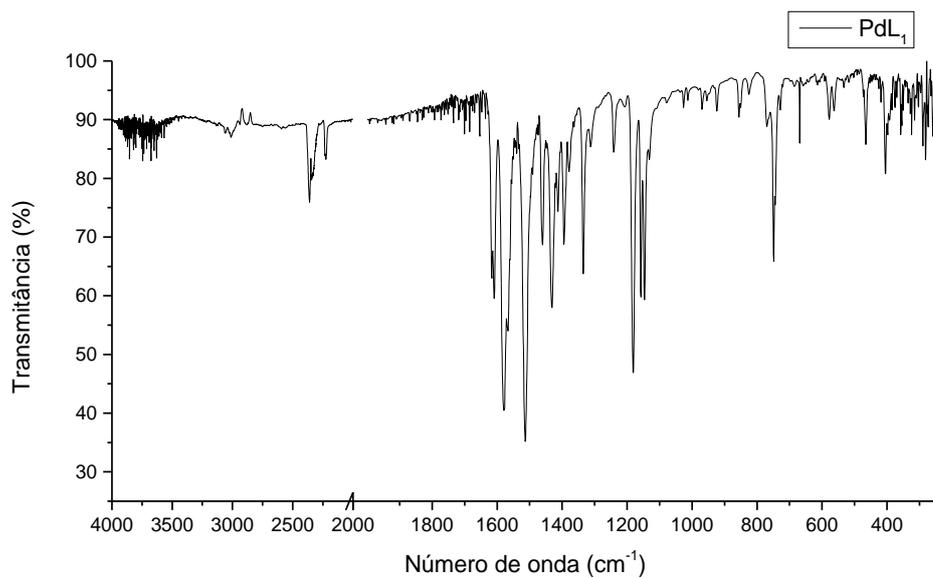


Figura Apêndice 21. Espectro de Infravermelho do complexo PdL₁, em solução de KBr, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(v) PdL₂

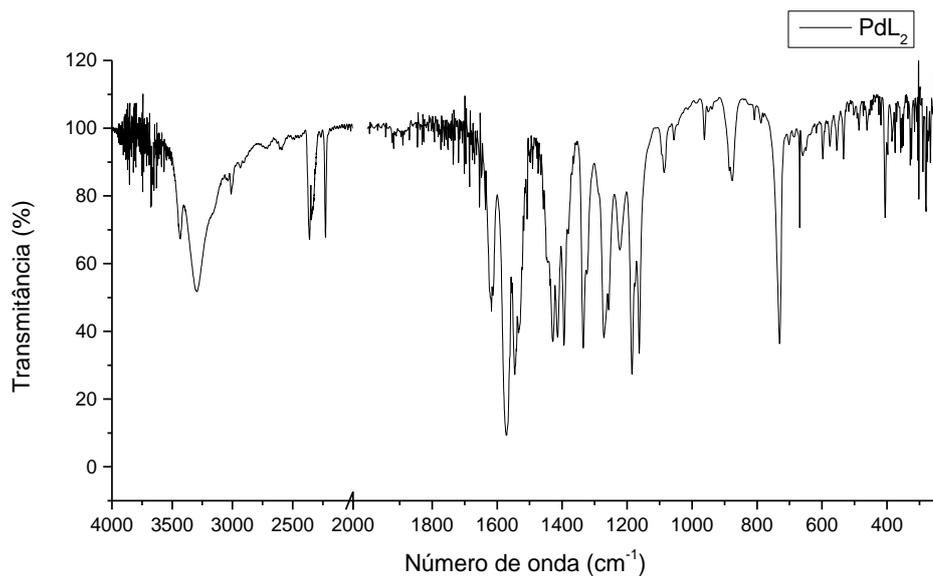


Figura Apêndice 22. Espectro de Infravermelho do complexo PdL₂, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(w) PdL₄

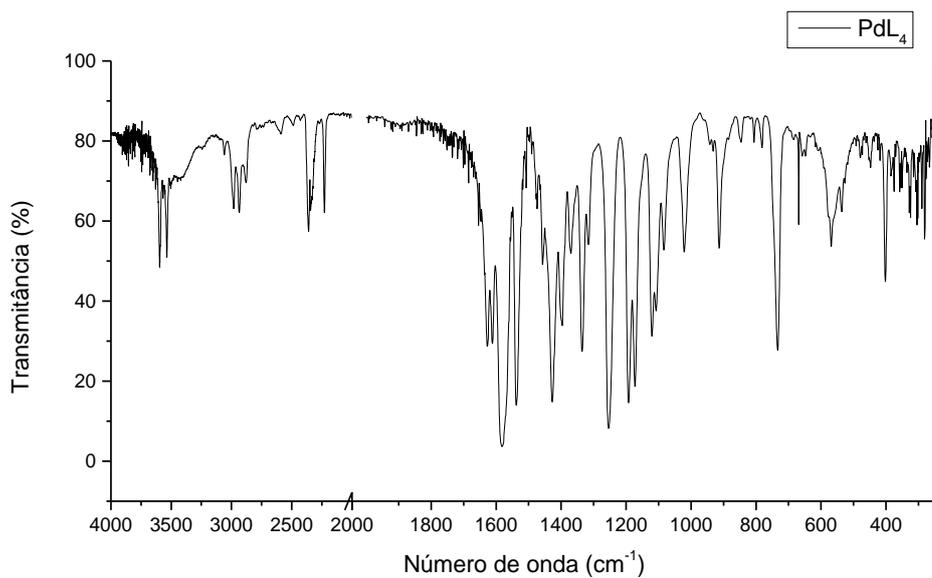


Figura Apêndice 23. Espectro de Infravermelho do complexo PdL₄, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(x) PdL₇

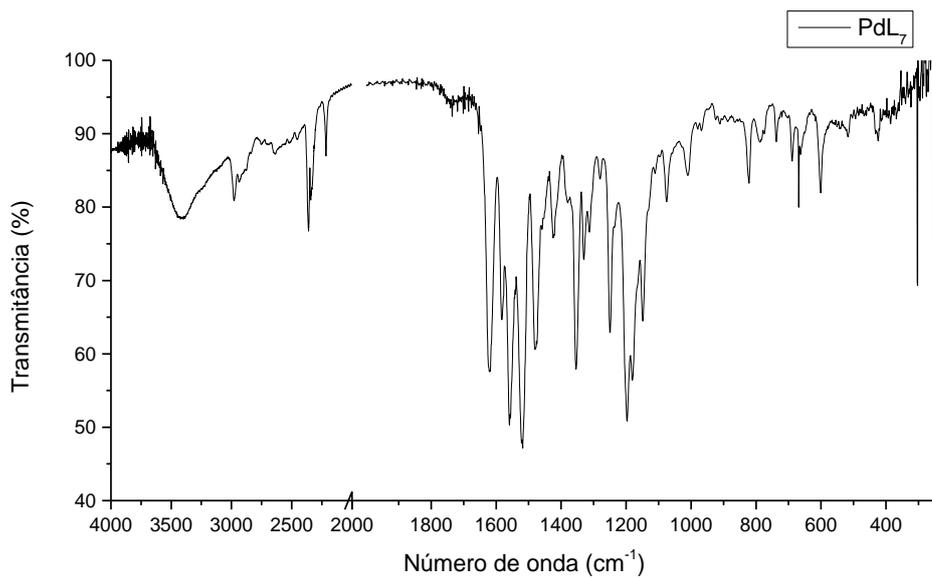


Figura Apêndice 24. Espectro de Infravermelho do complexo PdL₇, em solução sólida em CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

B. Espectros de RMN – Parte 1

(a) L₁H₂

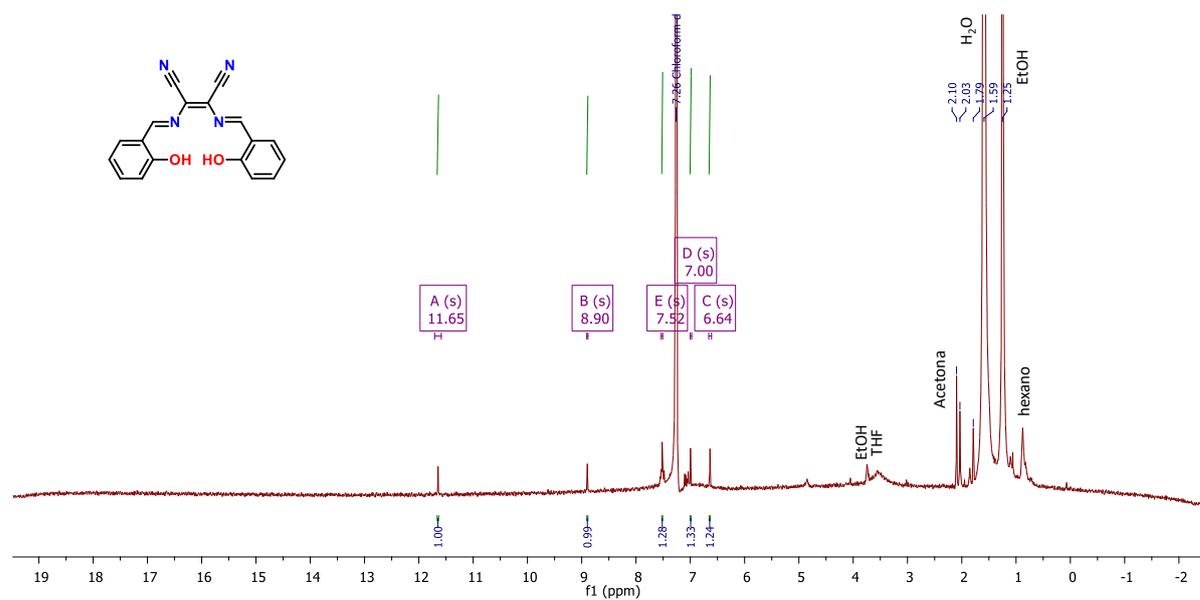


Figura Apêndice 25. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do ligante L₁H₂.

(b) L₅H₂

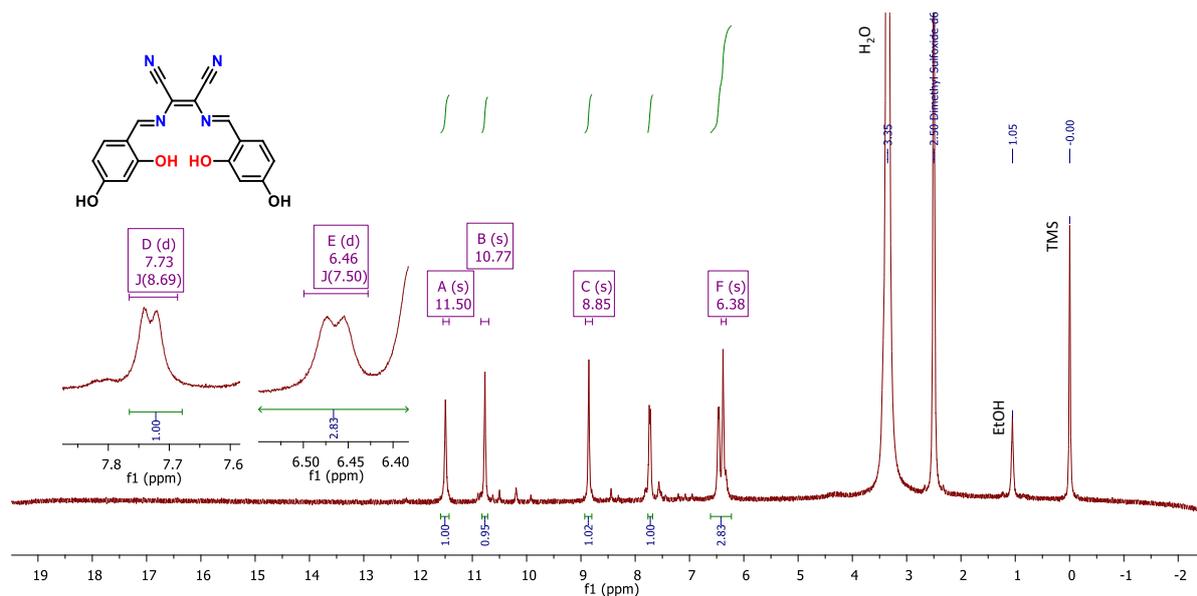


Figura Apêndice 26. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₅H₂.

(c) NiL₇

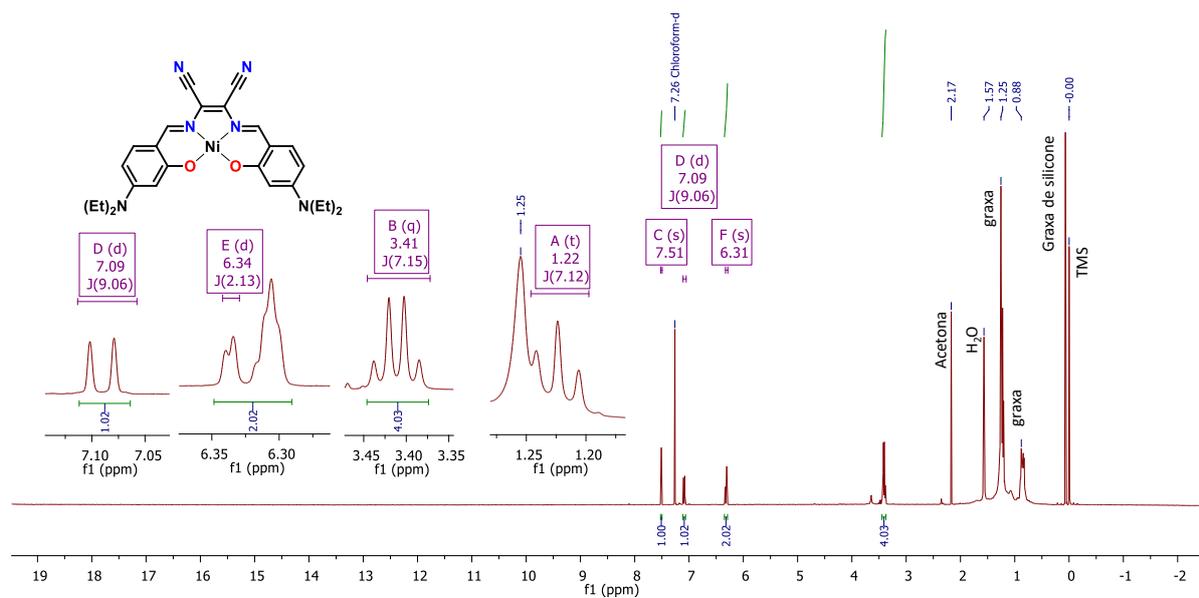


Figura Apêndice 27. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do complexo NiL₇.

(d) NiL₈

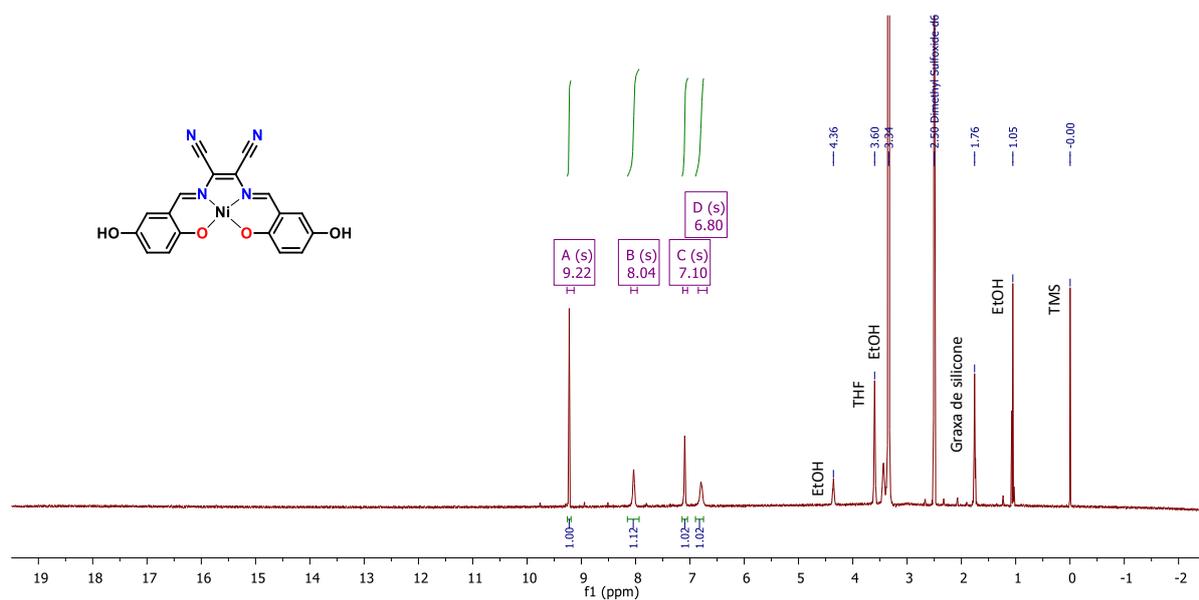


Figura Apêndice 28. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do complexo NiL₈.

(e) PdL₁

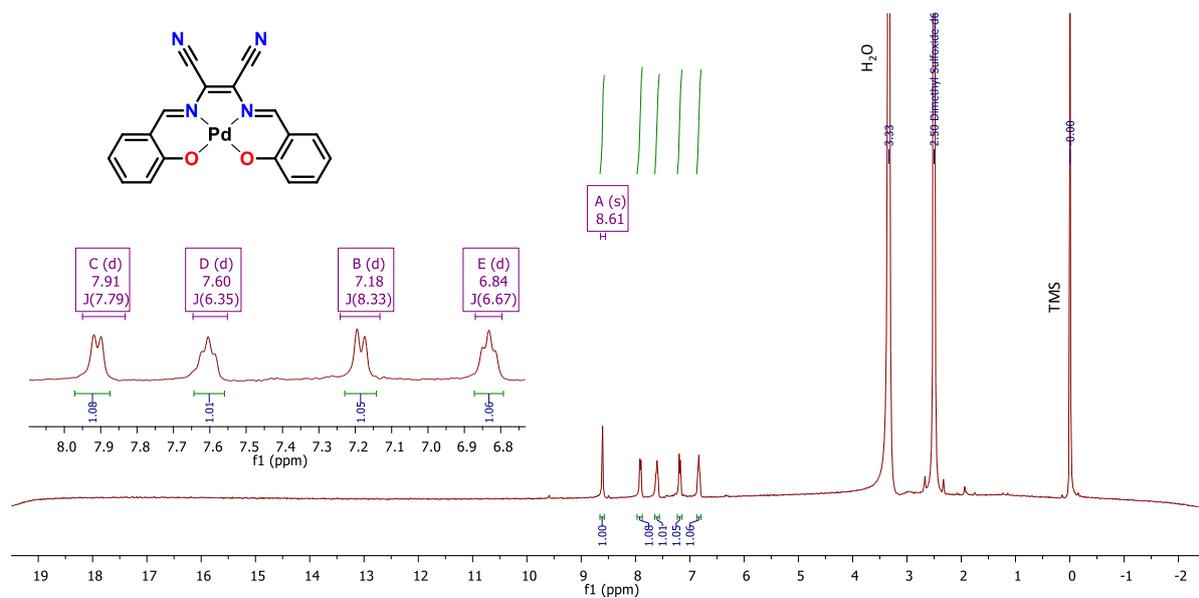


Figura Apêndice 29. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do complexo PdL₁.

(f) PdL₇

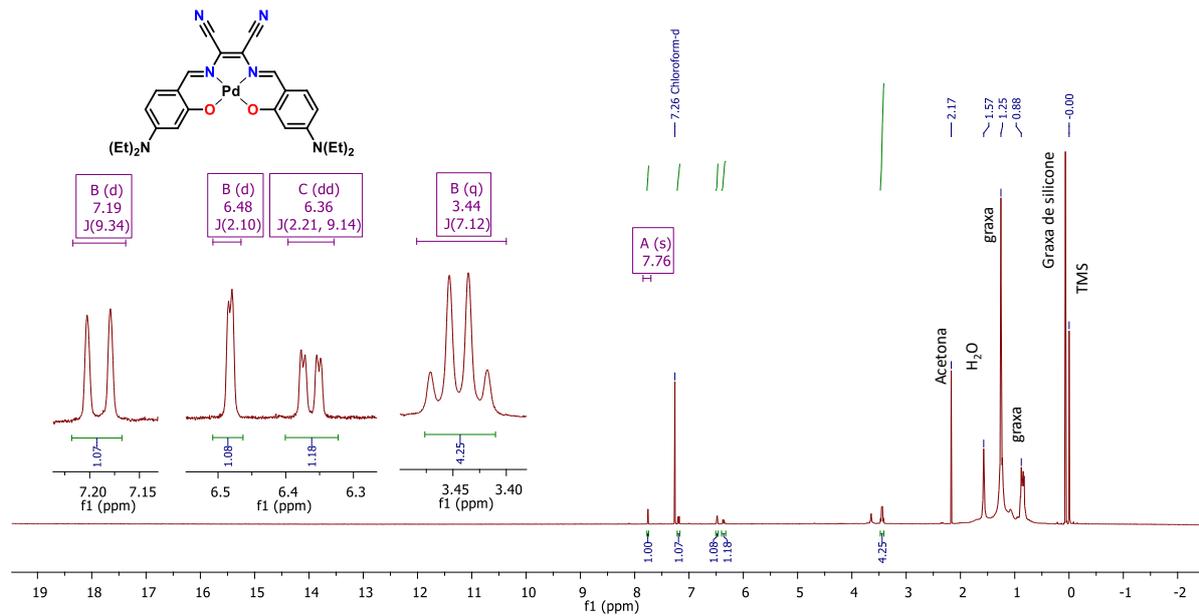


Figura Apêndice 30. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do complexo PdL₇.

C. Espectros de eletrônicos – Parte I

(a) L_1H_2

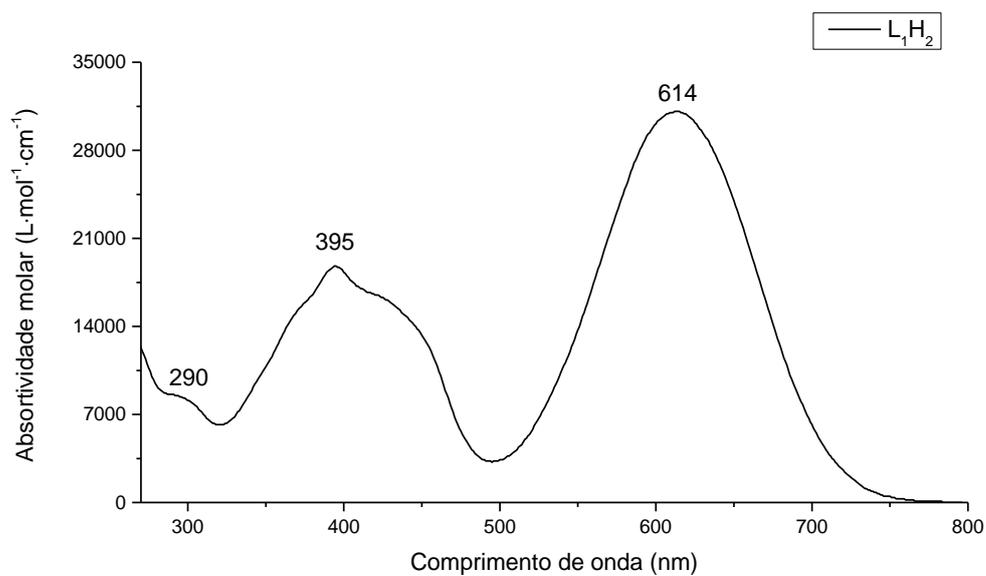


Figura Apêndice 31. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo L_1H_2 , em DMSO, na região de 270 a 900 nm.

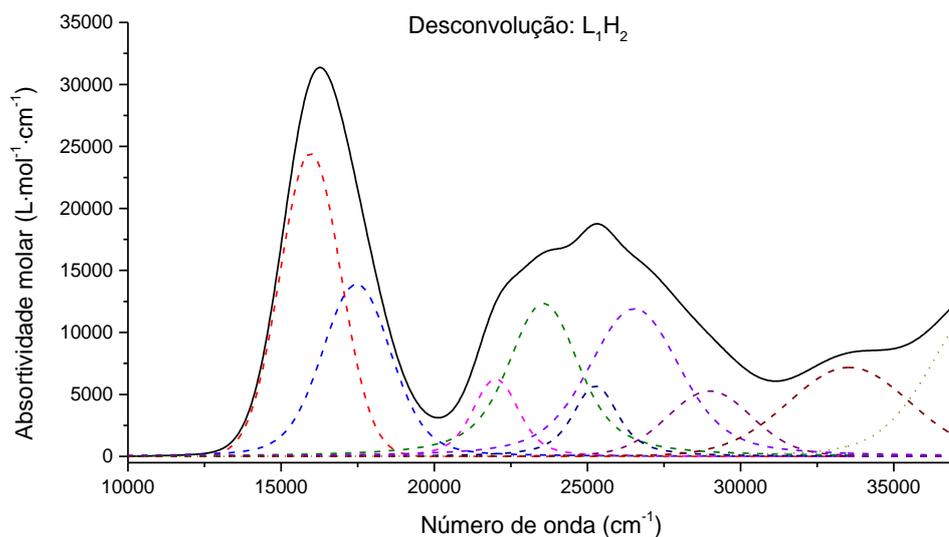


Figura Apêndice 32. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do ligante L_1H_2 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1} .

(b) L_4H_2

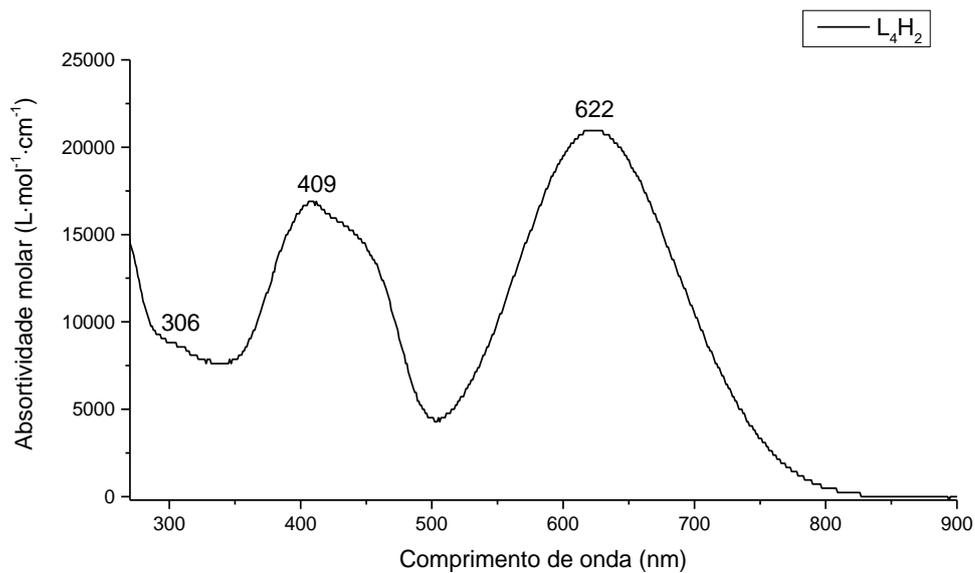


Figura Apêndice 33. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo L_4H_2 , em DMSO, na região de 270 a 900 nm.

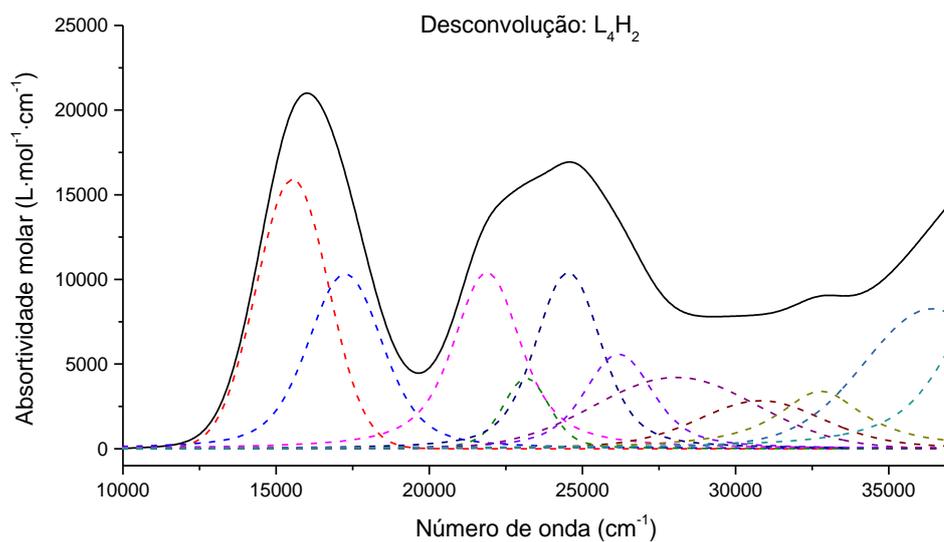


Figura Apêndice 34. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do ligante L_4H_2 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1} .

(c) L_5H_2

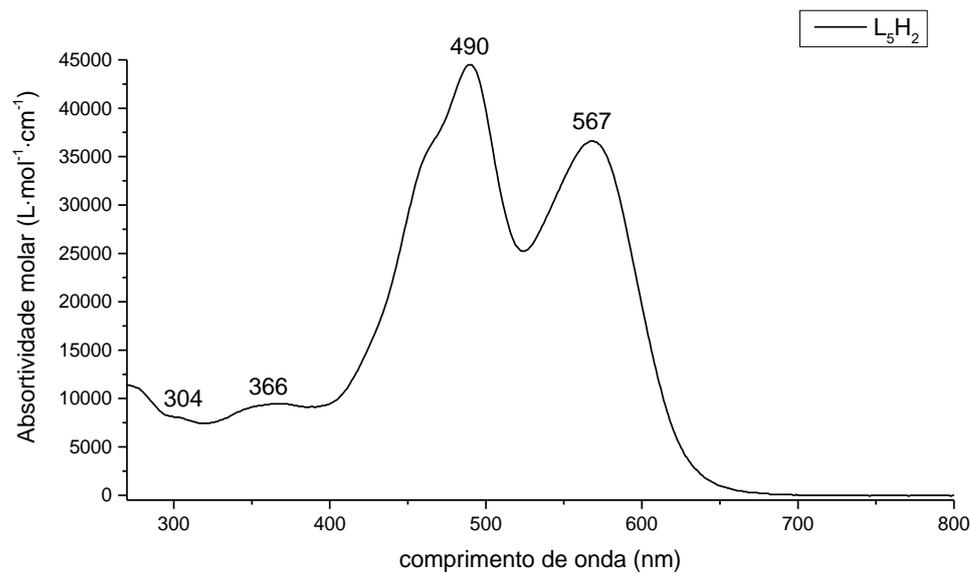


Figura Apêndice 35. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo L_5H_2 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

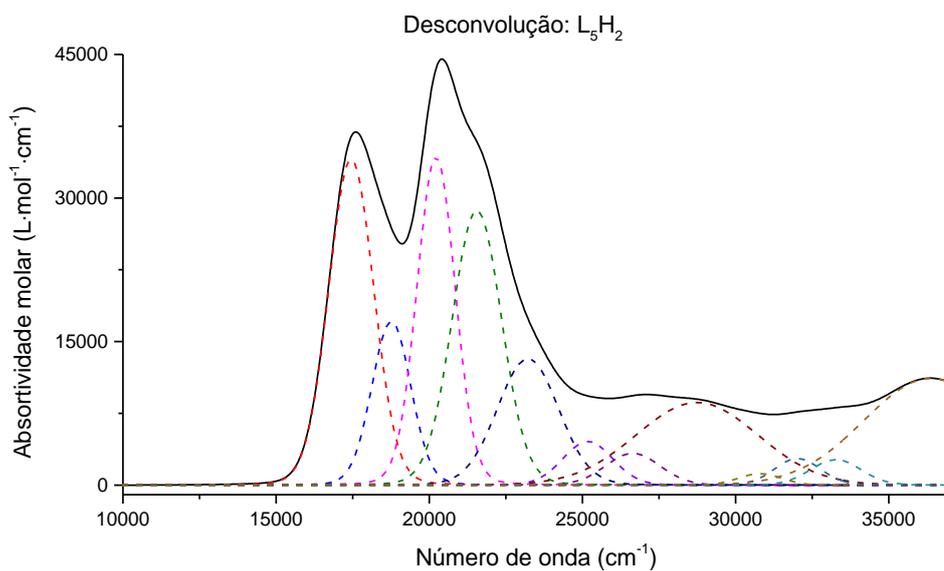


Figura Apêndice 36. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do ligante L_5H_2 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(d) L_7H_2

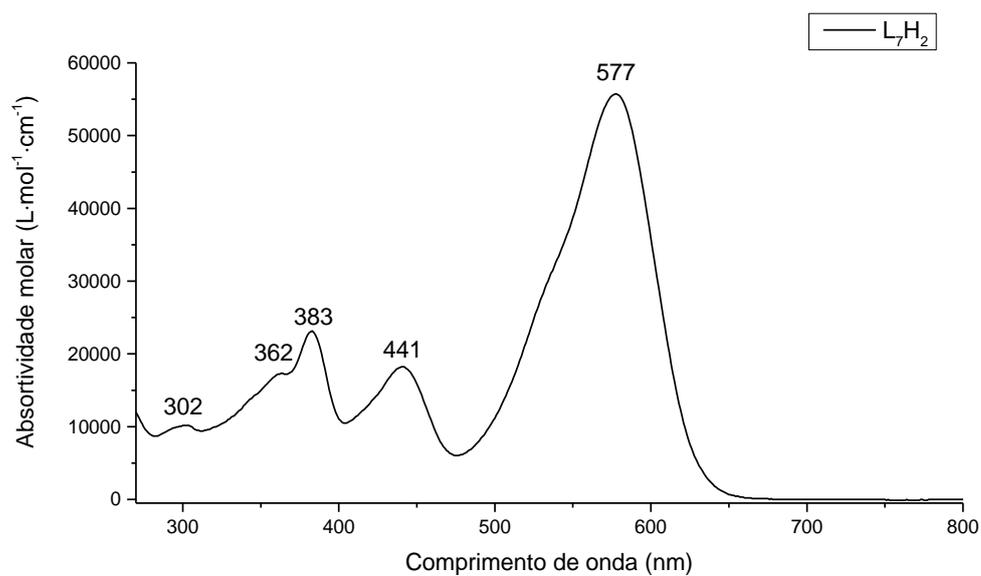


Figura Apêndice 37. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo L_7H_2 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

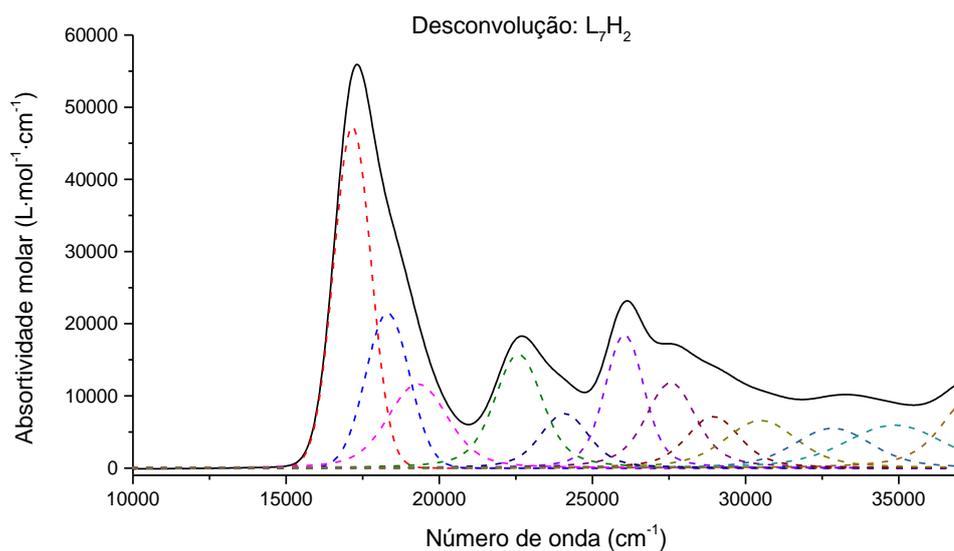


Figura Apêndice 38. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do ligante L_7H_2 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(e) L_9H_2

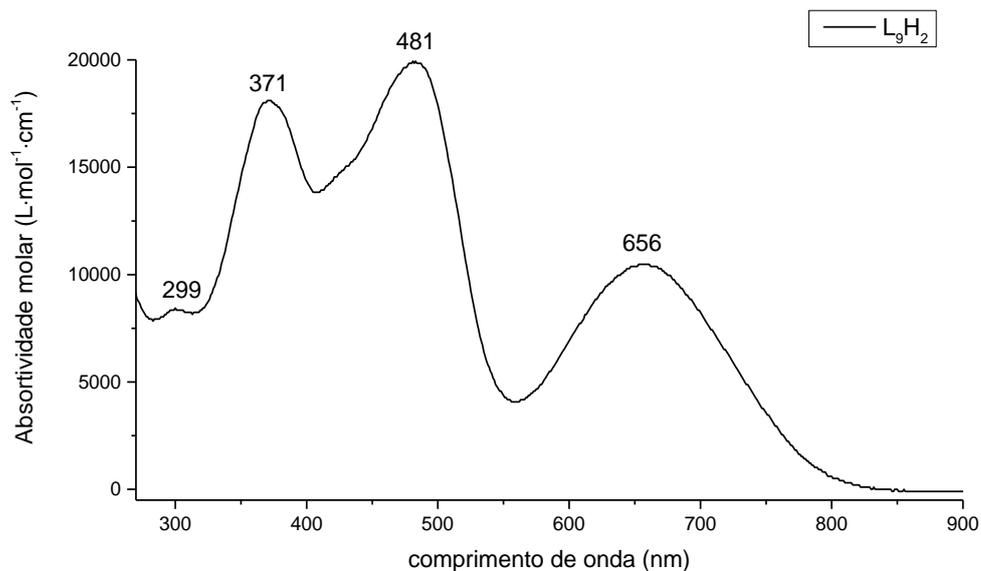


Figura Apêndice 39. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo L_9H_2 , em DMSO, na região de 270 a 900 nm.

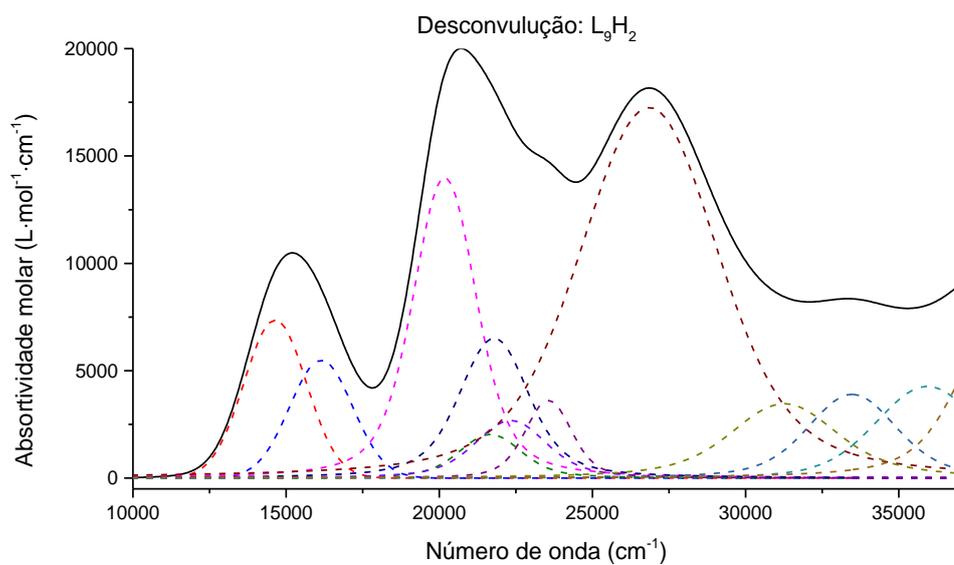


Figura Apêndice 40. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do ligante L_9H_2 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(f) CuL_1

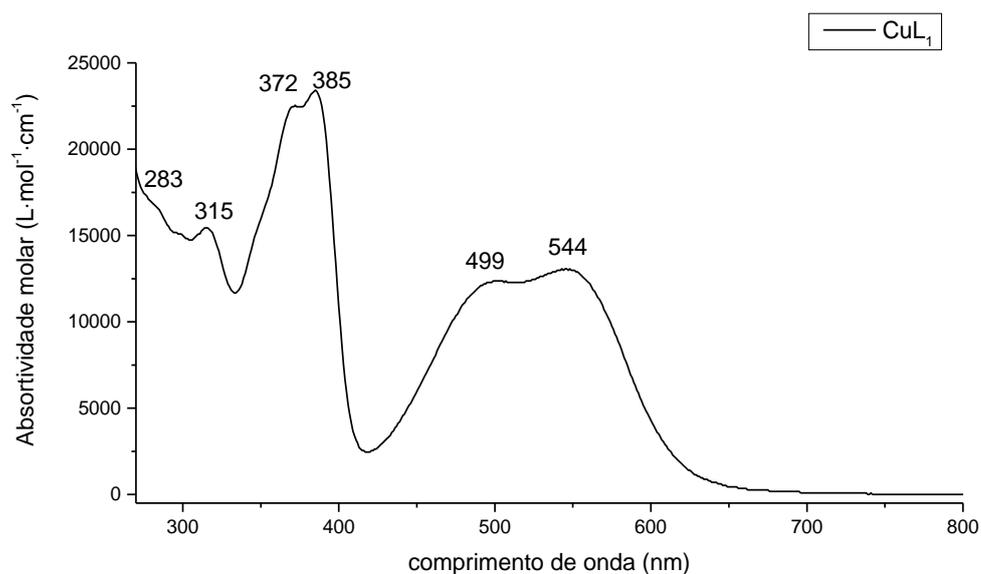


Figura Apêndice 41. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_1 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

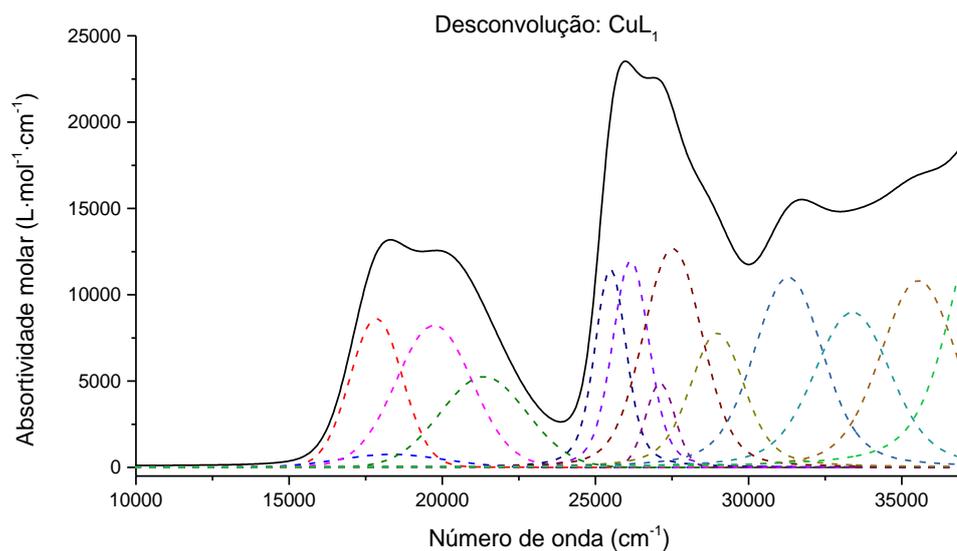


Figura Apêndice 42. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo CuL_1 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(g) CuL_2

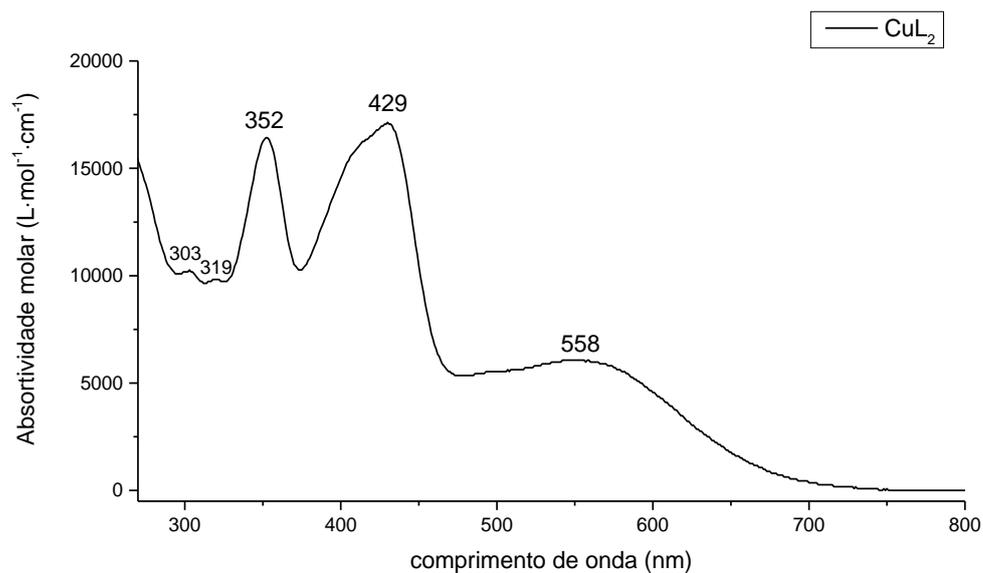


Figura Apêndice 43. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_2 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(h) CuL_3

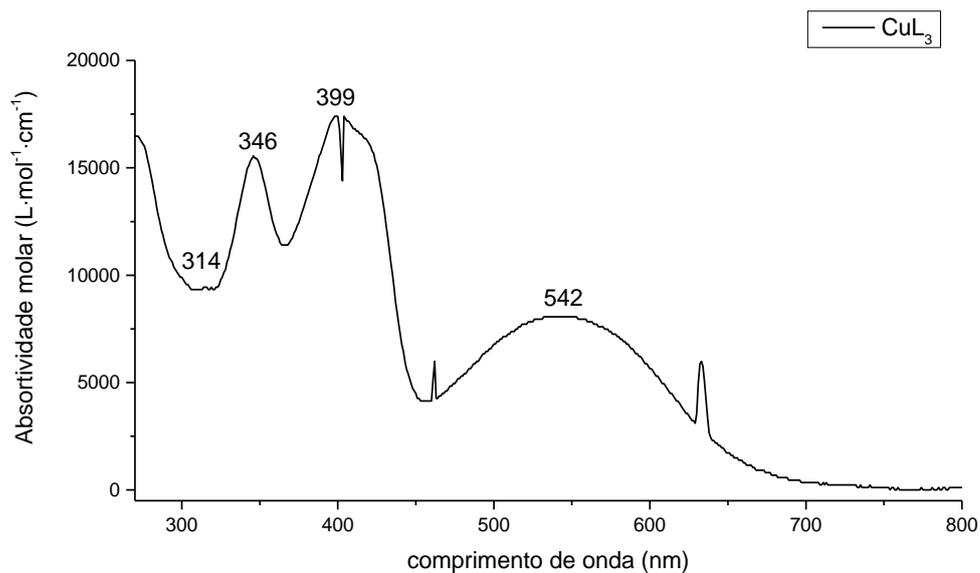


Figura Apêndice 44. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_3 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(i) CuL_4

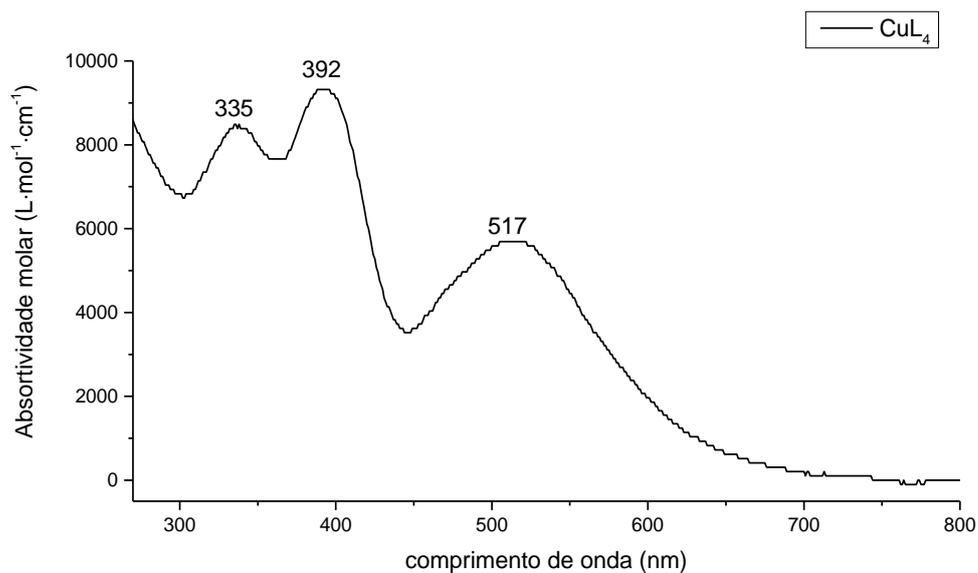


Figura Apêndice 45. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_4 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

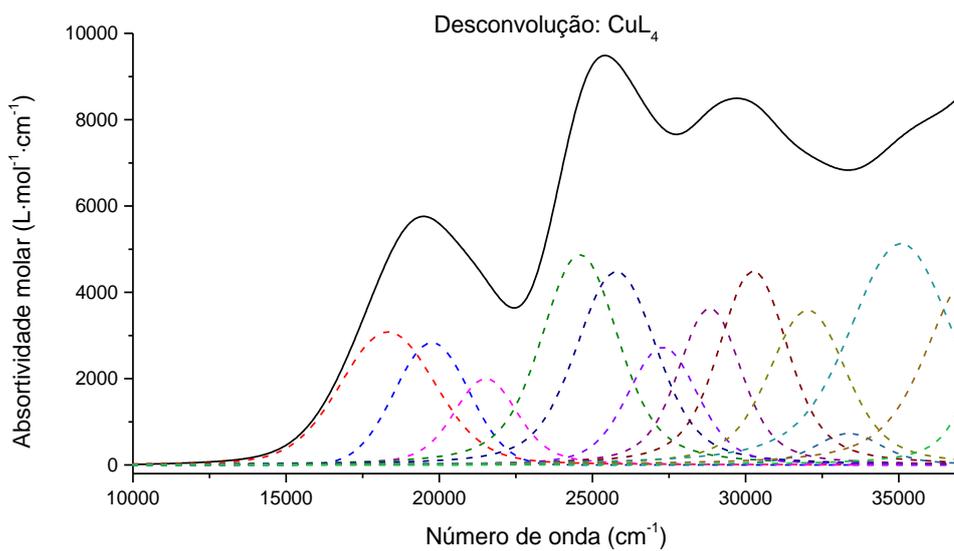


Figura Apêndice 46. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo CuL_4 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(j) CuL_5

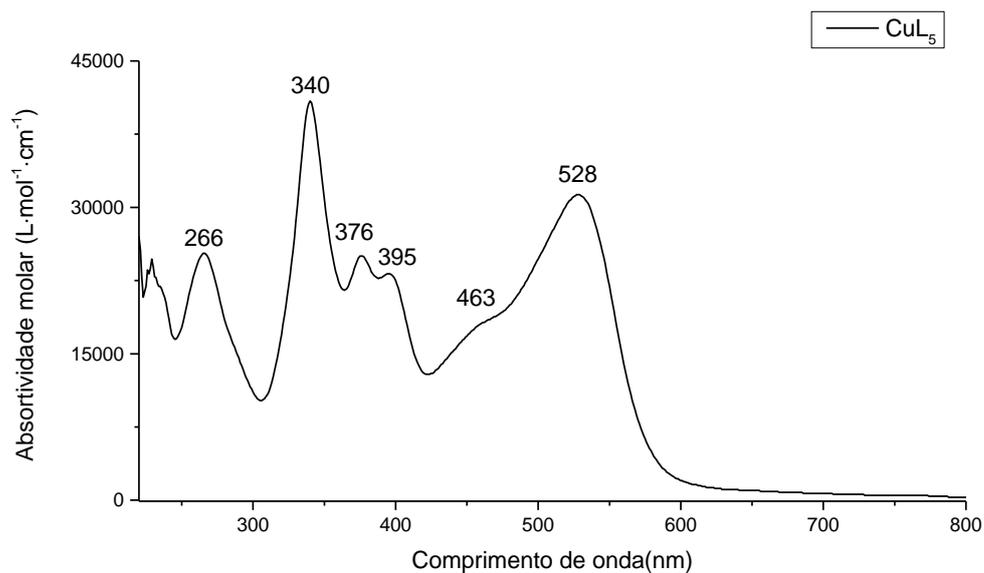


Figura Apêndice 47. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_5 , em THF, na região de 220 a 800 nm.

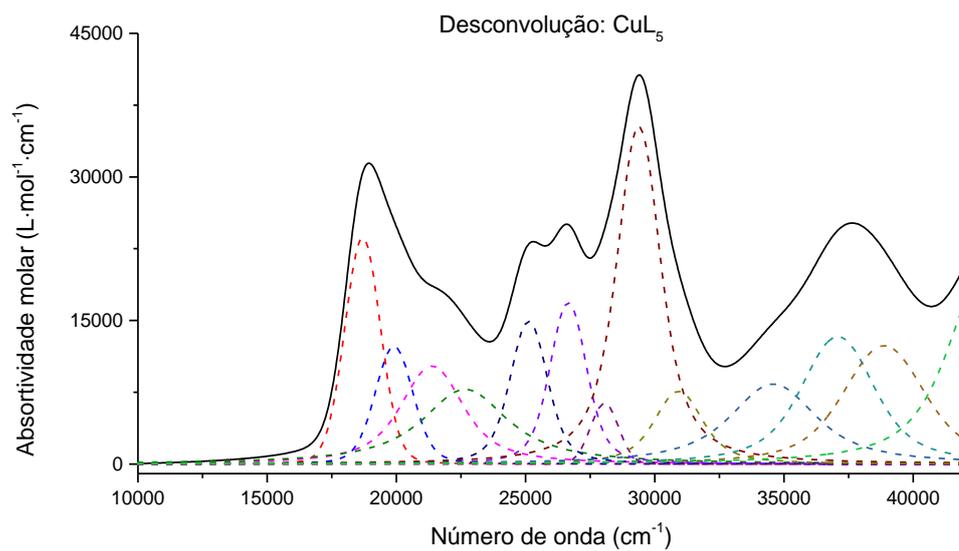


Figura Apêndice 48. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo CuL_5 , em THF, na região dos 10000 a 42000 cm^{-1}

(k) CuL_6

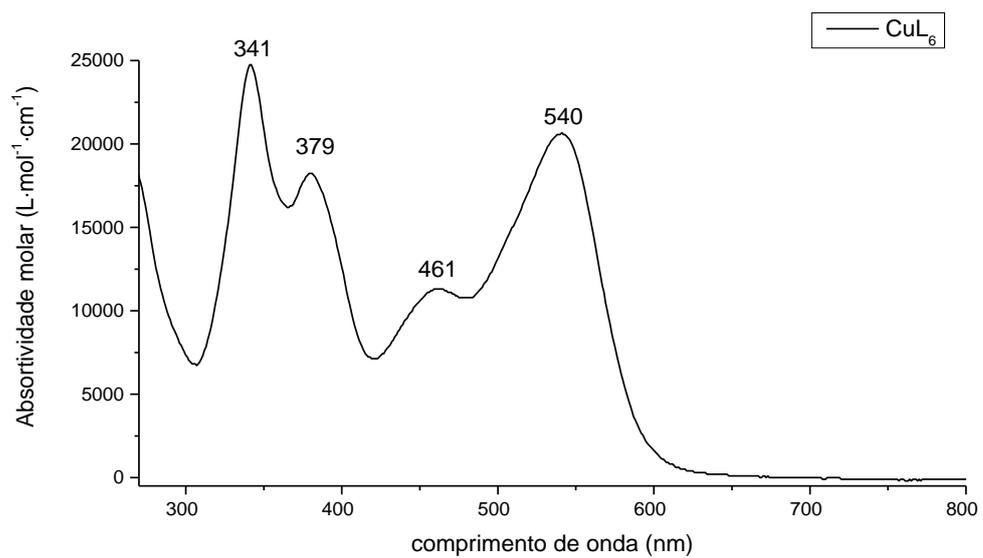


Figura Apêndice 49. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_6 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(1) CuL_7

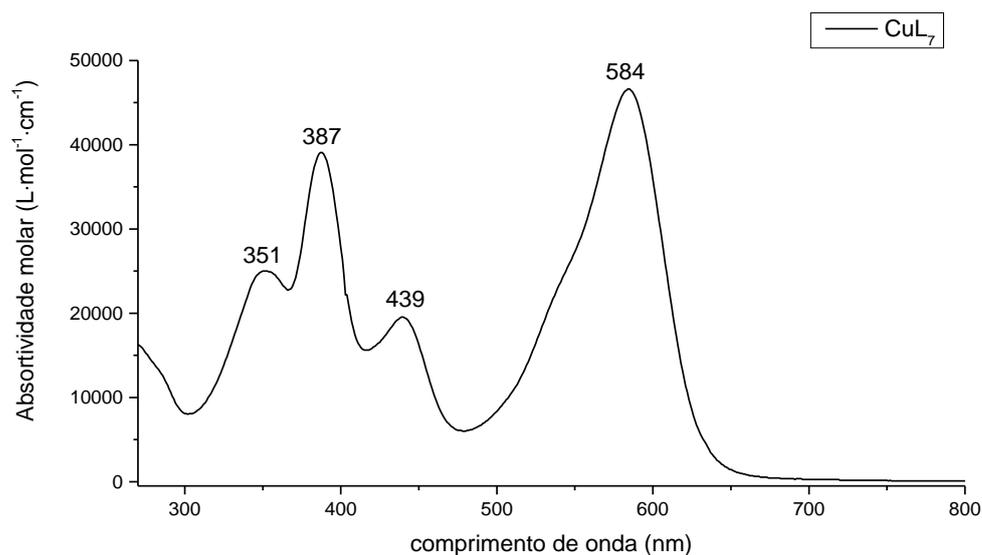


Figura Apêndice 50. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_7 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

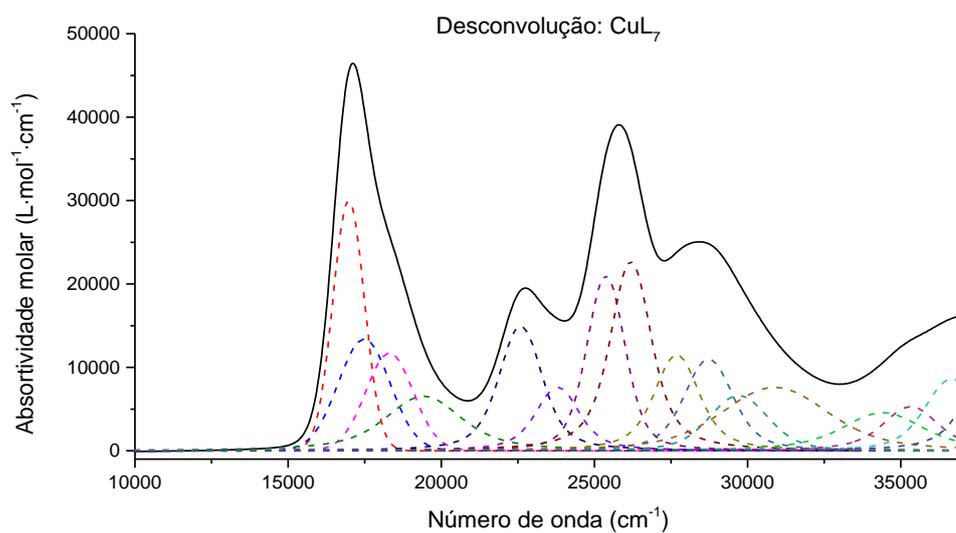


Figura Apêndice 51. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo CuL_7 , em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(m) CuL_8

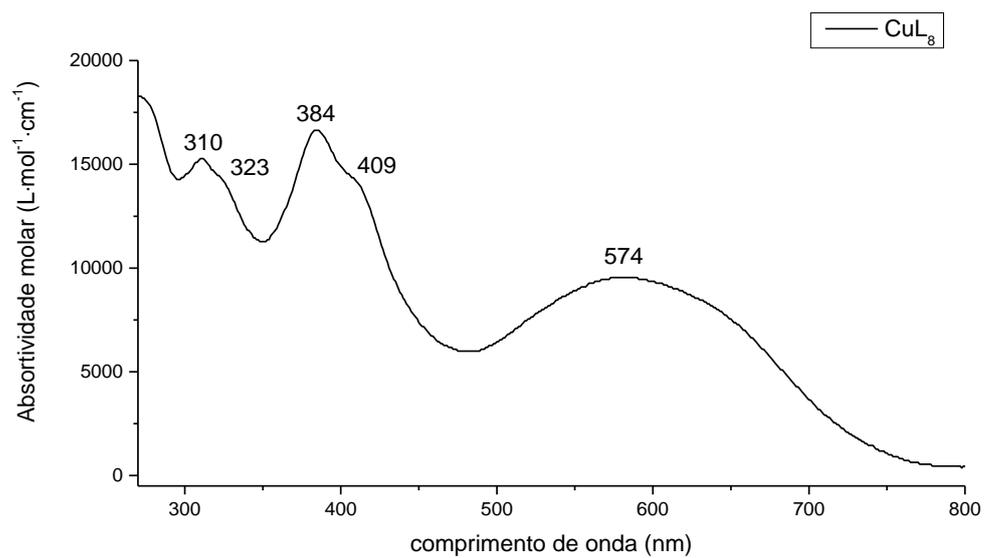


Figura Apêndice 52. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL_8 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(n) CuL₉

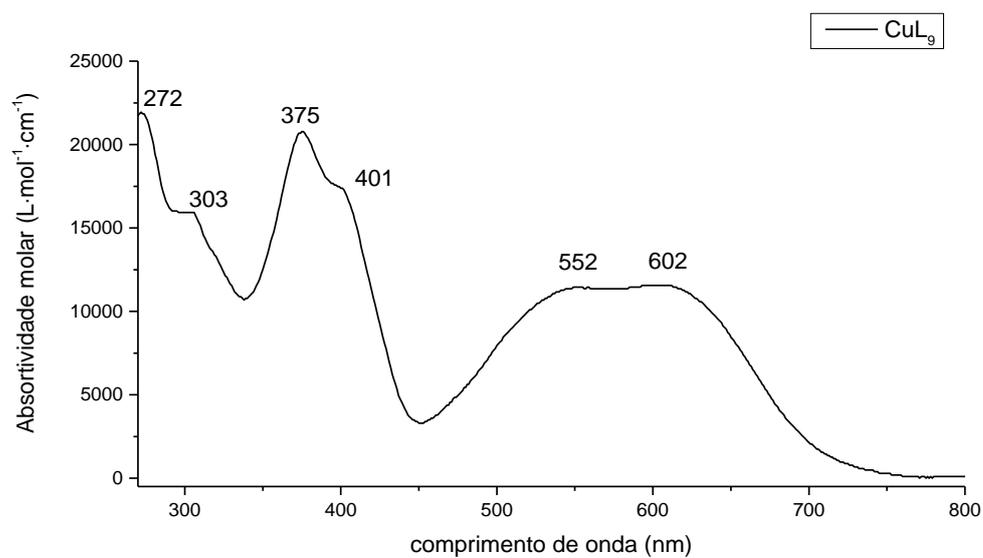


Figura Apêndice 53. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo CuL₉, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

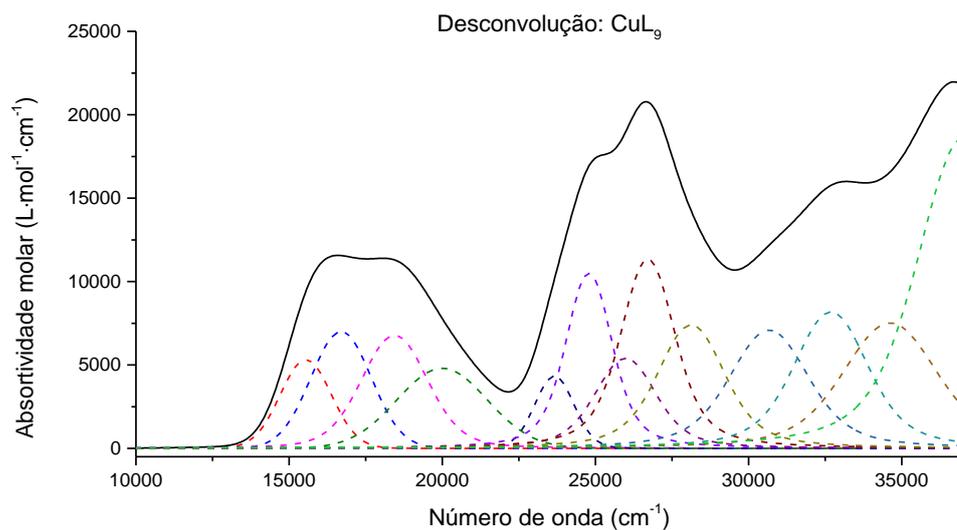


Figura Apêndice 54. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo CuL₉, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(o) NiL₁

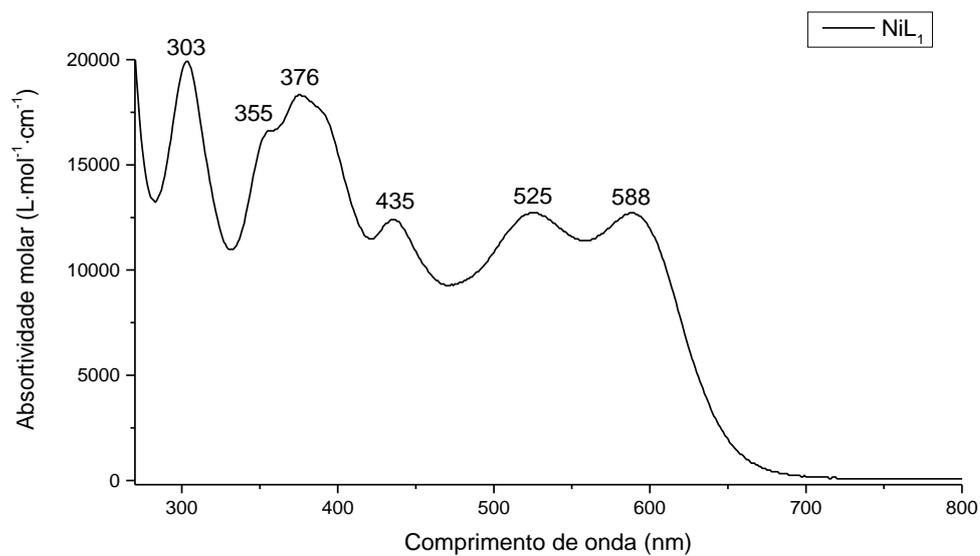


Figura Apêndice 55. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL₁, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

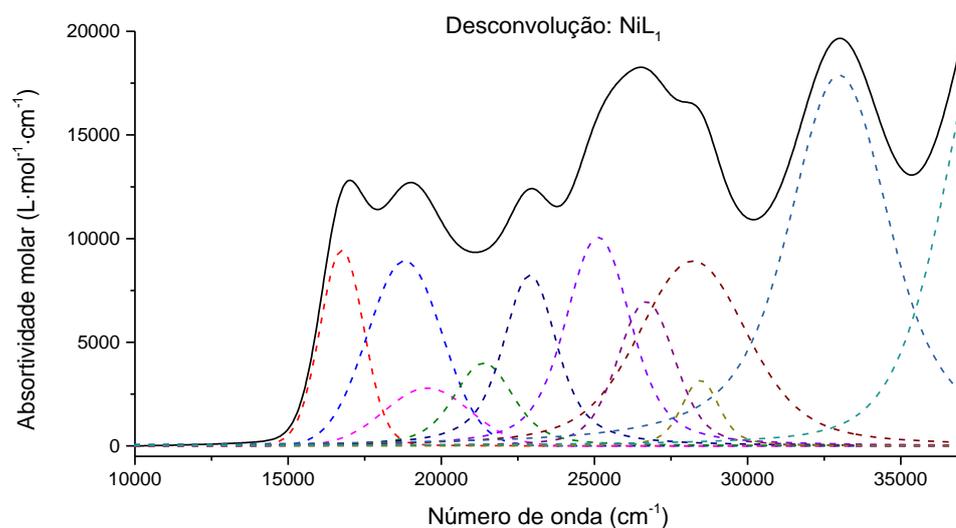


Figura Apêndice 56. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo NiL₁, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(p) NiL_2

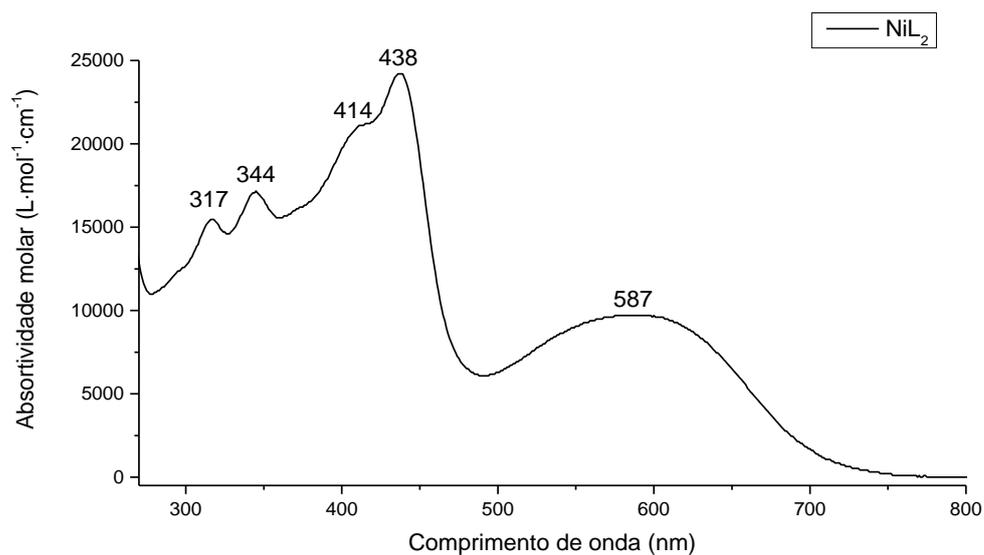


Figura Apêndice 57. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL_2 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(q) NiL_3

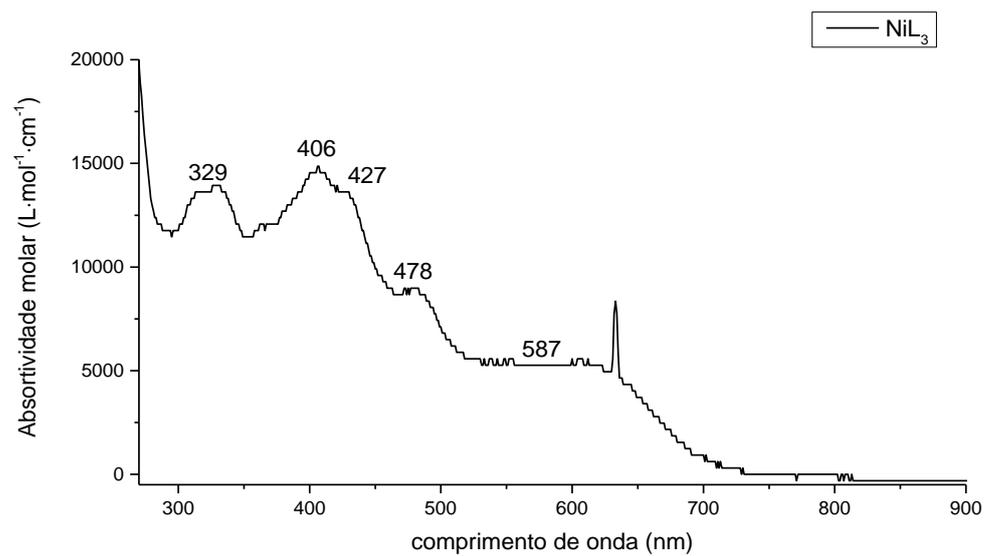


Figura Apêndice 58. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL_3 , em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(r) NiL₄

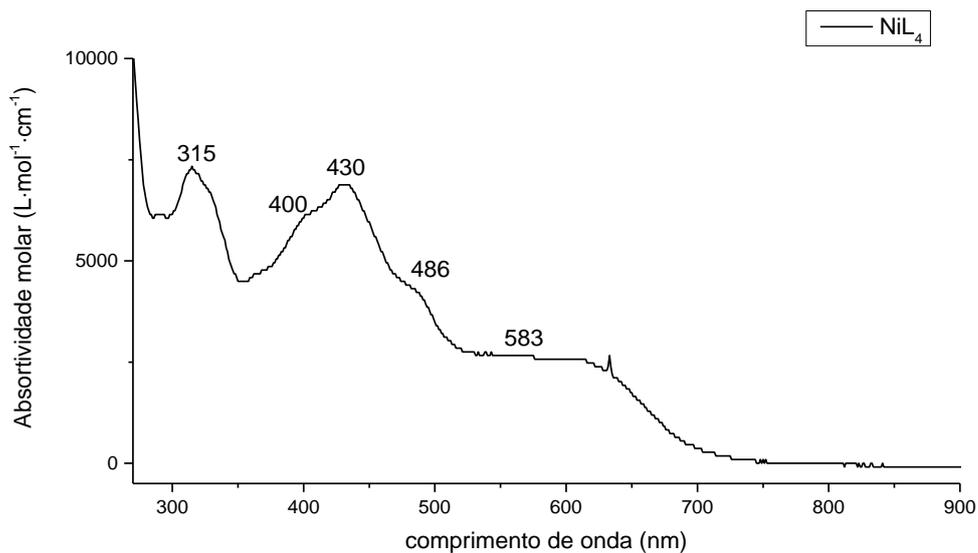


Figura Apêndice 59. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL₄, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

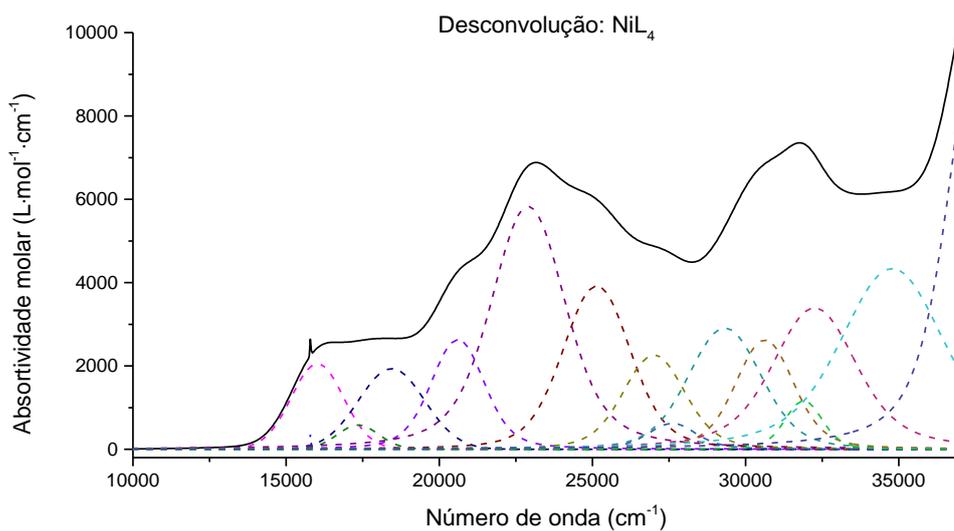


Figura Apêndice 60. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo NiL₄, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(s) NiL₅

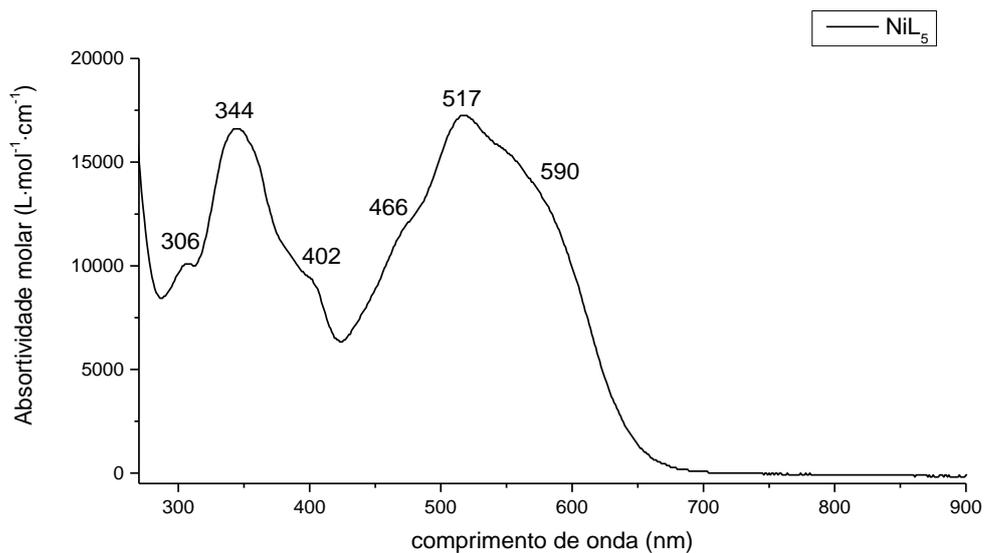


Figura Apêndice 61. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL₅, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

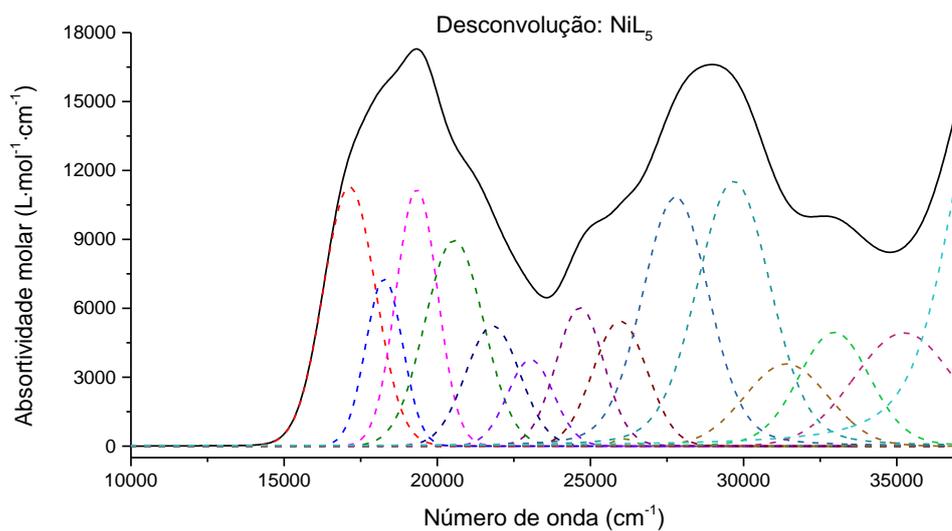


Figura Apêndice 62. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo NiL₅, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm^{-1}

(t) NiL₇

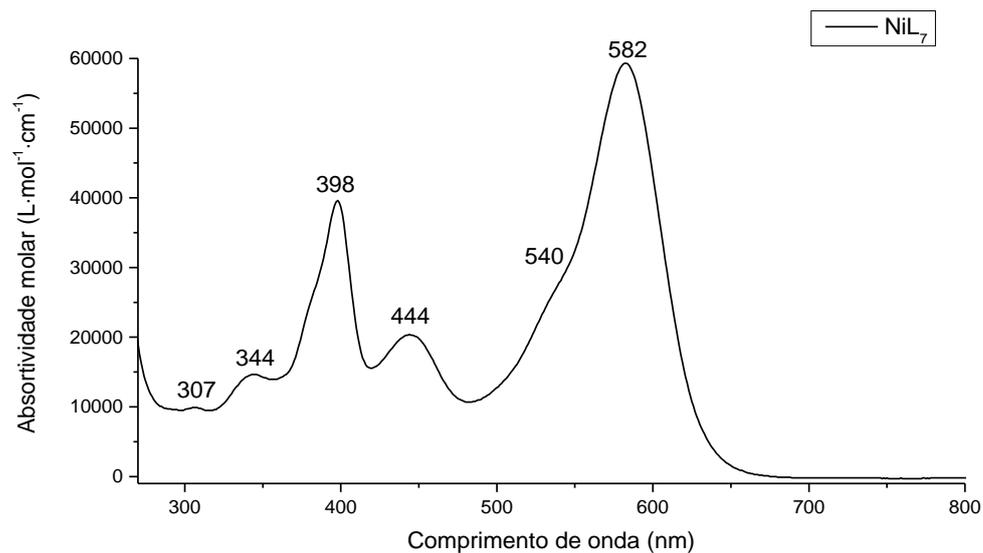


Figura Apêndice 63. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL₇, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

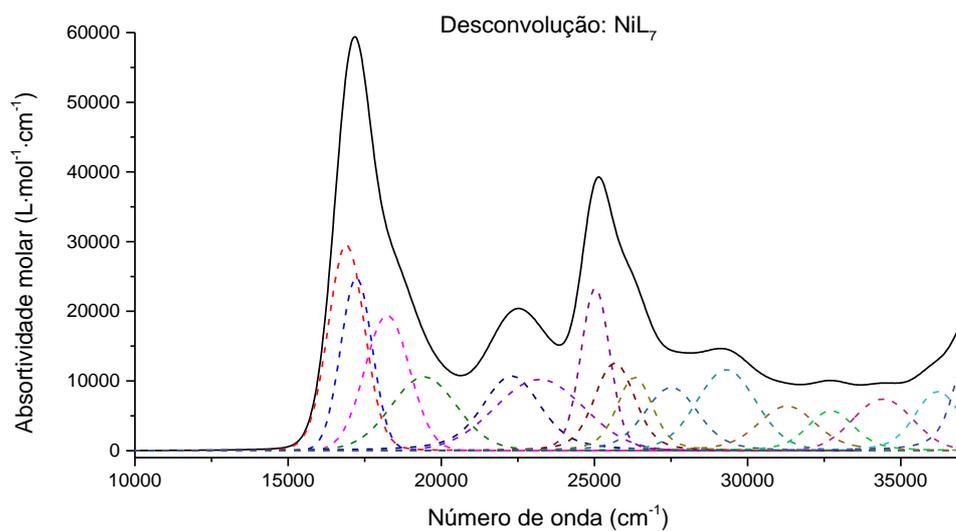


Figura Apêndice 64. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo NiL₅, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(u) NiL₈

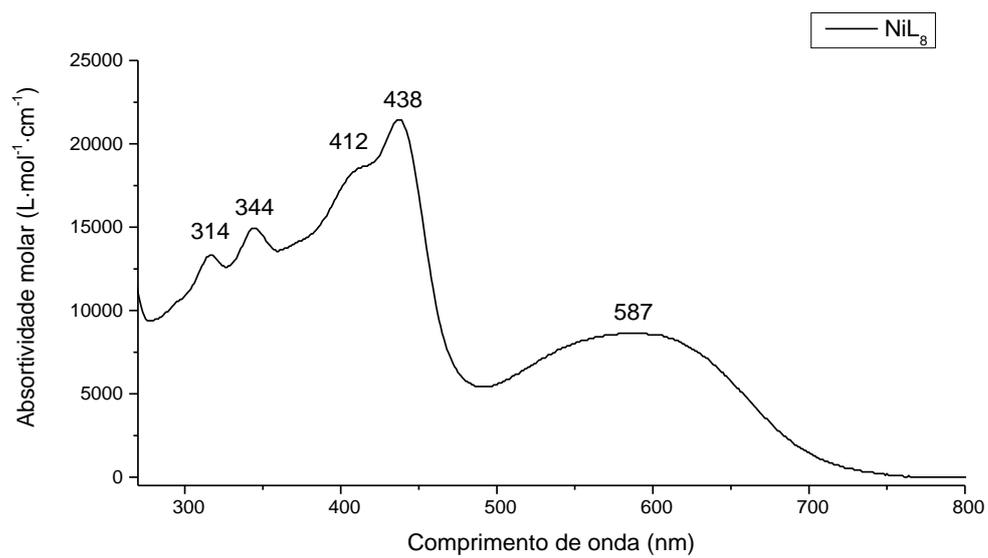


Figura Apêndice 65. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo NiL₈, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(v) PdL₁

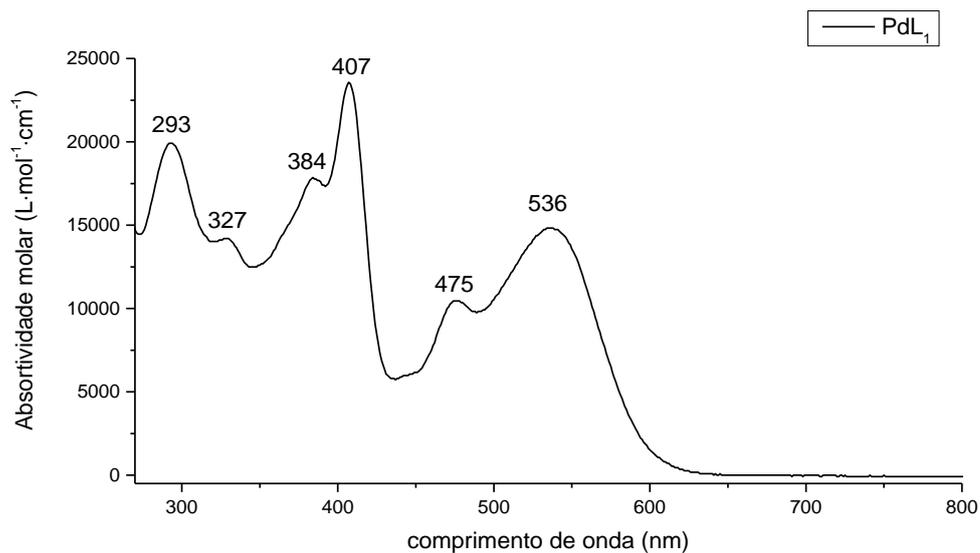


Figura Apêndice 66. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₁, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

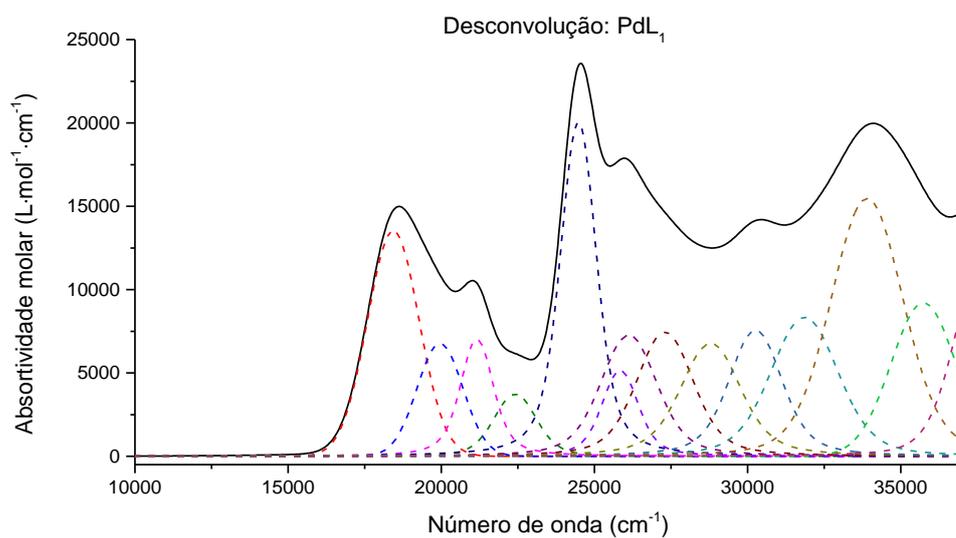


Figura Apêndice 67. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo PdL₁, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(w) PdL₂

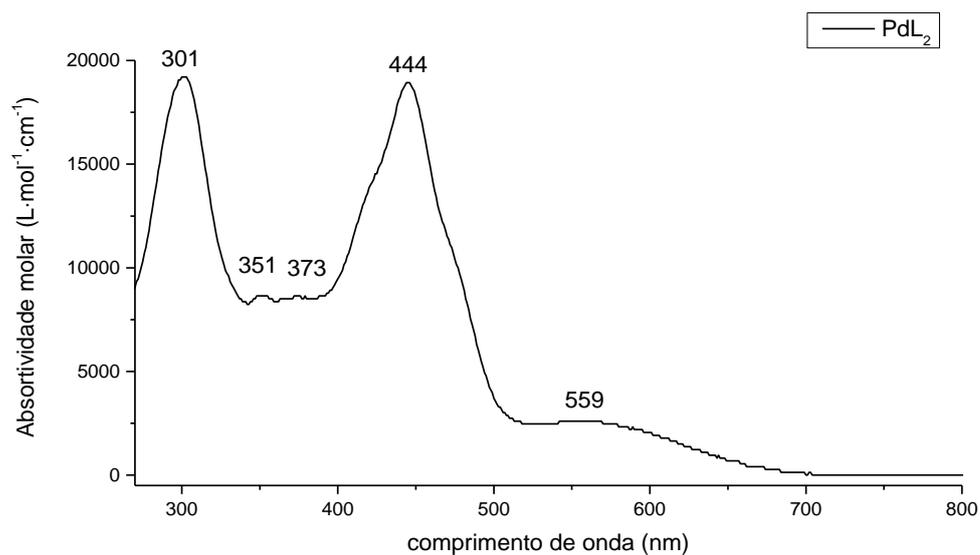


Figura Apêndice 68. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₂, em *N,N*-DMF, na região de 270 a 800 nm.

(x) PdL₃

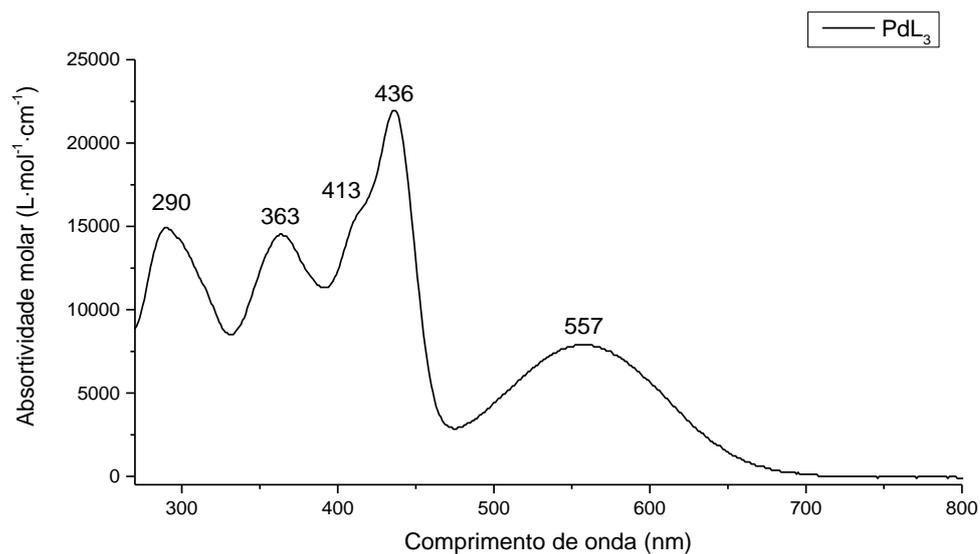


Figura Apêndice 69. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₃, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(y) PdL₄

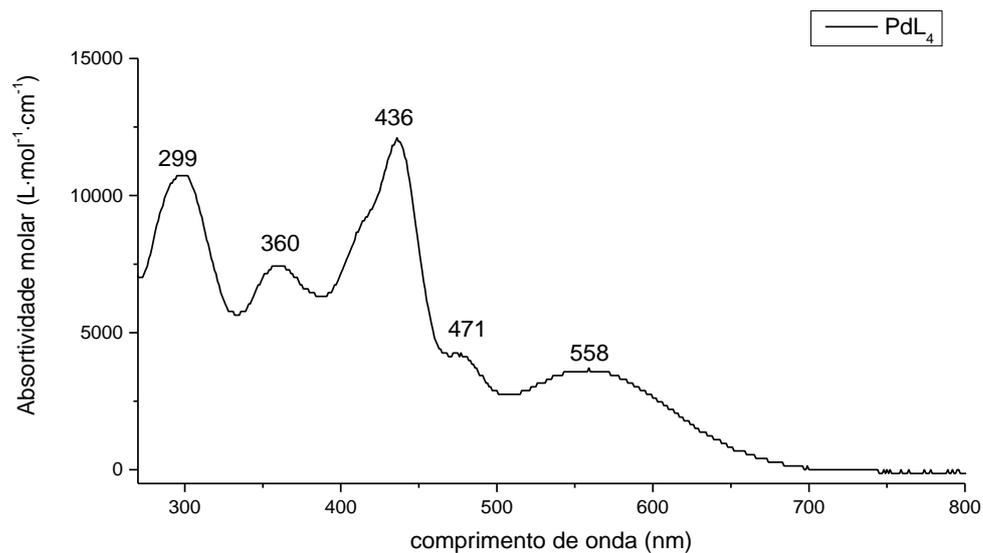


Figura Apêndice 70. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₄, em DMF, na região de 270 a 800 nm.

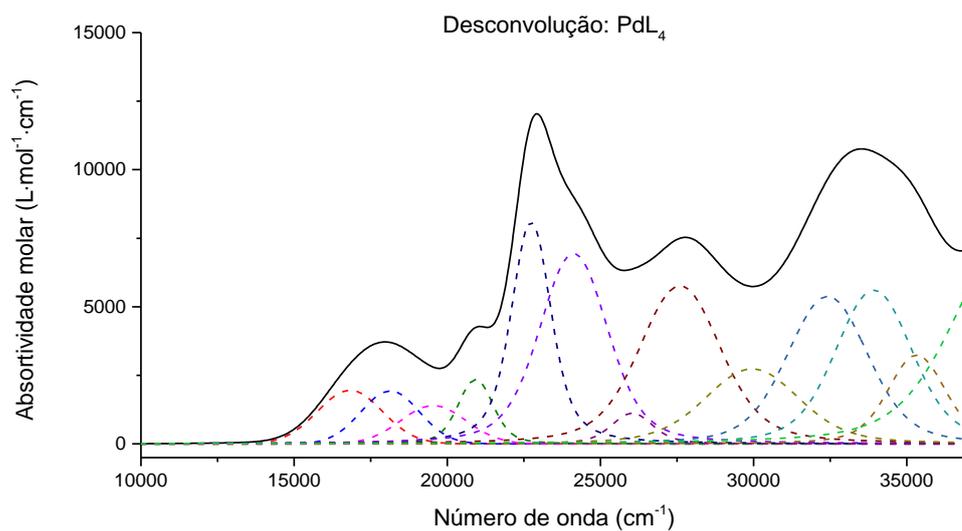


Figura Apêndice 71. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo PdL₄, em DMF, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(z) PdL₅

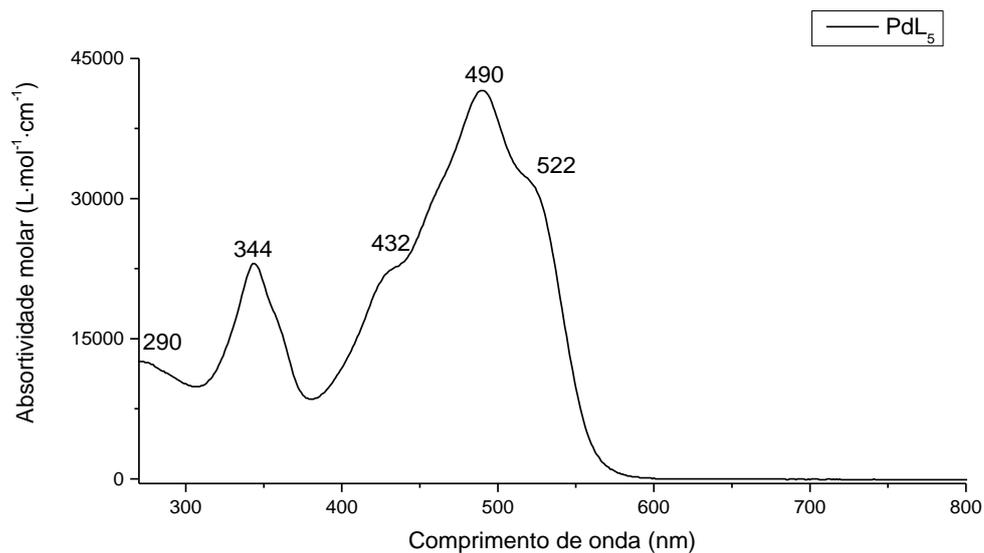


Figura Apêndice 72. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₅, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

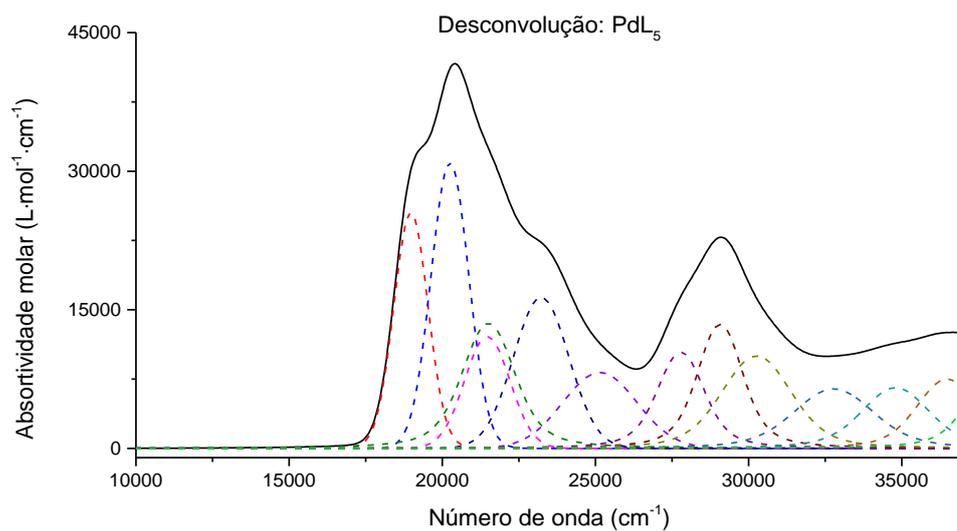


Figura Apêndice 73. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo PdL₅, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(aa) PdL₆

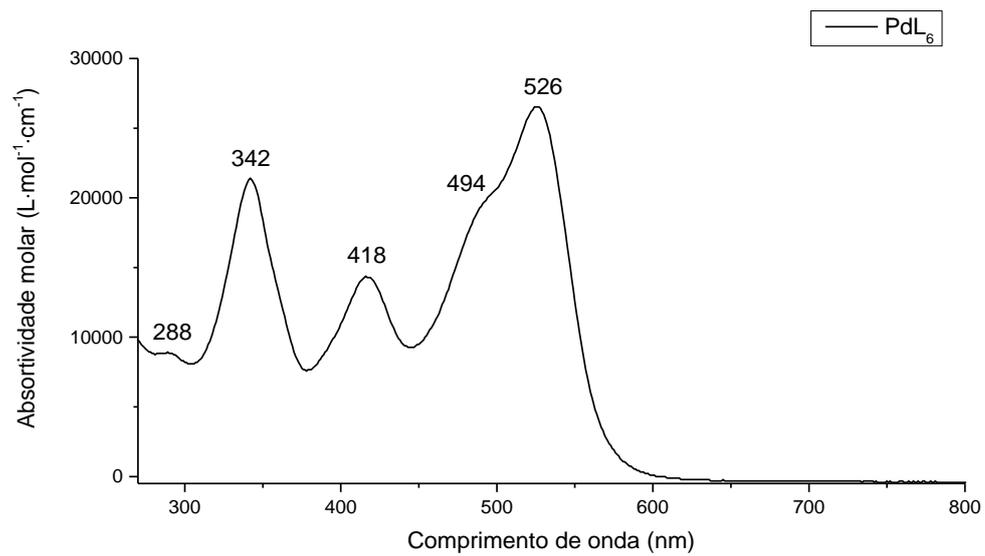


Figura Apêndice 74. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₆, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(bb) PdL₇

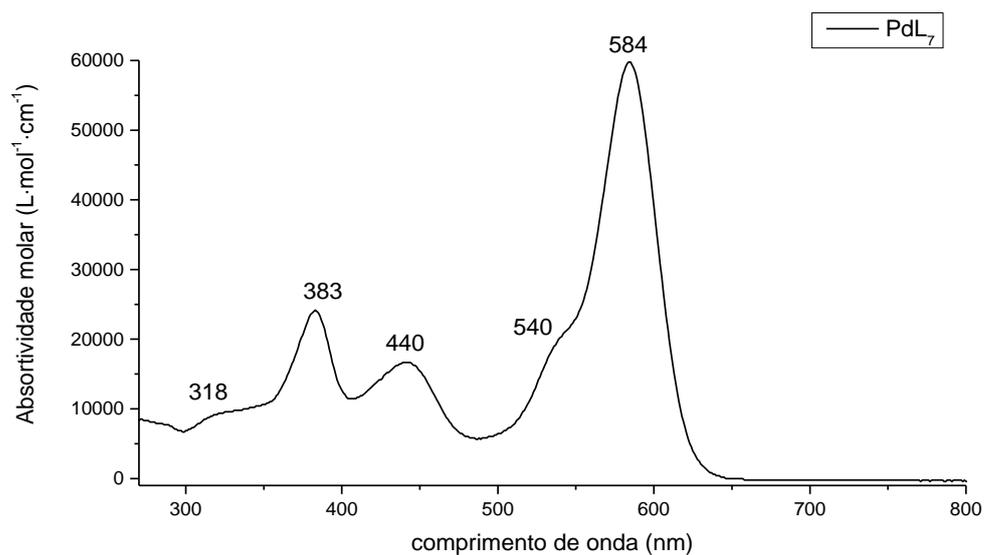


Figura Apêndice 75. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₇, em *N,N*-DMF, na região de 270 a 800 nm.

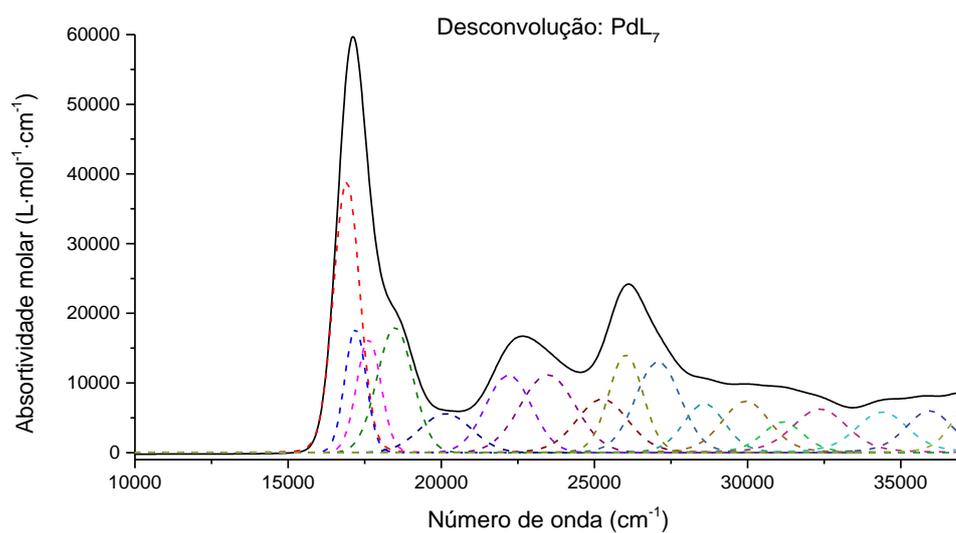


Figura Apêndice 76. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo PdL₇, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

(cc) PdL₈

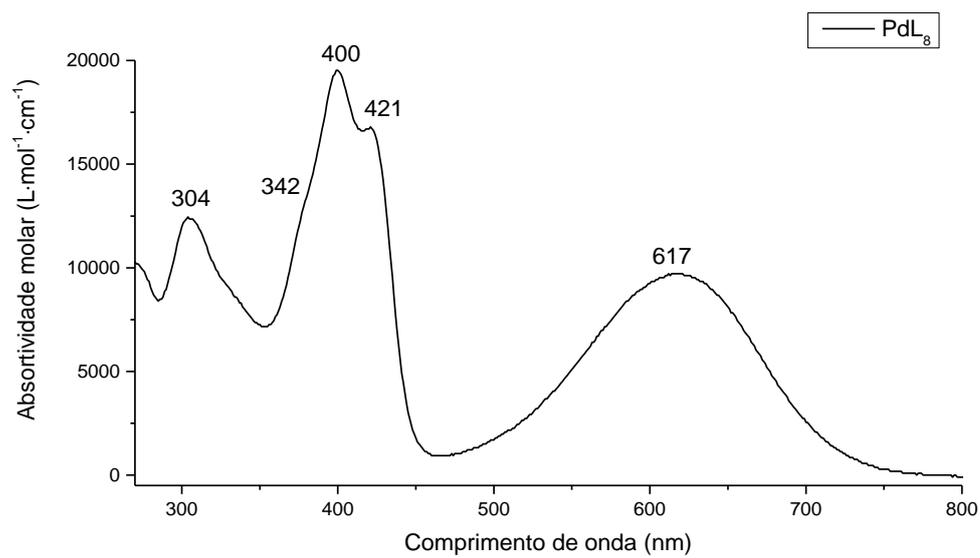


Figura Apêndice 77. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₈, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

(dd) PdL₉

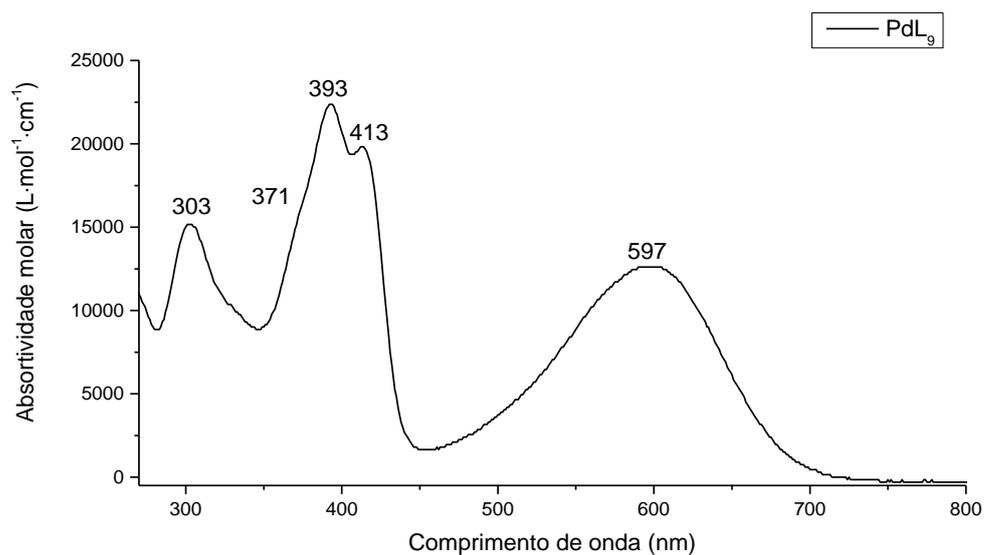


Figura Apêndice 78. Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo PdL₈, em DMSO, na região de 270 a 800 nm.

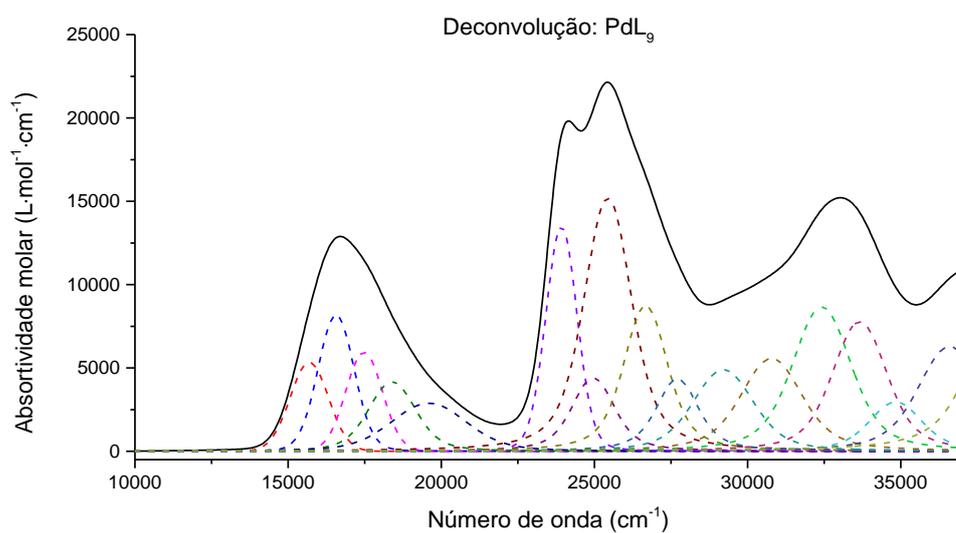


Figura Apêndice 79. Análise Gaussiana do espectro eletrônico do complexo PdL₉, em DMSO, na região dos 10000 a 37000 cm⁻¹

D. Espectros de acompanhamento dos testes catalíticos (UV-Vis) – Parte I

(a) Sem catalisador

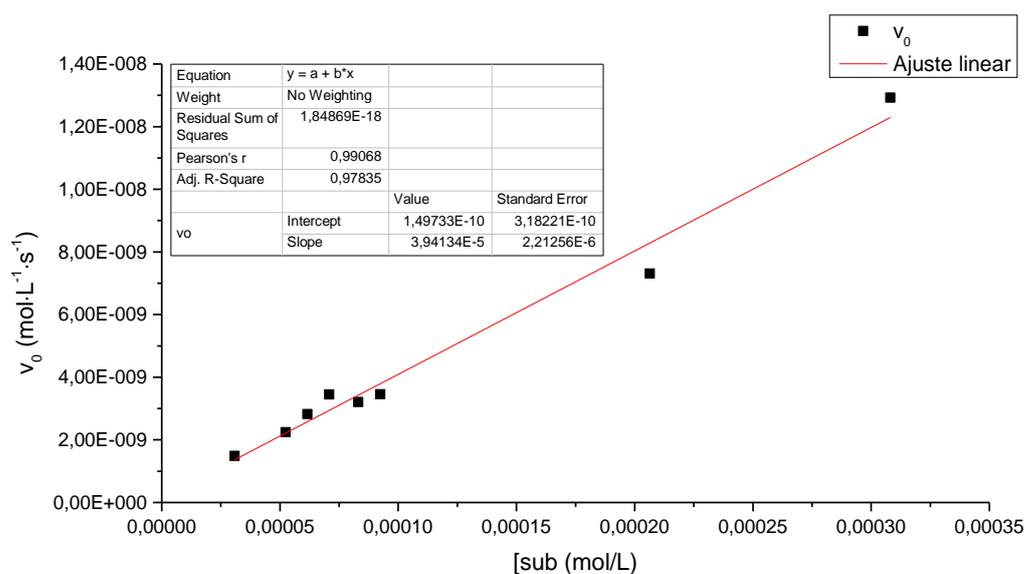


Figura Apêndice 80. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração e ajuste linear da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, 25,0±0,5 °C) na ausência de catalisador em metanol saturado com O₂.

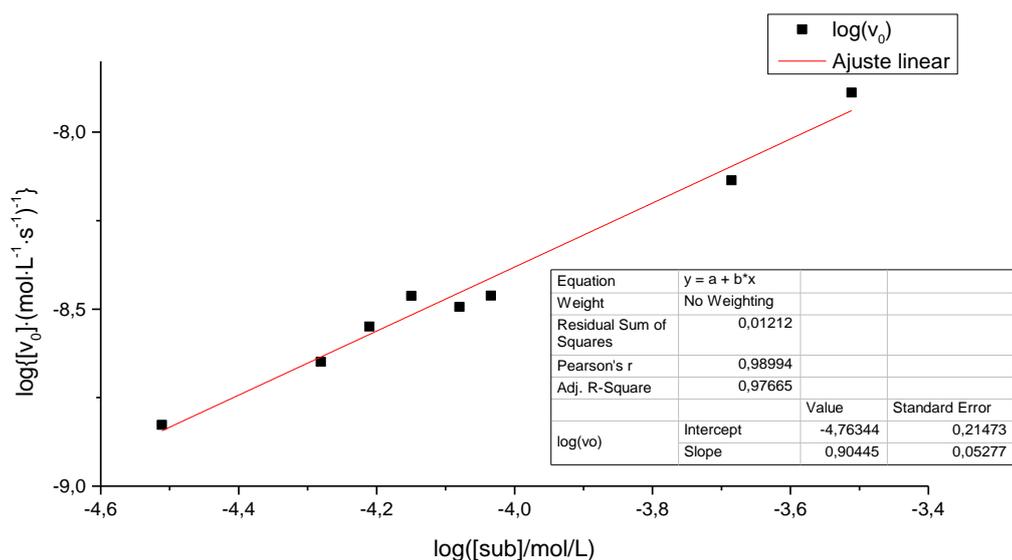


Figura Apêndice 81. Gráfico de log da velocidade inicial em função de log da concentração de substrato e ajuste linear da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, 25,0±0,5 °C) na ausência de catalisador em metanol saturado com O₂.

(b) CuL₁

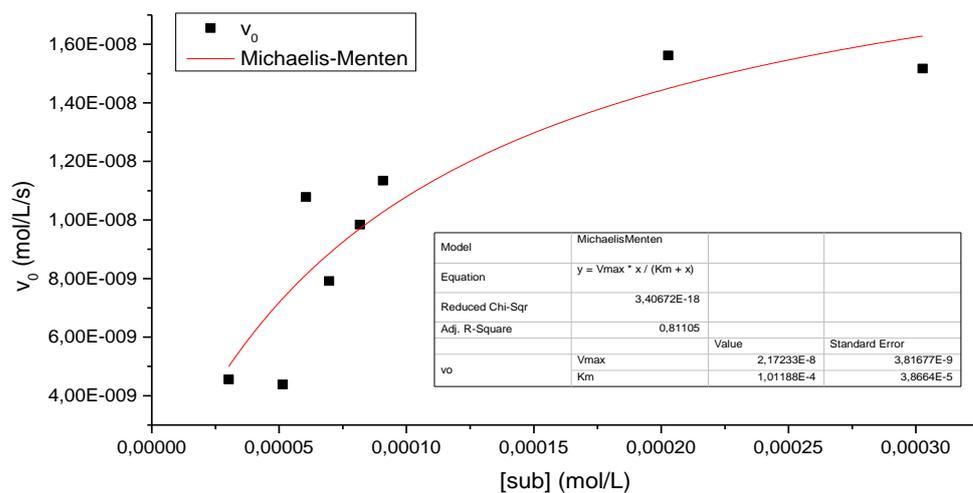


Figura Apêndice 82. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, 25,0±0,5 °C) catalisada por CuL₁ (c=3,03·10⁻⁶ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(c) CuL₂

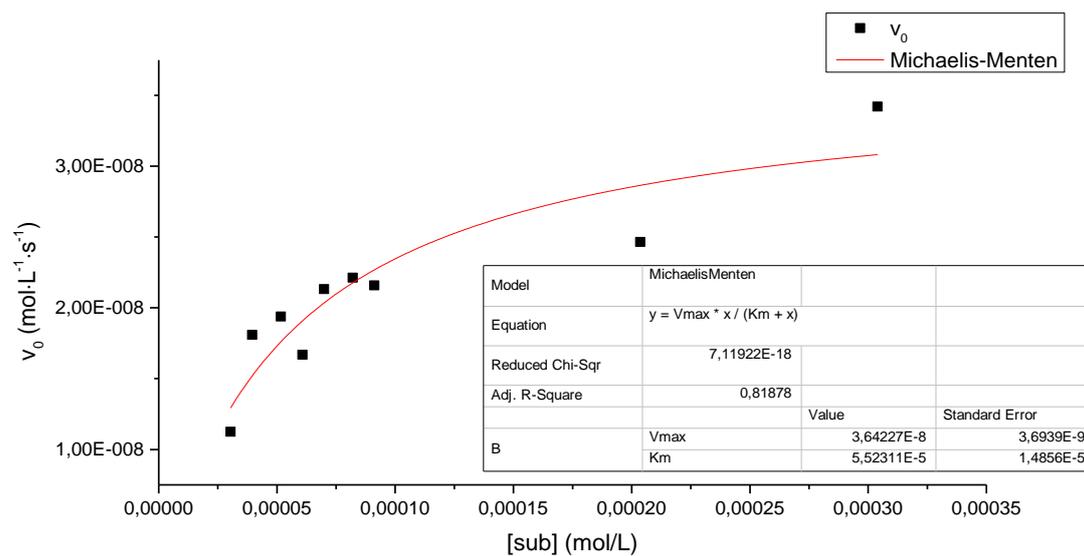


Figura Apêndice 83. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, 25,0±0,5 °C) catalisada por CuL₂ (c=3,03·10⁻⁶ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(d) CuL₆

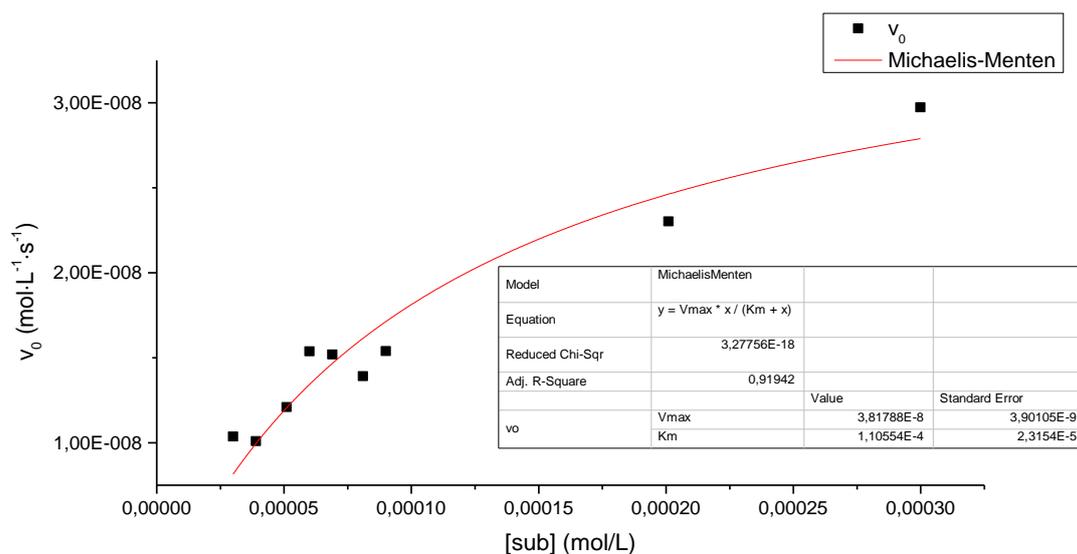


Figura Apêndice 84. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, $25,0 \pm 0,5$ °C) catalisada por CuL₆ ($c=3,03 \cdot 10^{-6}$ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(e) CuL₇

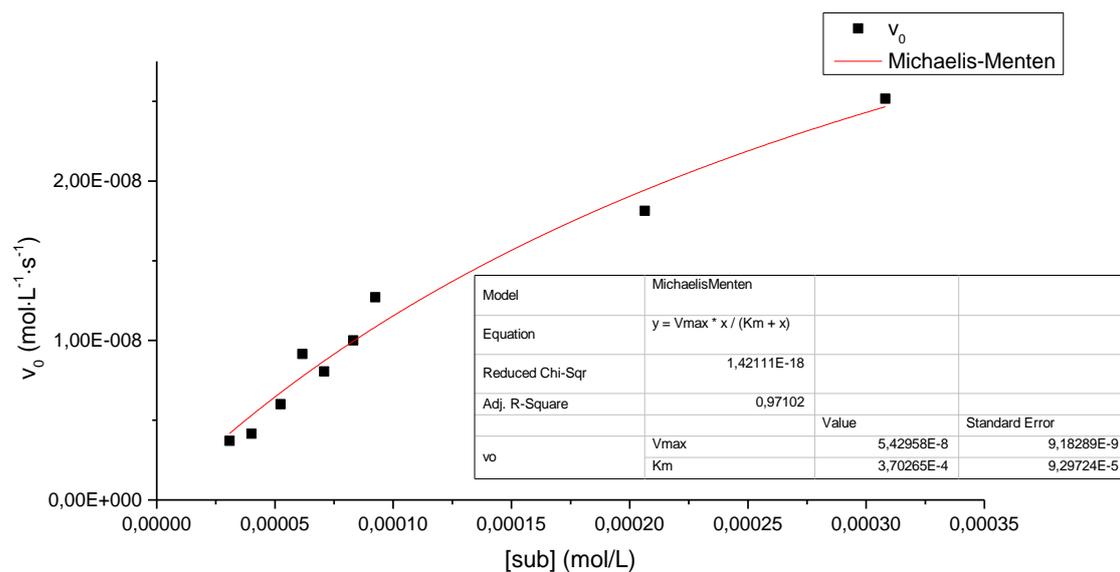


Figura Apêndice 85. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, $25,0 \pm 0,5$ °C) catalisada por CuL₇ ($c=3,03 \cdot 10^{-6}$ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(f) NiL₁

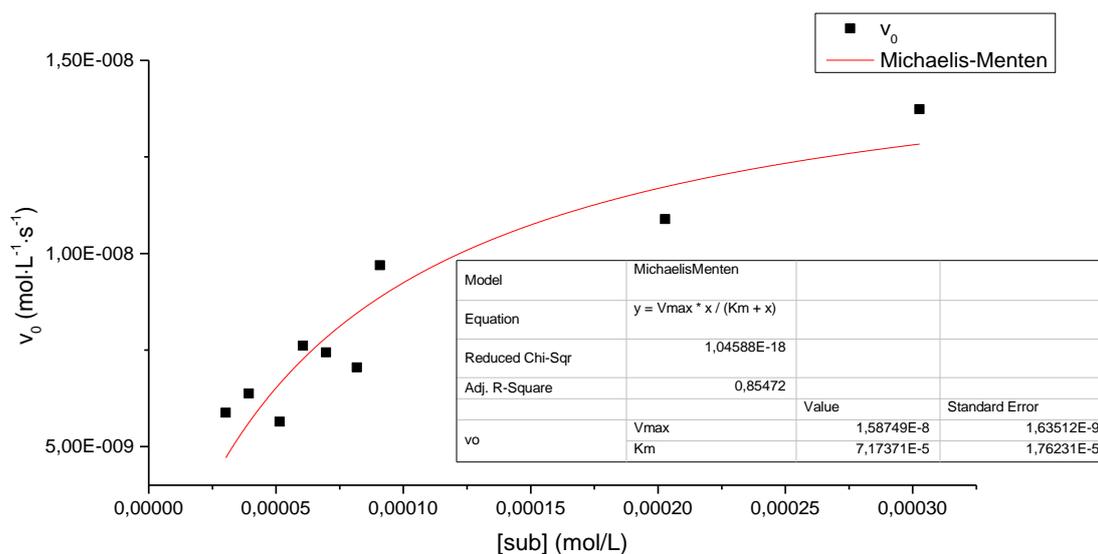


Figura Apêndice 86. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, $25,0 \pm 0,5$ °C) catalisada por NiL₁ ($c=3,03 \cdot 10^{-6}$ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(g) PdL₁

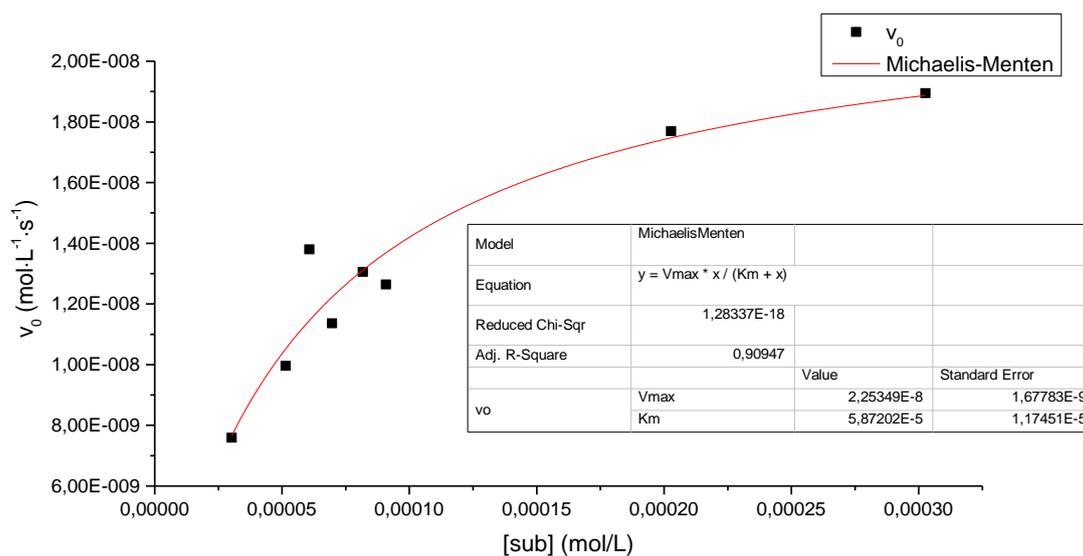


Figura Apêndice 87. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, MeOH, $25,0 \pm 0,5$ °C) catalisada por PdL₁ ($c=3,03 \cdot 10^{-6}$ μmol·L⁻¹) em metanol saturado com O₂.

(h) PdL₂

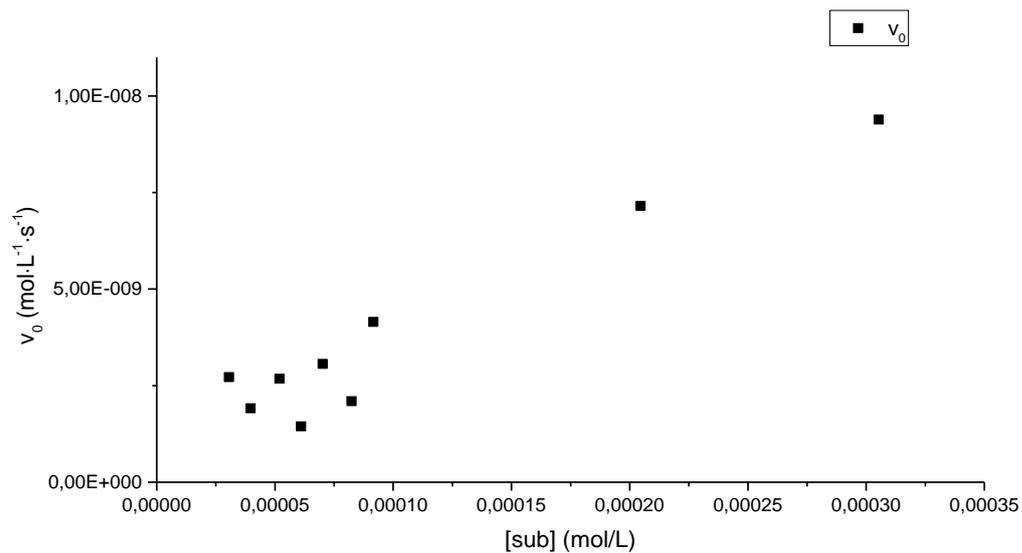


Figura Apêndice 88. Gráfico de velocidade inicial em função da concentração de substrato e ajuste pelo Modelo de Michaelis-Mentes da oxidação do 3,5-DTBC ($3\cdot 10^{-4}$ - $3\cdot 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MeOH, $25,0\pm 0,5$ °C) na presença de PdL₂ ($c=3,03\cdot 10^{-6}$ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em metanol saturado com O₂.

E. Ressonância Magnética Nuclear – Parte II

Tabela Apêndice 1. Sinais característicos dos precursores utilizados como diagnósticos no acompanhamento das reações

Composto	Núcleo	Sinal	Solvente	δ , ppm
2-(difenilfosfano)benzaldeído	^1H	HRC=O	Acetonitrila- d_3	10,32 (d)
			Benzeno- d_6	10,53 (d)
			CDCl_3	10,51 (d)
			DMSO- d_6	10,28 (d)
	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	Ar- PPh₂	Acetonitrila- d_3	-9,61 (s)
			Benzeno- d_6	-11,30 (s)
			CDCl_3	-11,64 (s)
			DMSO- d_6	-9,80 (s)
[RuClH(CO)(PPh ₃)]	^1H	H_{ligante}	Acetonitrila- d_3	-12,79 (t)
			Benzeno- d_6	-6,53 (m) -6,79 (m)
	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	Ru-PPh₃	Acetonitrila- d_3	45,01 (s)
			Benzeno- d_6	39,59 (s)
[RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃]	^1H	H_{ligante}	Acetonitrila- d_3	-6,85 (m) -8,85 (m)
			Benzeno- d_6	-6,47 (tdd) -8,30 (dtd)
	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	Ru- PPh₃	Benzeno- d_6	57,45 (d) 45,33 (m)
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	Ru- PPh₃	Acetonitrila- d_3	-5,90 (s) 38,40 (s) 40,71 (m) 44,13 (m)
			CDCl ₃	-5,61 (s) 17,01 (s) 29,37 (s) 40,13 (dd, J=25; 343 Hz) 48,03 (dd, J=37; 367 Hz)
			DMSO- d_6	-6,86 (s) 25,48 (s) 38,45 (s) 42,20 (s) 43,85 (s)
PPh ₃	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	PPh₃	Acetonitrila- d_3	-5,89 (s)
			DMSO- d_6	-6,77 (s)

(a) L₁₀

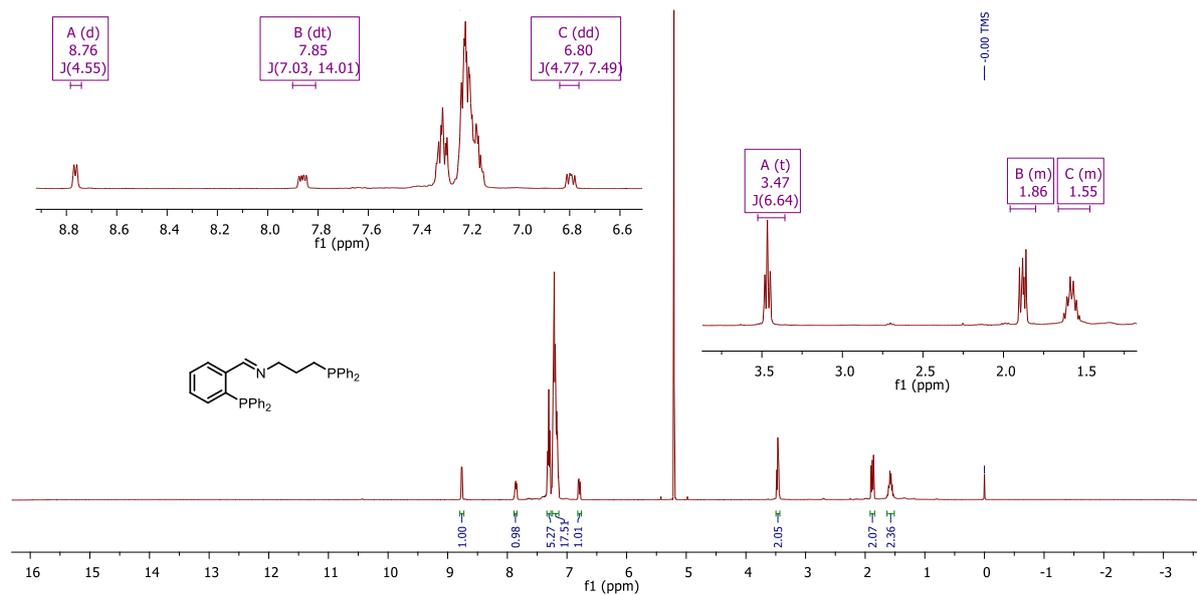


Figura Apêndice 89. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₀ com TMS como padrão interno.

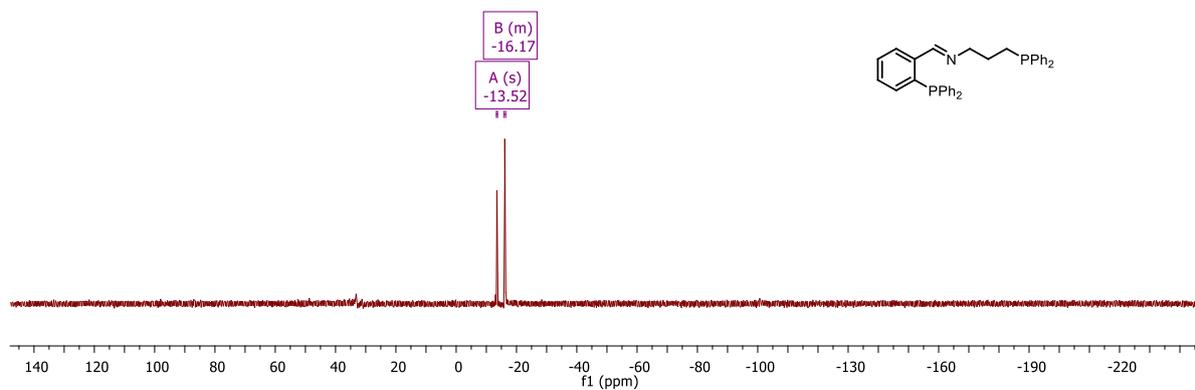


Figura Apêndice 90. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₀.

(b) L₁₁

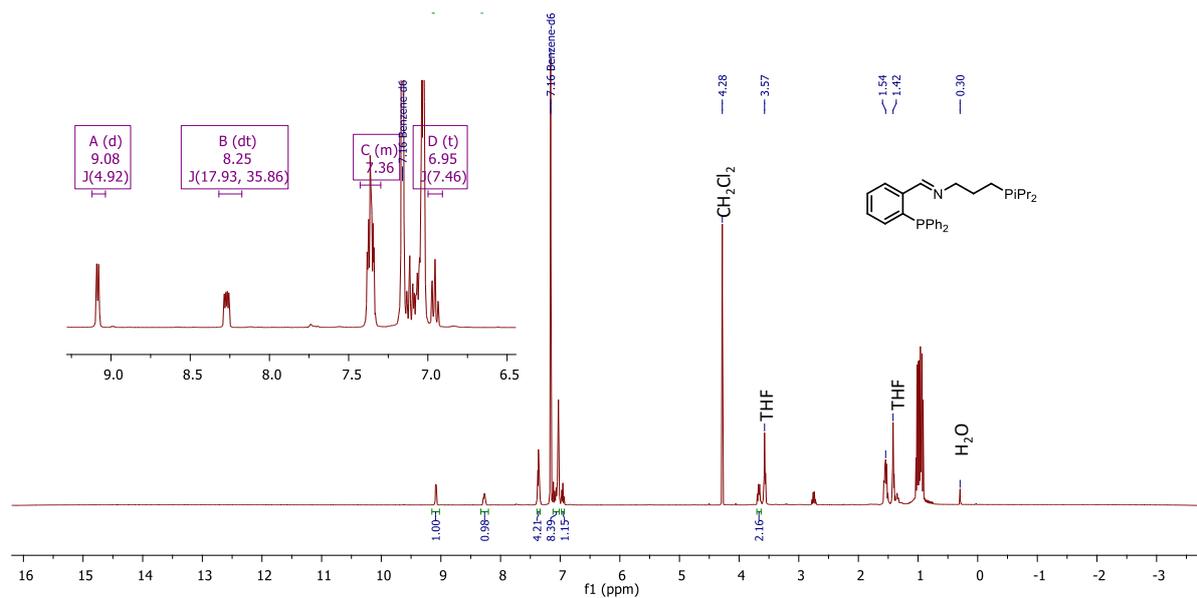


Figura Apêndice 91. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) do ligante L₁₁.

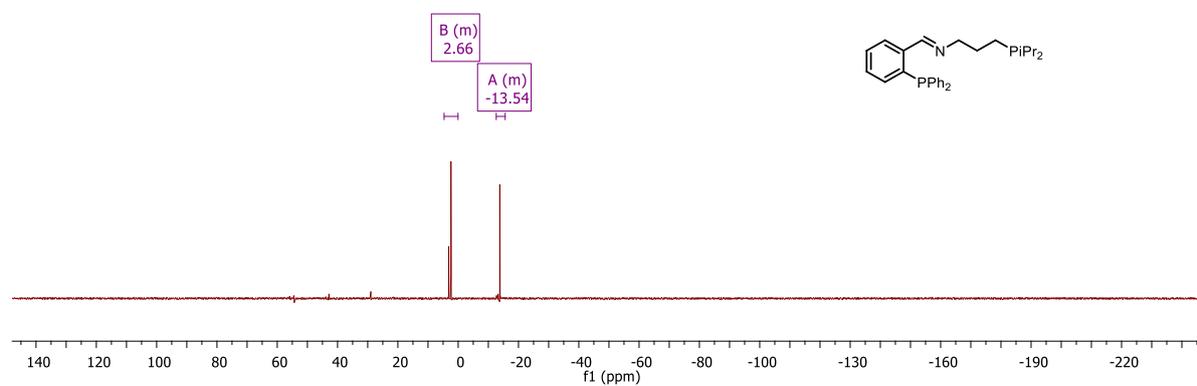


Figura Apêndice 92. Espectro de ³¹P-{¹H} RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₁.

(c) L₁₂

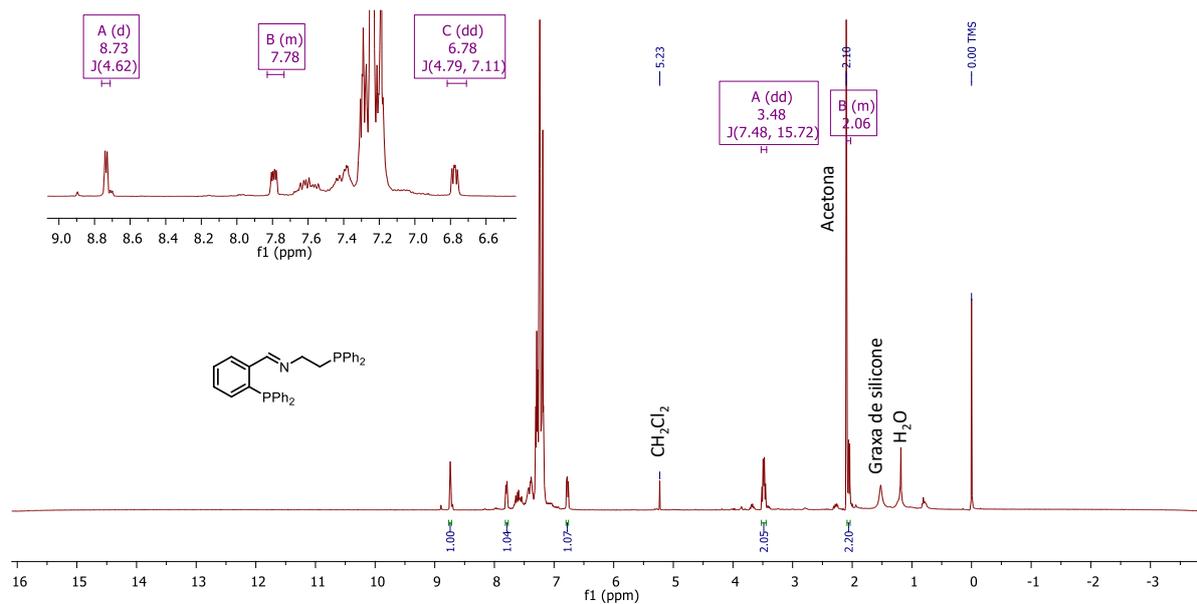


Figura Apêndice 93. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₂ com TMS como padrão interno.

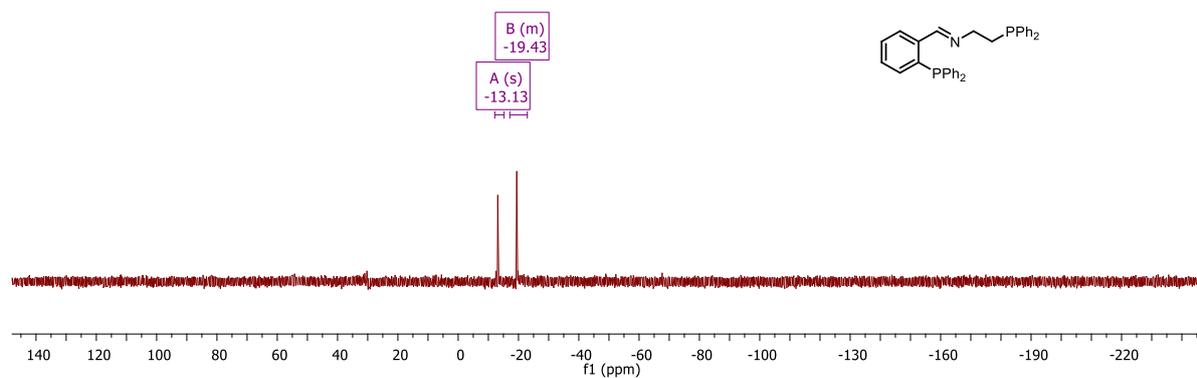


Figura Apêndice 94. Espectro de ³¹P-{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₂.

(d)L₁₃

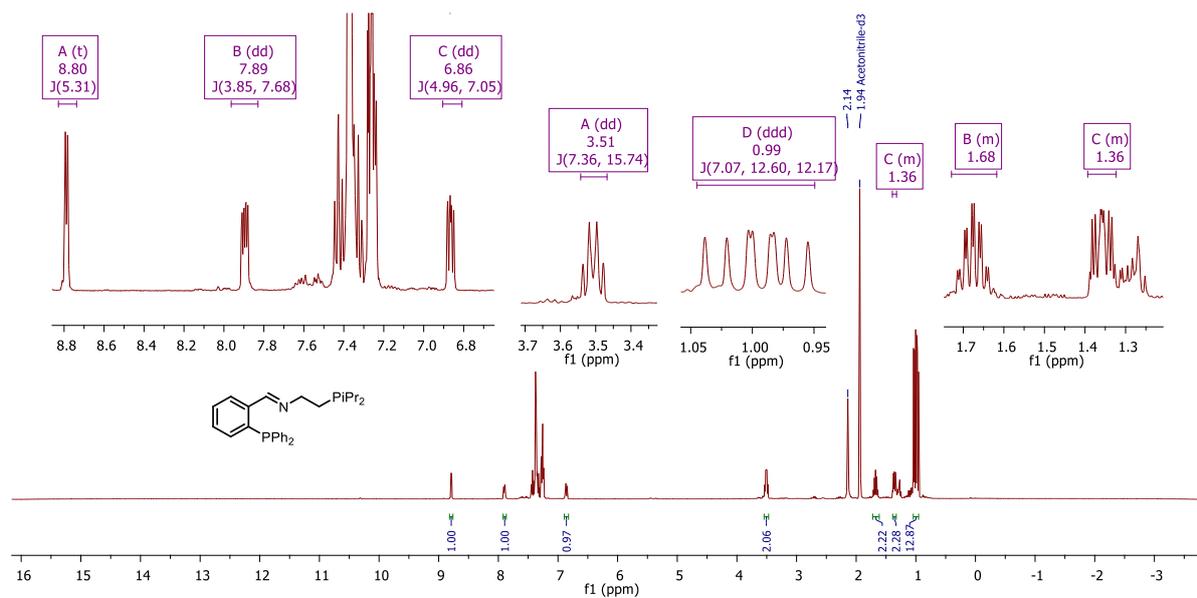


Figura Apêndice 95. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₃.

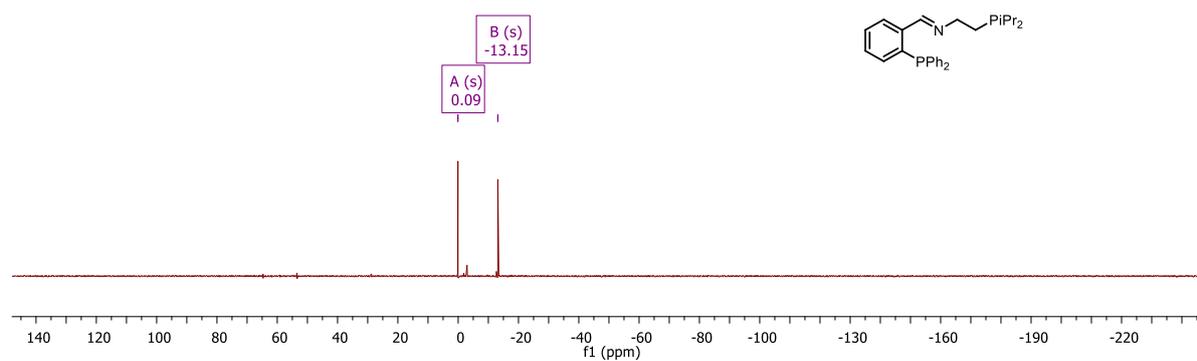


Figura Apêndice 96. Espectro de ³¹P-¹H} RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₃.

(e) L₁₄

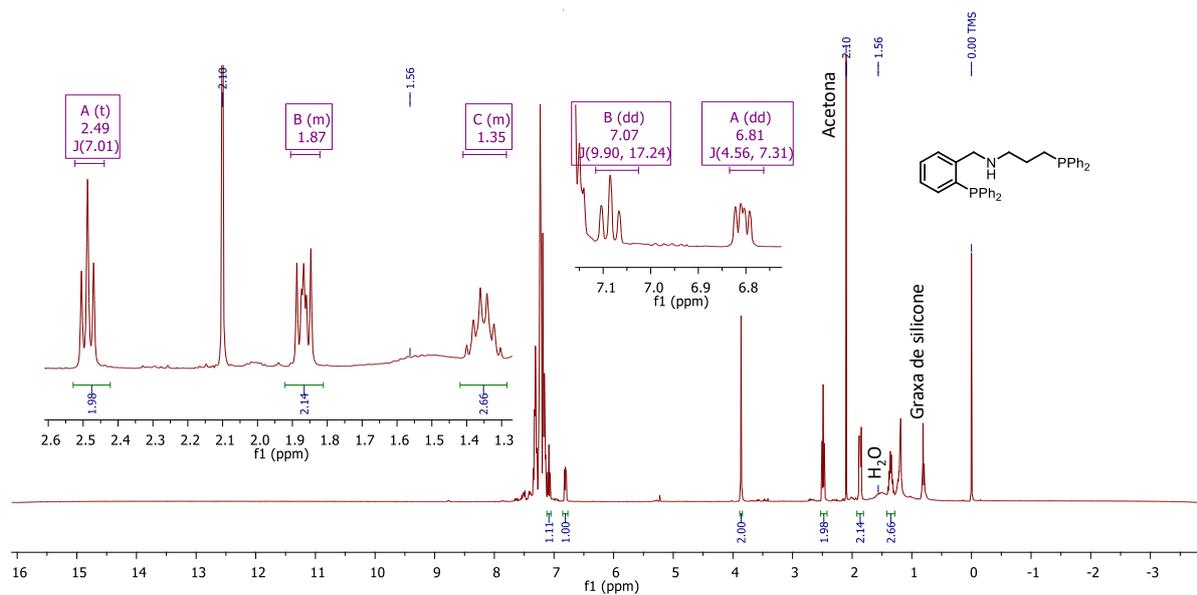


Figura Apêndice 97. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₄ com TMS como padrão interno.

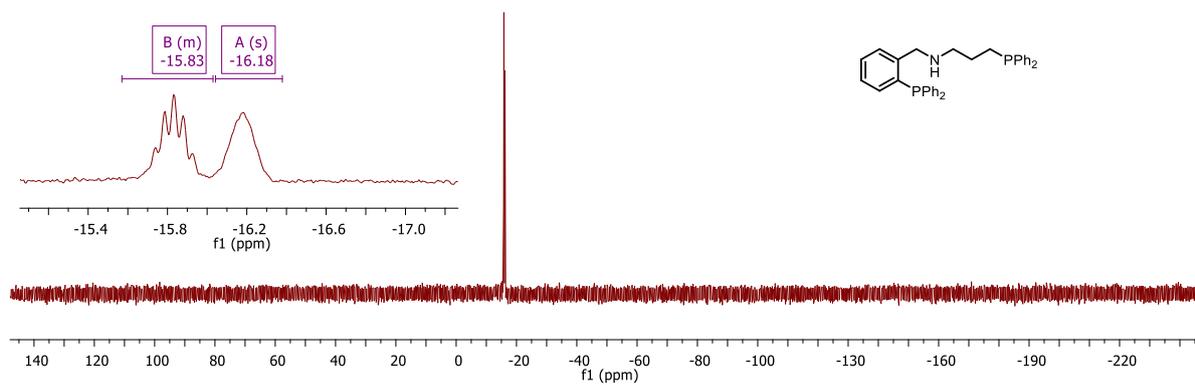


Figura Apêndice 98. Espectro de ³¹P RMN (162 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₄.

(f) L₁₅

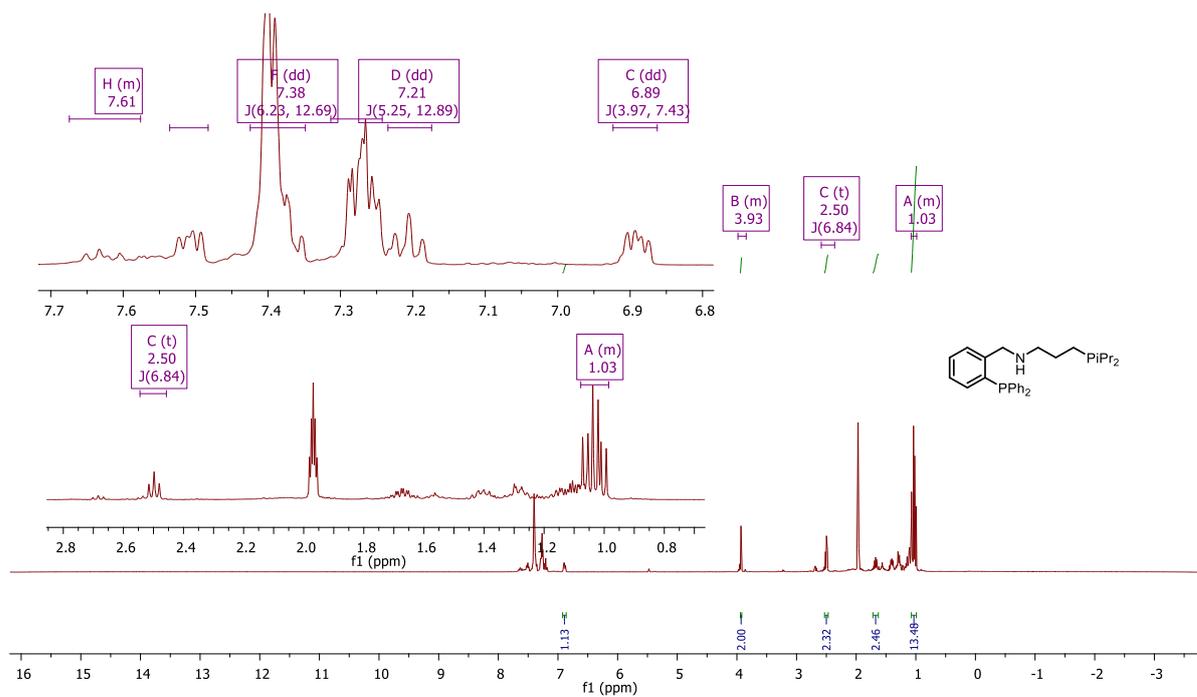


Figura Apêndice 99. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₅.

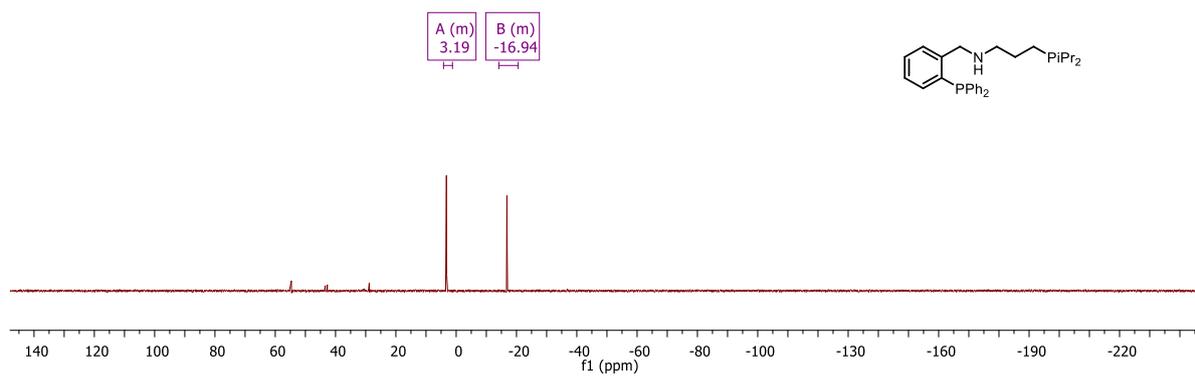


Figura Apêndice 100. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₅.

(g) L₁₆

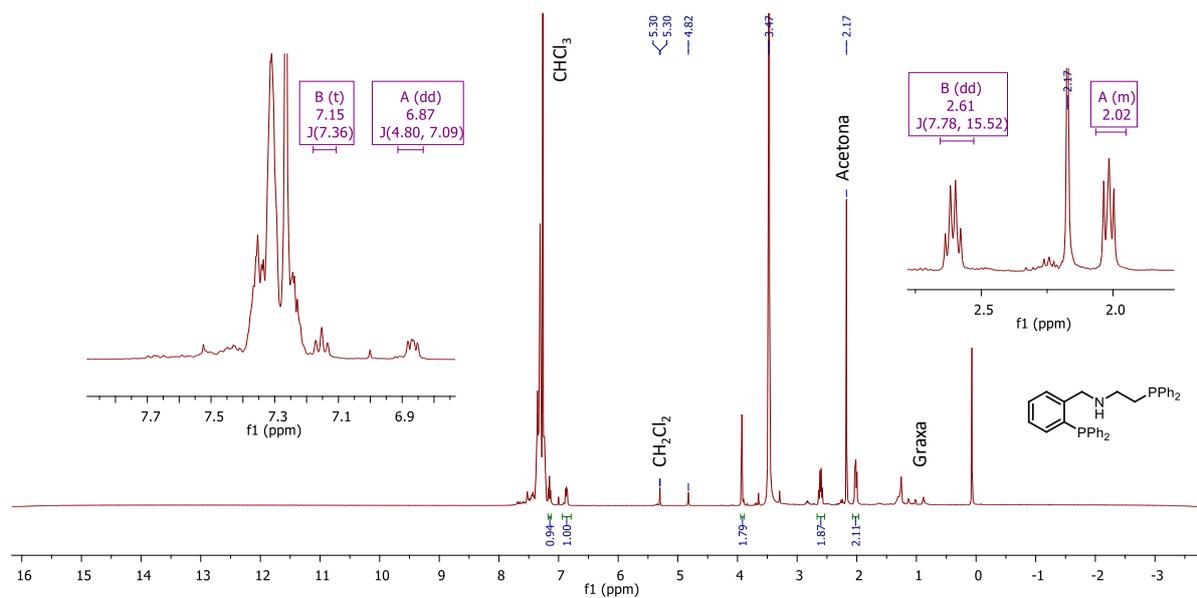


Figura Apêndice 101. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₆ com TMS como padrão interno.

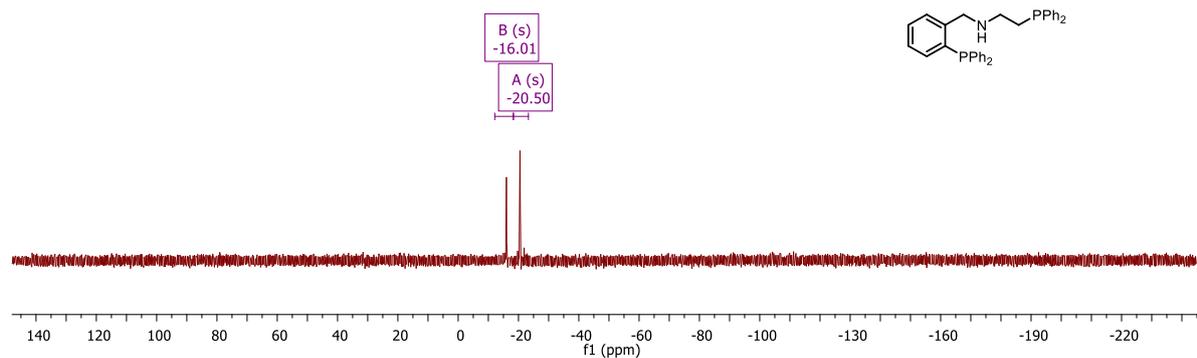


Figura Apêndice 102. Espectro de ³¹P-¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) do ligante L₁₆.

(h) L₁₇

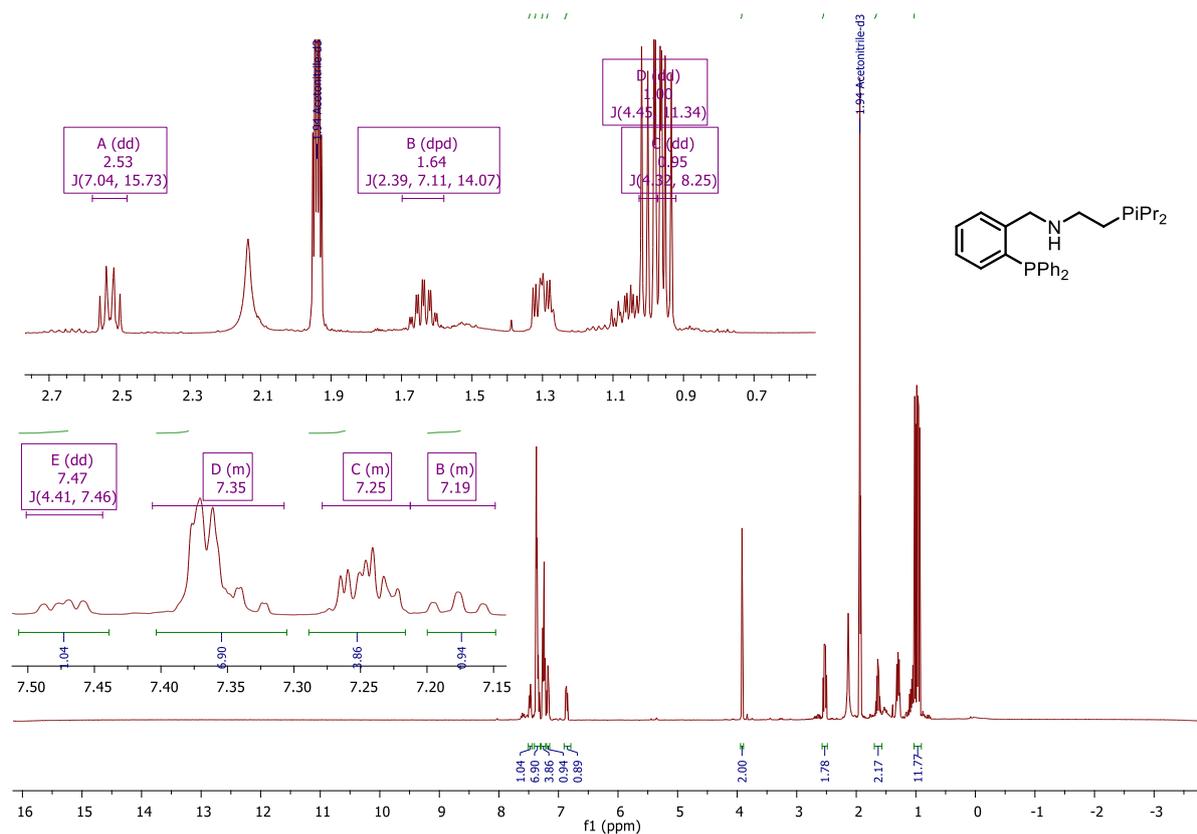


Figura Apêndice 103. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₇.

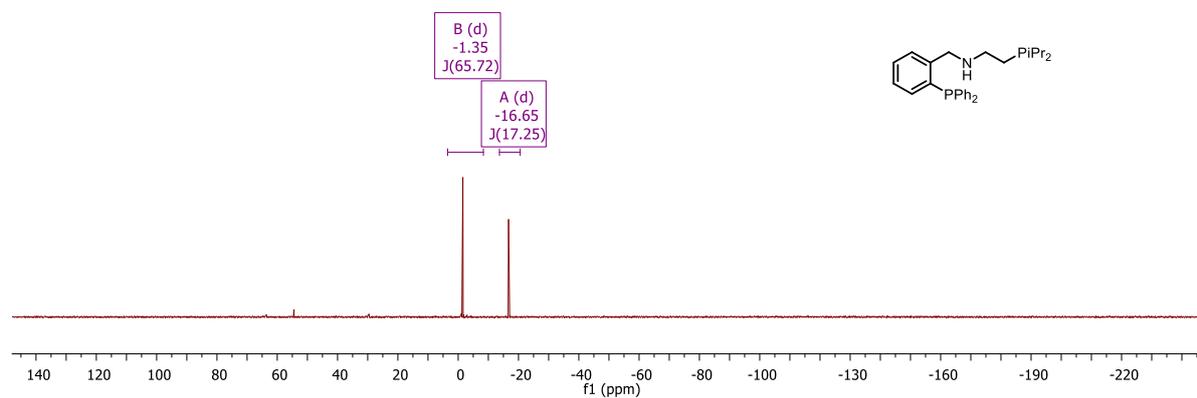


Figura Apêndice 104. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do ligante L₁₇.

(i) L₁₈

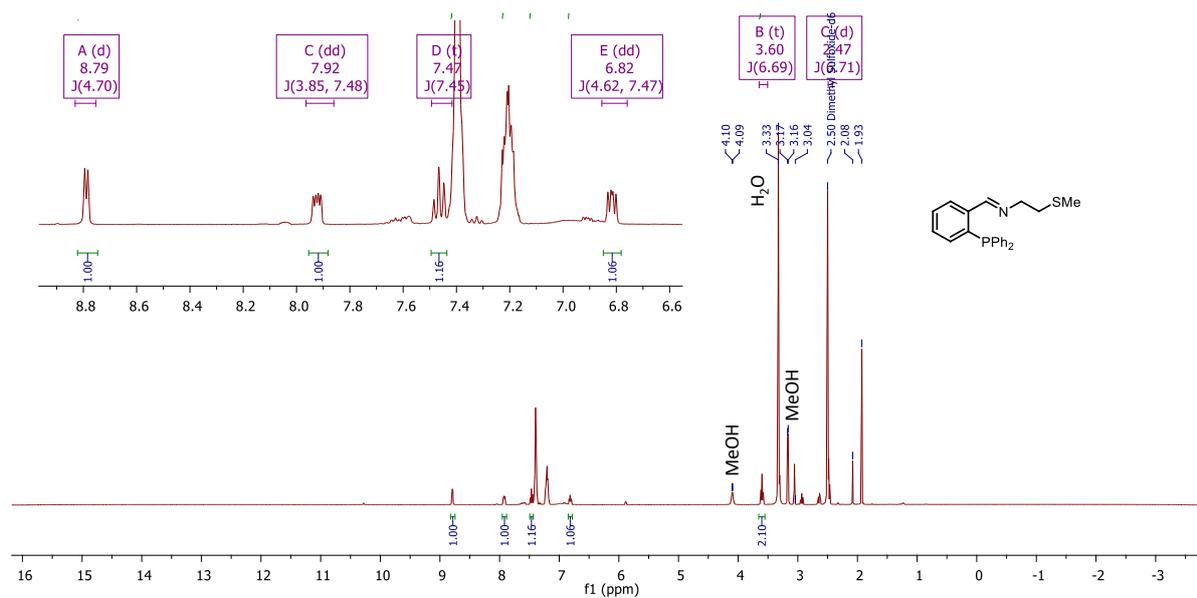


Figura Apêndice 105. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₁₈.

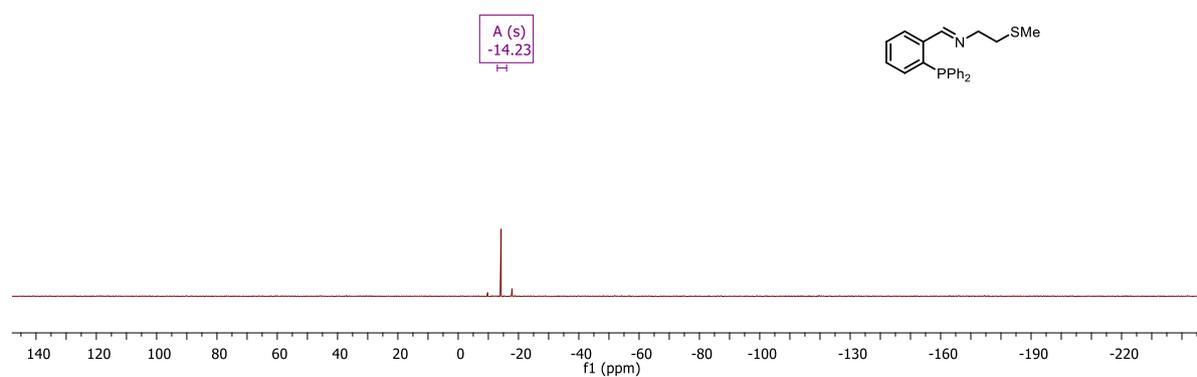


Figura Apêndice 106. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₁₈.

(j) L₁₉

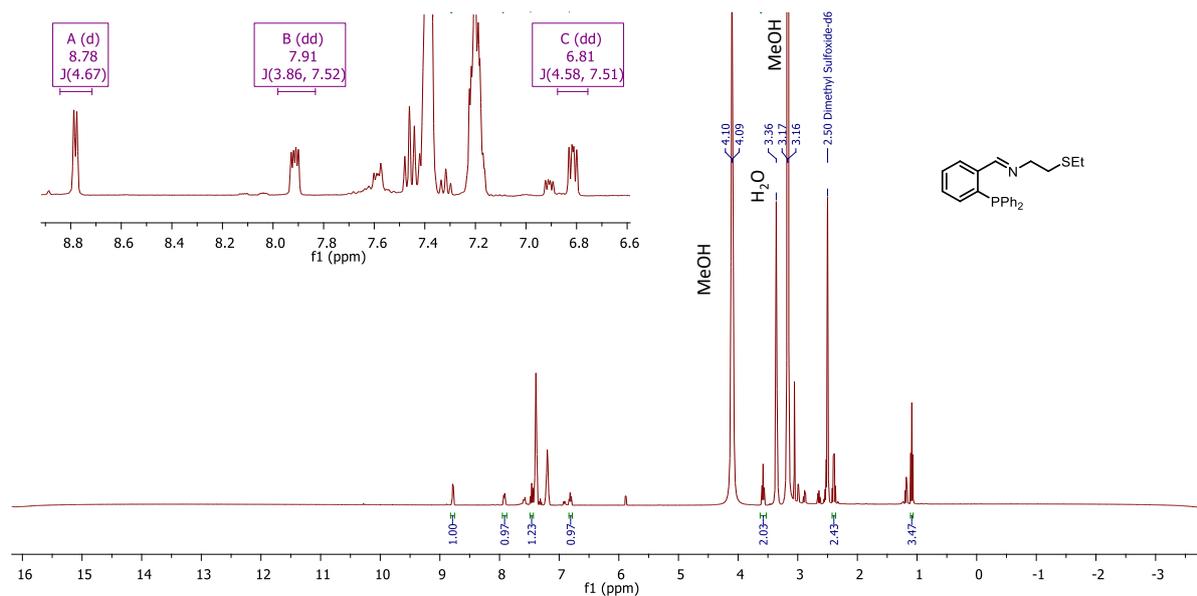


Figura Apêndice 107. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₁₉.

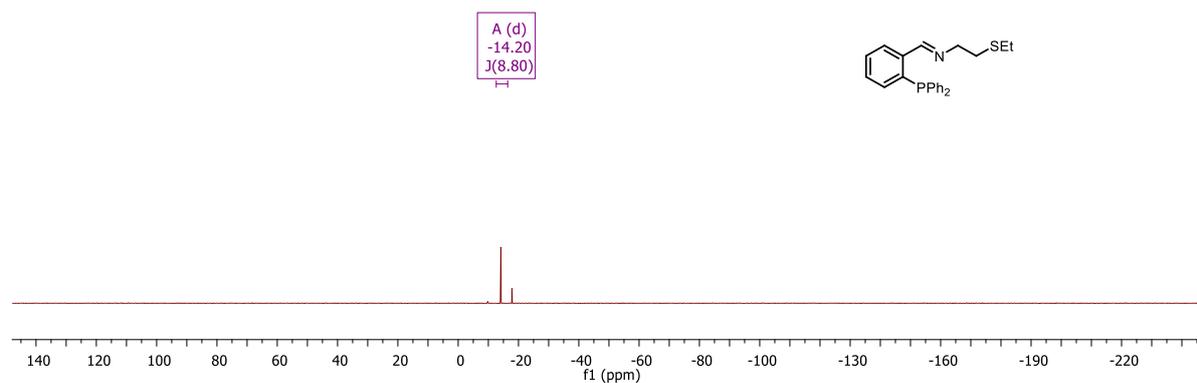


Figura Apêndice 108. Espectro de ³¹P-{¹H} RMN (162 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₁₉.

(k) L₂₀

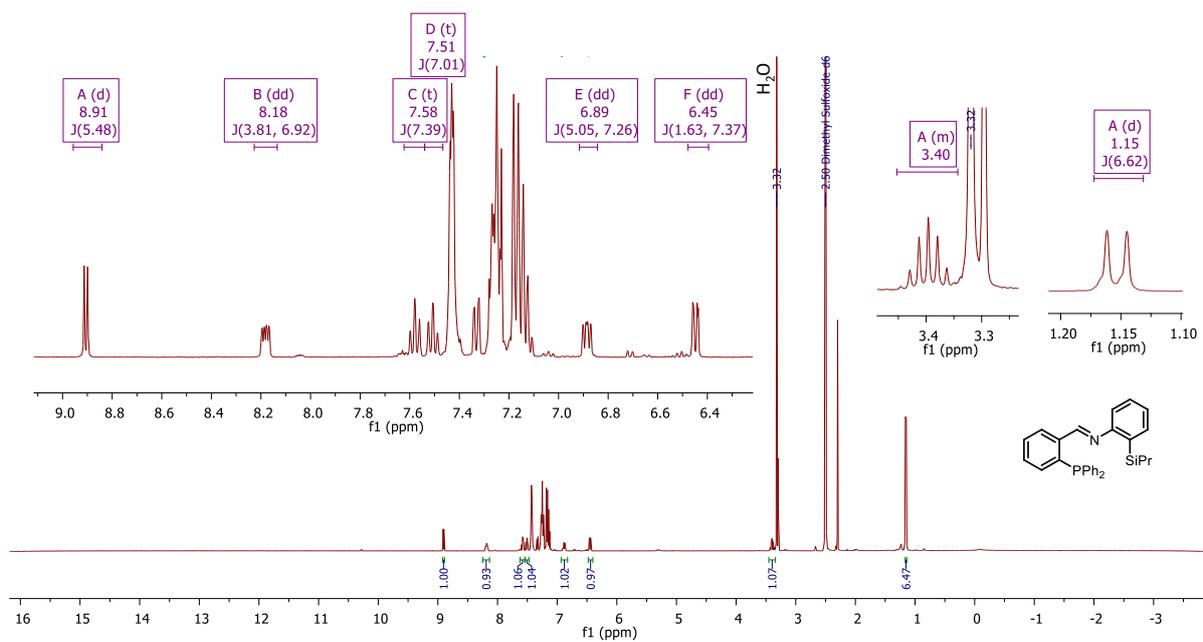


Figura Apêndice 109. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₂₀.

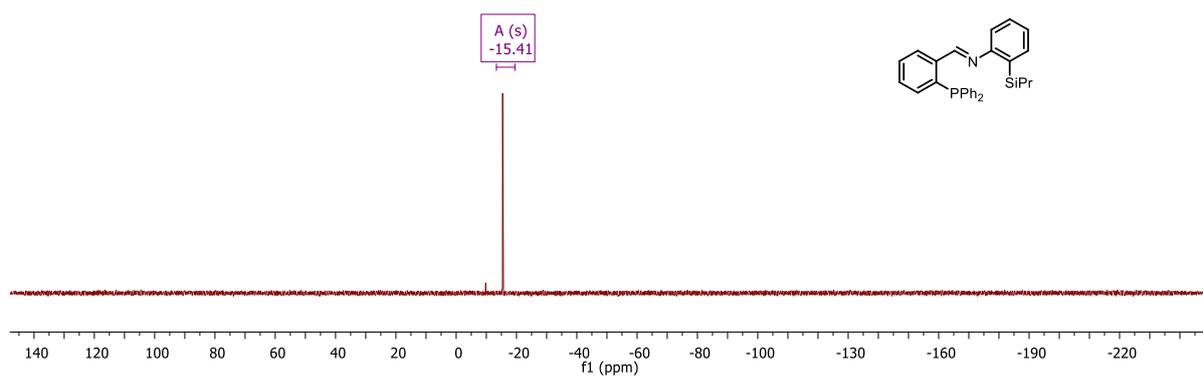


Figura Apêndice 110. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, DMSO-*d*₆) do ligante L₂₀.

(I) [RuClHL₁₂]

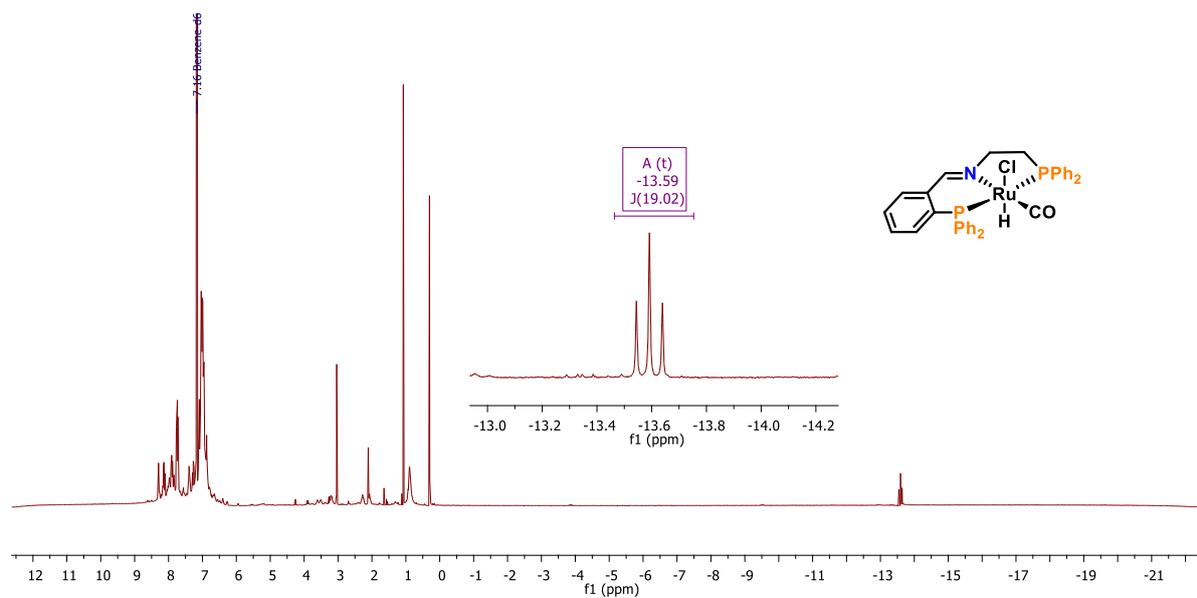


Figura Apêndice 111. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) do complexo [RuClHL₁₂].

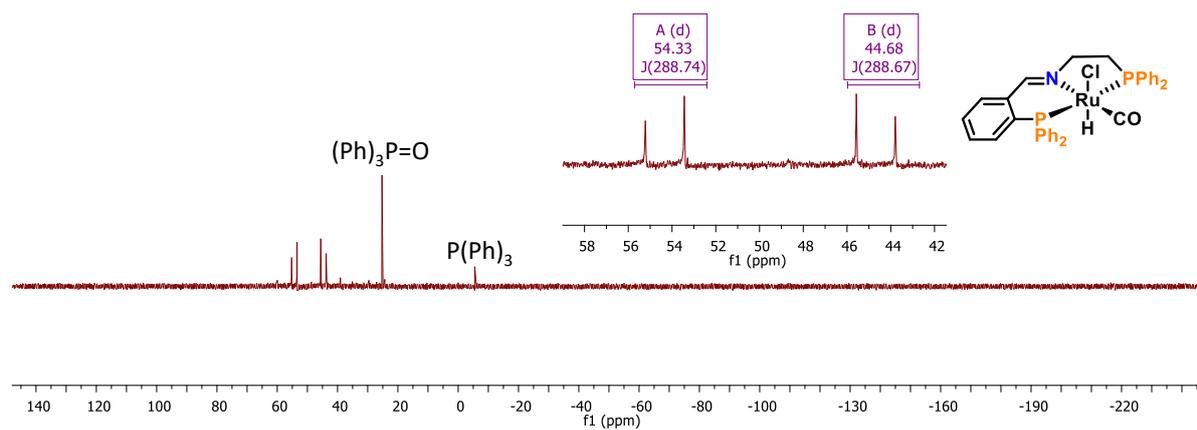


Figura Apêndice 112. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, C₆D₆) do complexo [RuClHL₁₂].

(m) [RuClHL₁₃]

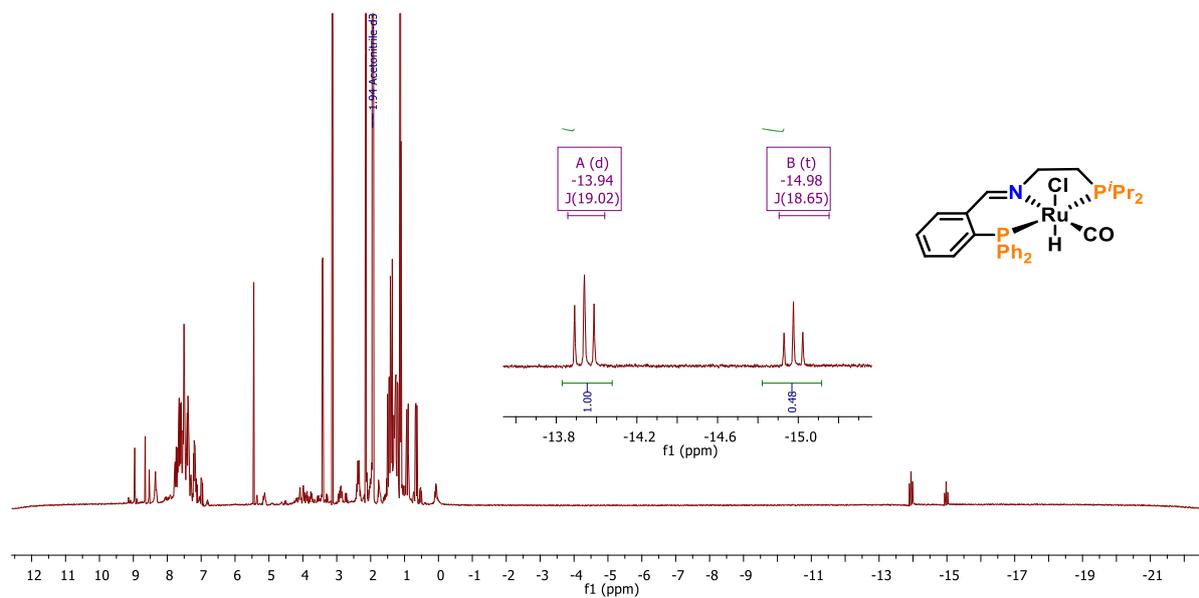


Figura Apêndice 113. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuClHL₁₃].

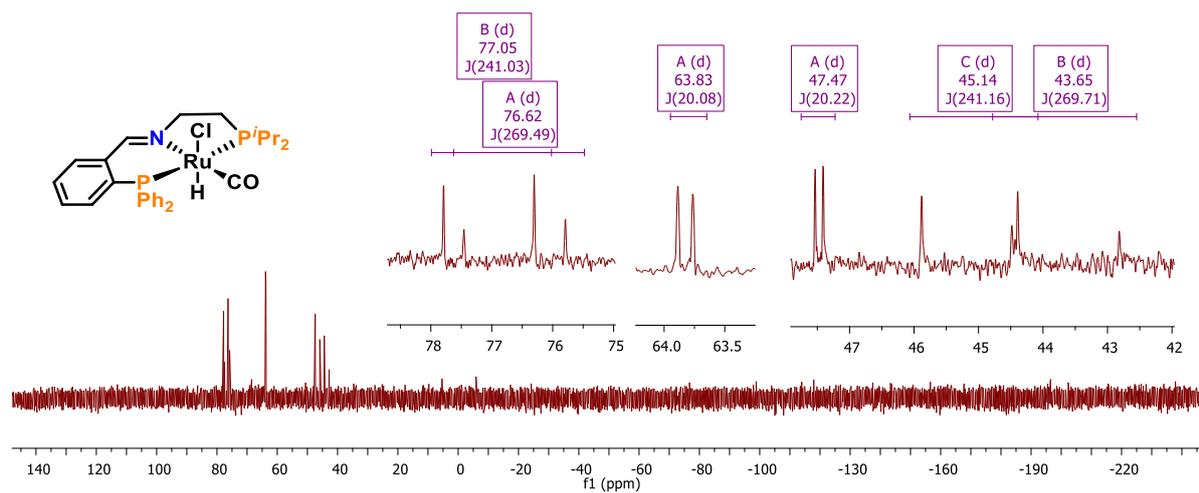


Figura Apêndice 114. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuClHL₁₃].

(n) [RuH₂L₁₃]

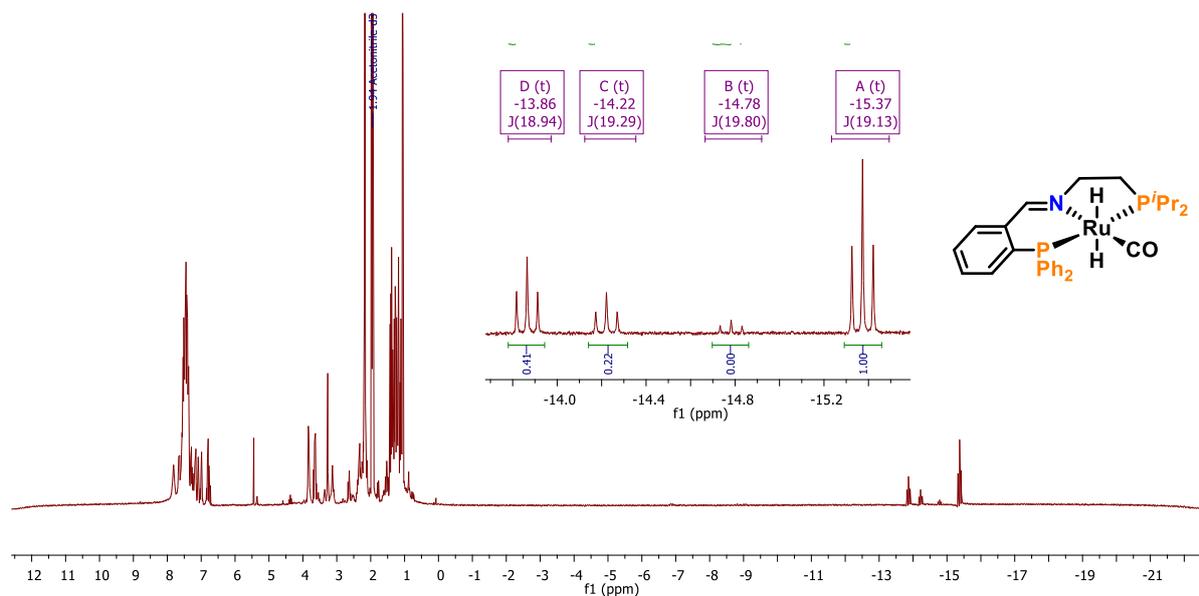


Figura Apêndice 115. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuH₂L₁₃].

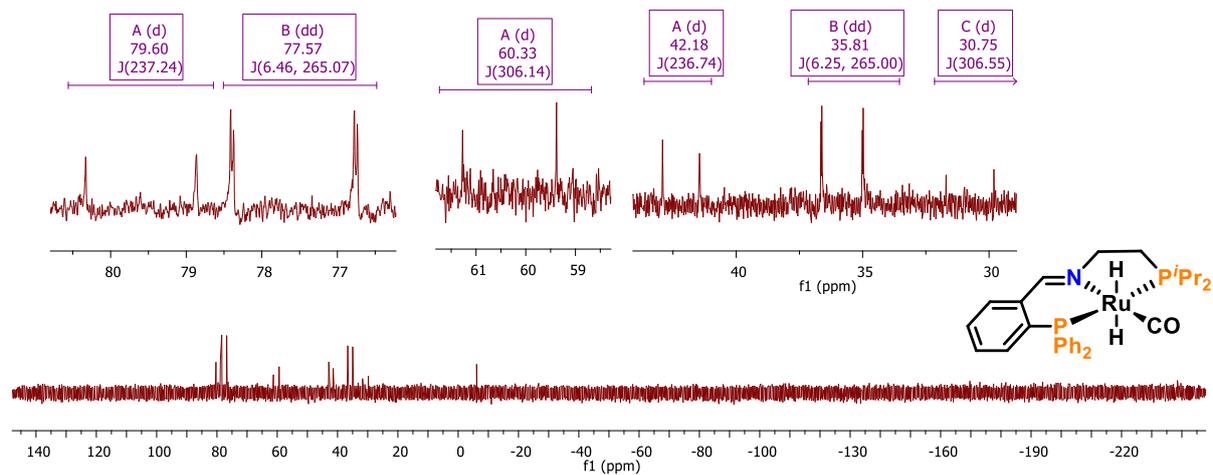


Figura Apêndice 116. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuH₂L₁₃].

(o) [RuClHL₁₅]

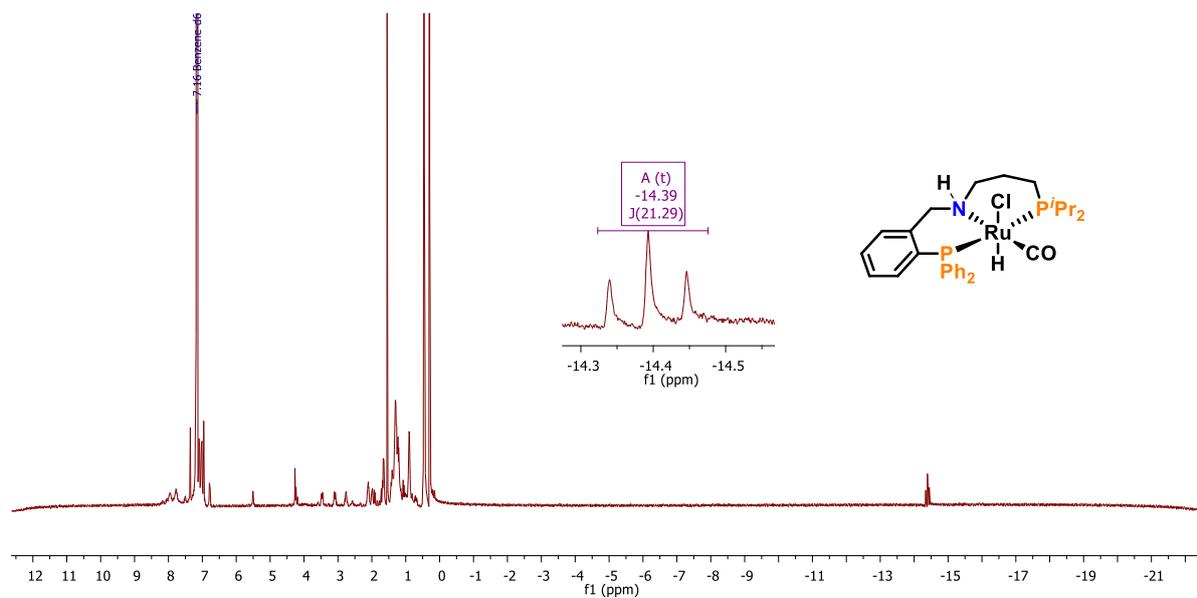


Figura Apêndice 117. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) do complexo [RuClHL₁₅].

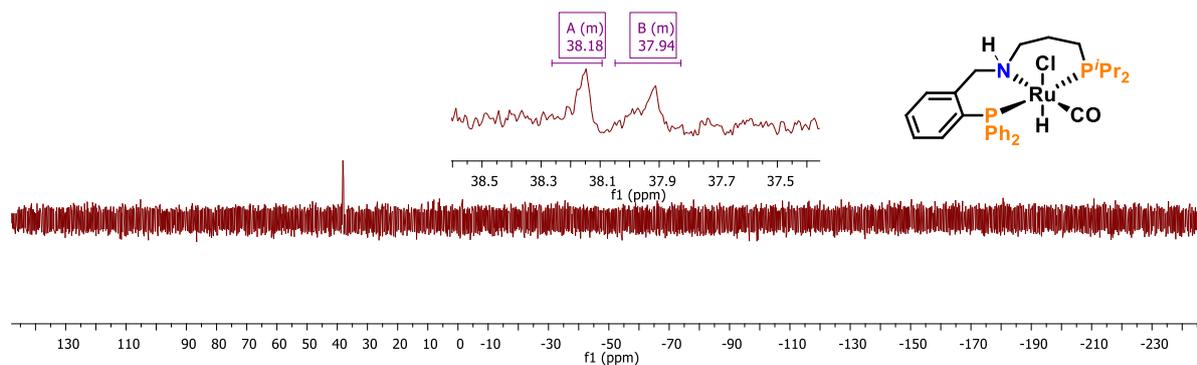


Figura Apêndice 118. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, C₆D₆) do complexo [RuClHL₁₅].

(p) [RuH₂L₁₅]

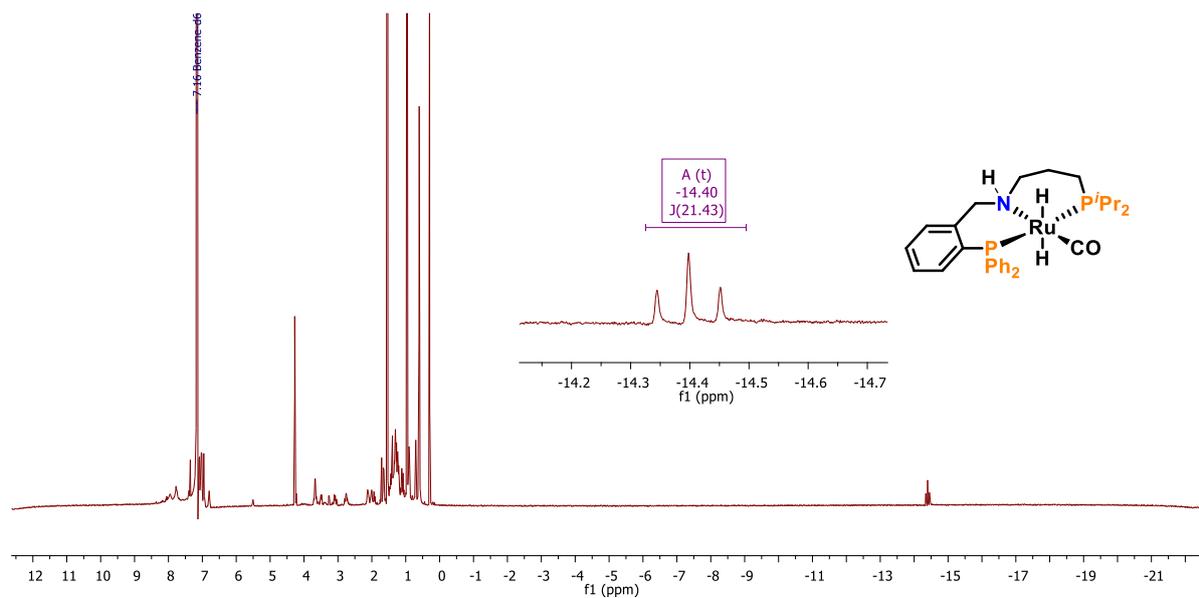


Figura Apêndice 119. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) do complexo [RuH₂L₁₅].

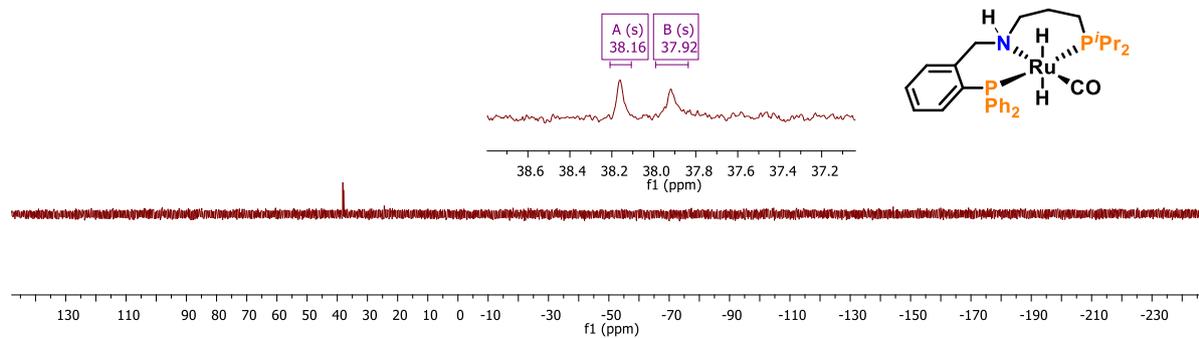


Figura Apêndice 120. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, C₆D₆) do complexo [RuH₂L₁₅].

(q) [RuClHL₁₆].

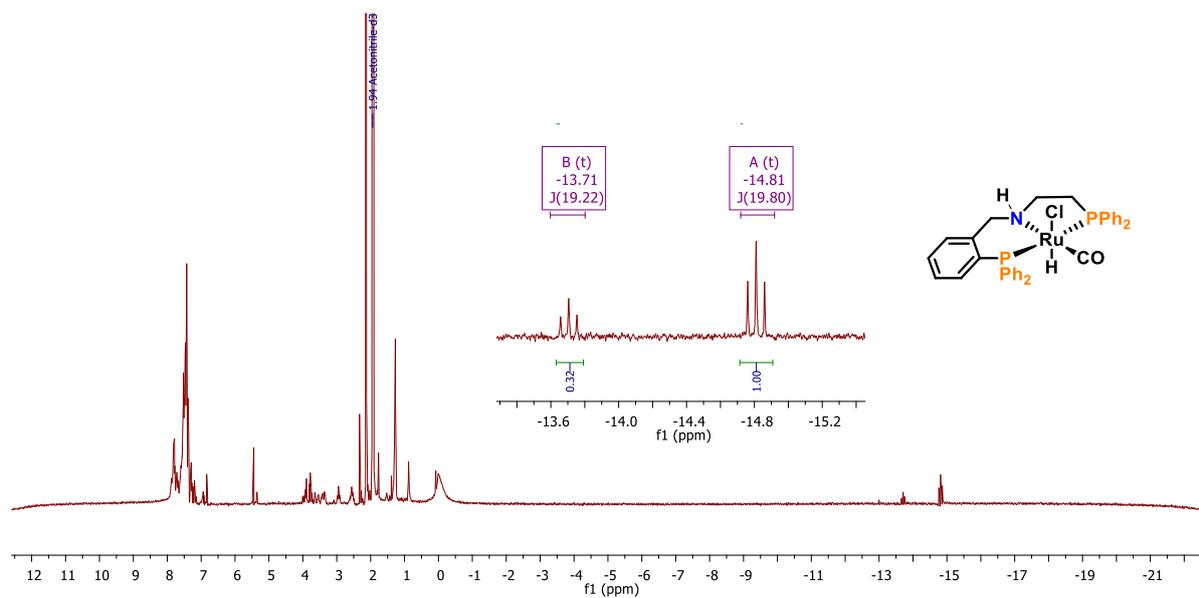


Figura Apêndice 121. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuClHL₁₆].

(r) [RuClHL₁₇]

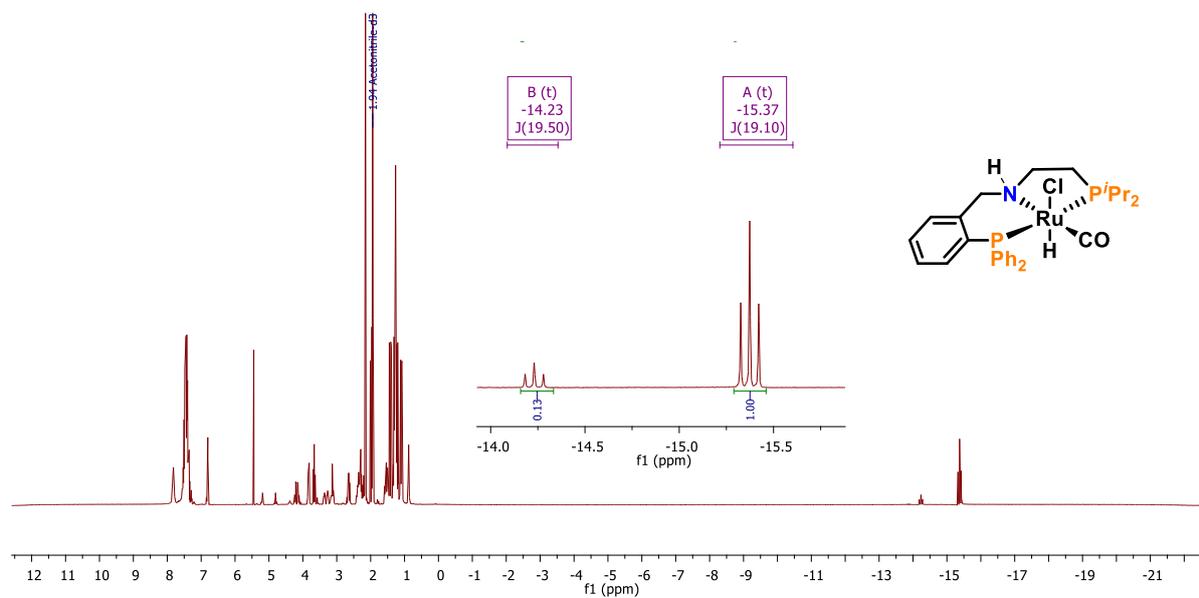


Figura Apêndice 122. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuClHL₁₇].

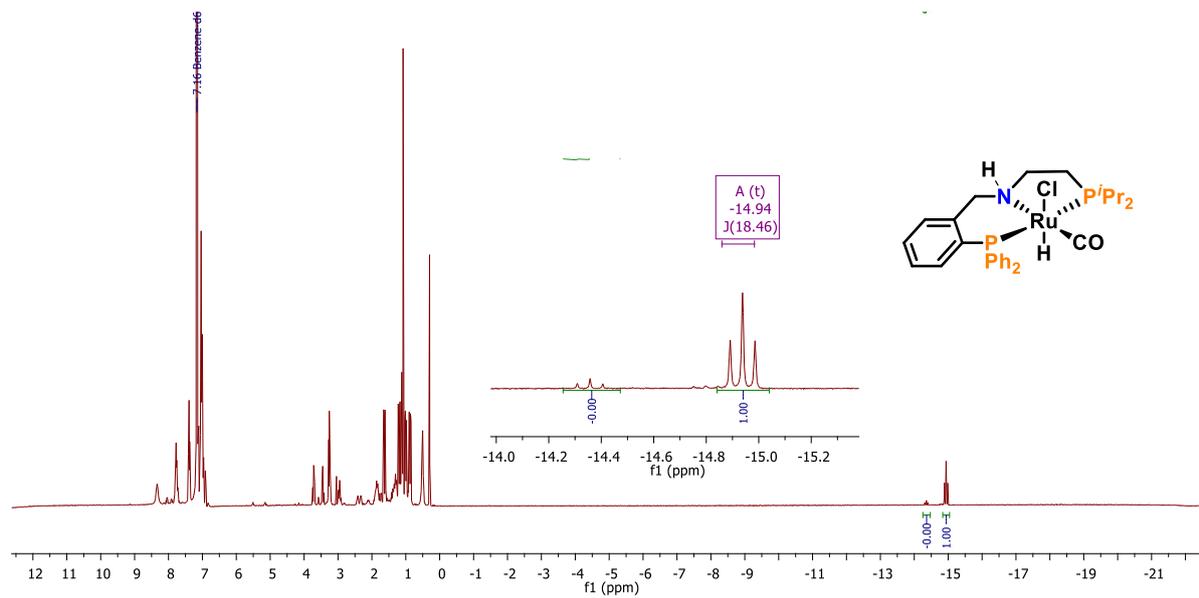


Figura Apêndice 123. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) do complexo [RuClHL₁₇].

(s) [RuH₂L₁₇]

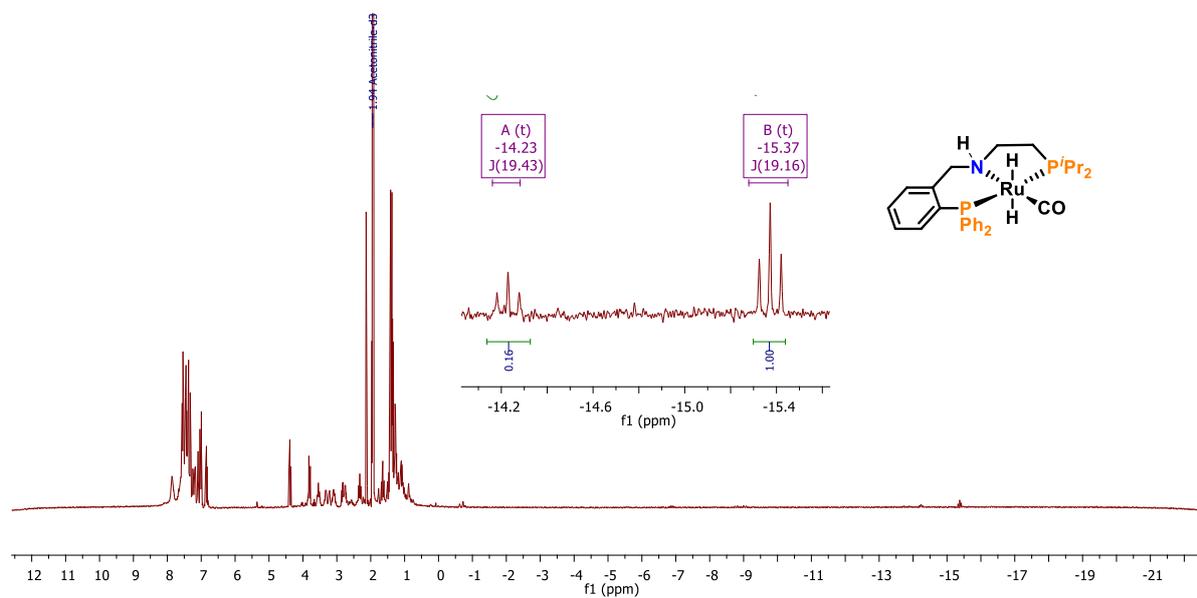


Figura Apêndice 126. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuH₂L₁₇].

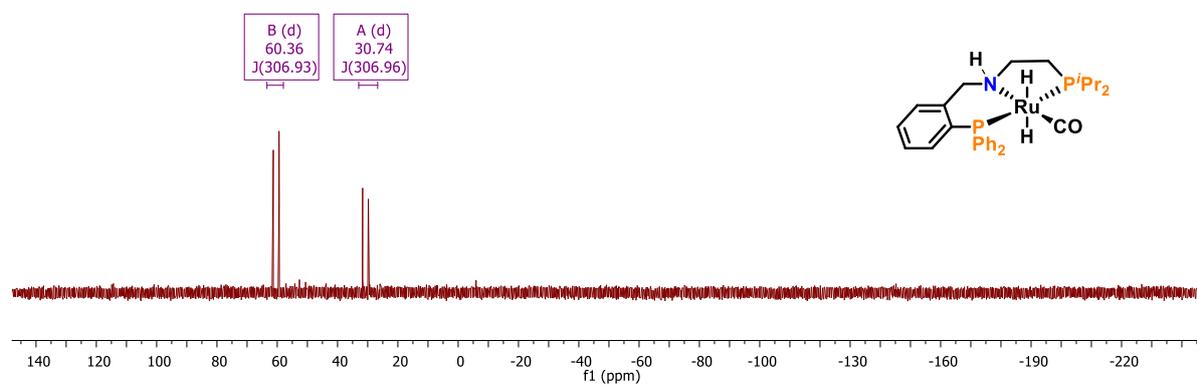


Figura Apêndice 127. Espectro de ³¹P-¹H RMN (162 MHz, ACN-*d*₃) do complexo [RuH₂L₁₇].

(t) $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$

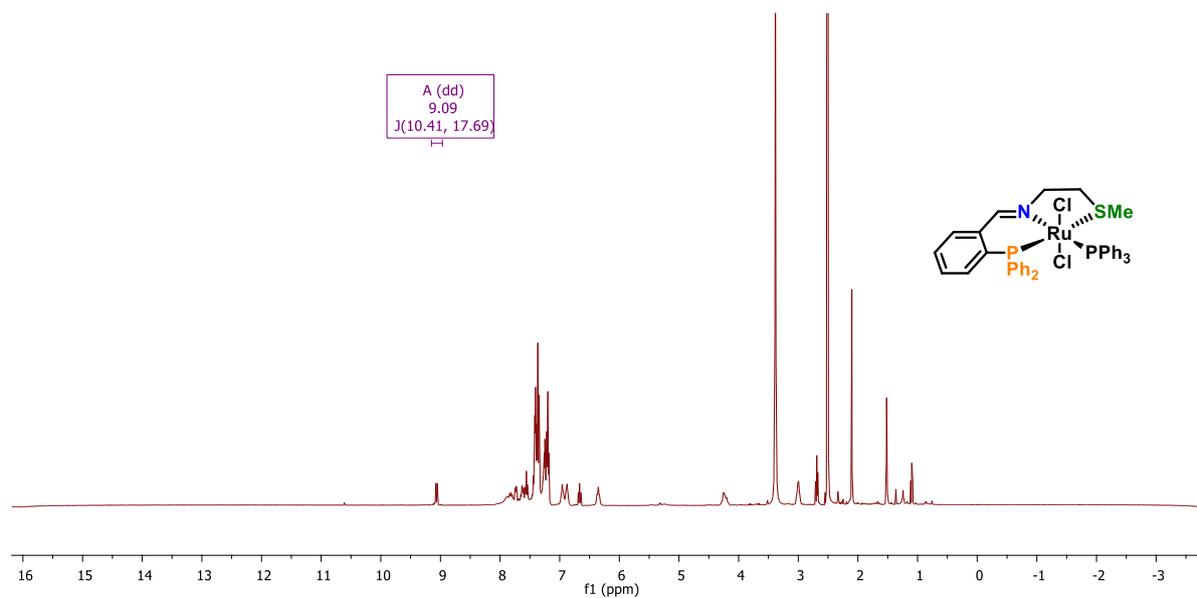


Figura Apêndice 128. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$.

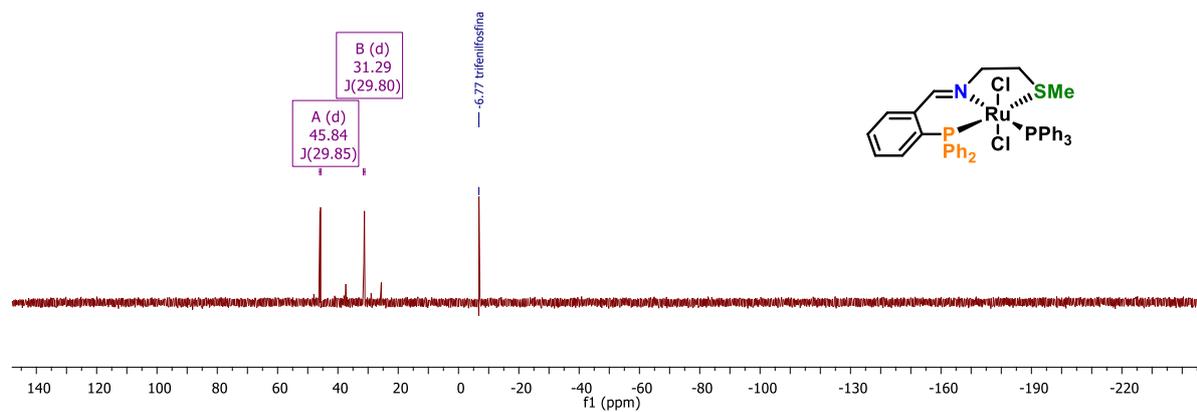


Figura Apêndice 129. Espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$.

(u) $[\text{RuCl}_2\text{L}_{19}]$

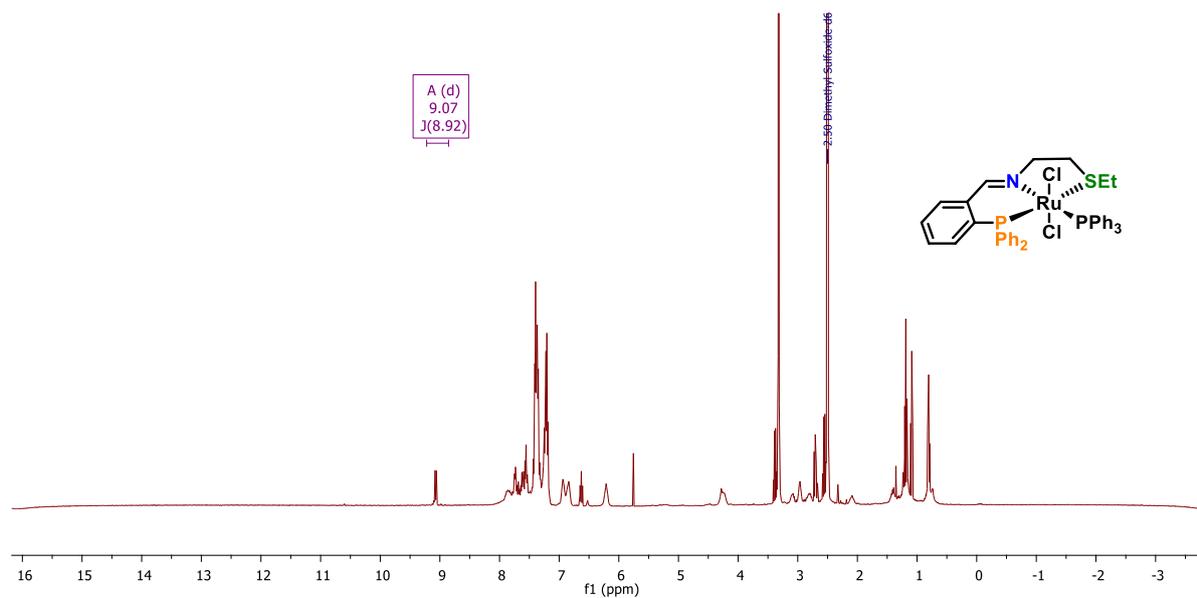


Figura Apêndice 130. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo $[\text{RuCl}_2\text{L}_{19}]$.

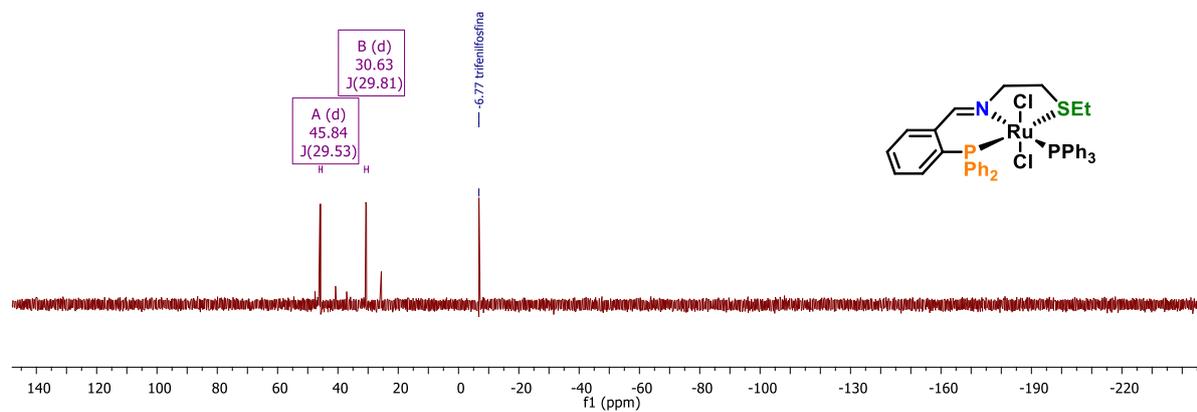


Figura Apêndice 131. Espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo $[\text{RuCl}_2\text{L}_{19}]$.

(v) [RuCl₂L₂₀]

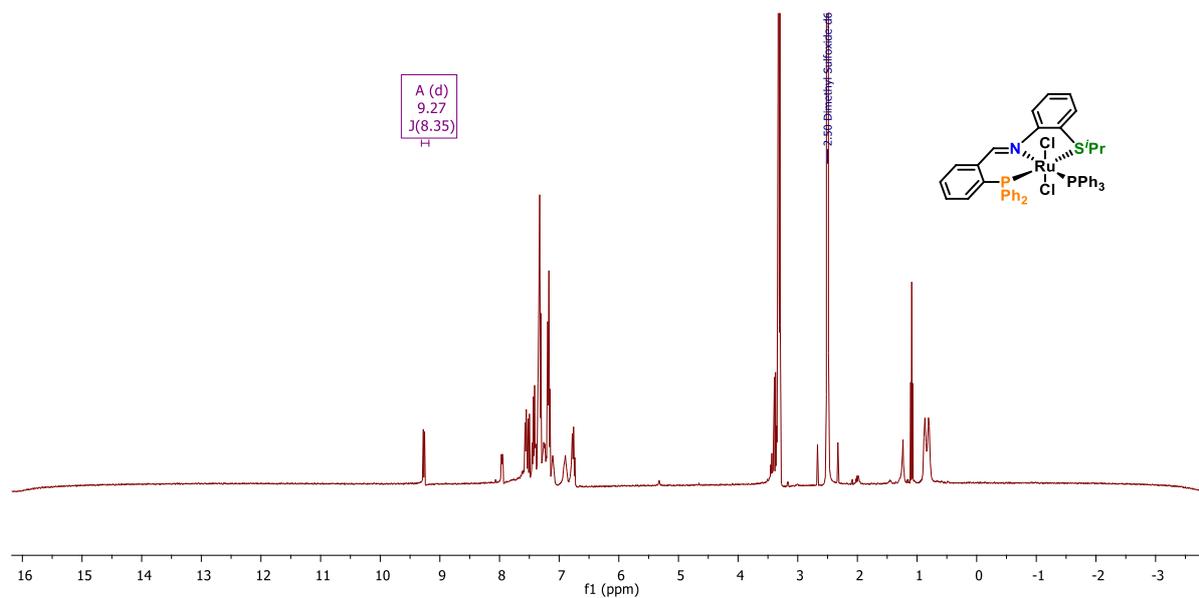


Figura Apêndice 132. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) do complexo [RuCl₂L₂₀].

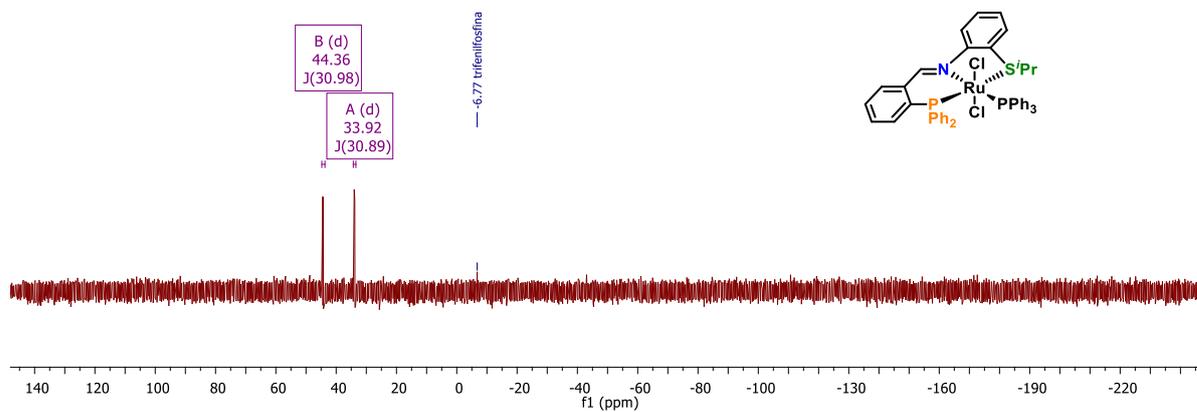


Figura Apêndice 133. Espectro de ³¹P-¹H} RMN (162 MHz, DMSO-*d*₆) do complexo [RuCl₂L₂₀].

F. Espectros de RMN referentes aos ensaios catalíticos

(a) Entrada #1

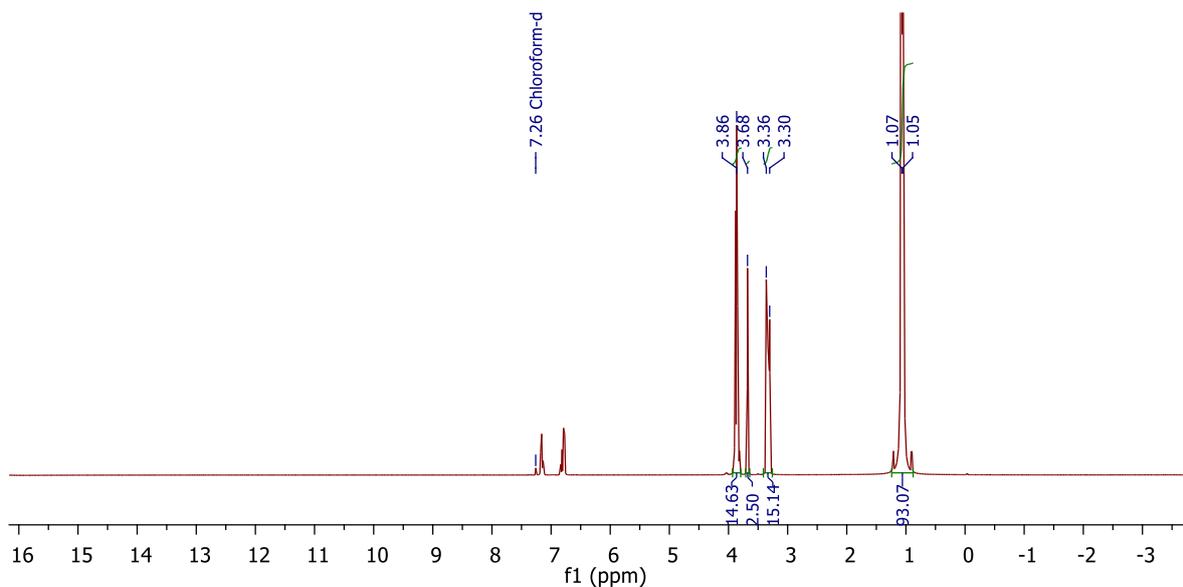


Figura Apêndice 134. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuClHL₁₅] (2,7 mg – 4,4 μmol – 34 ppm).

(b) Entrada #2

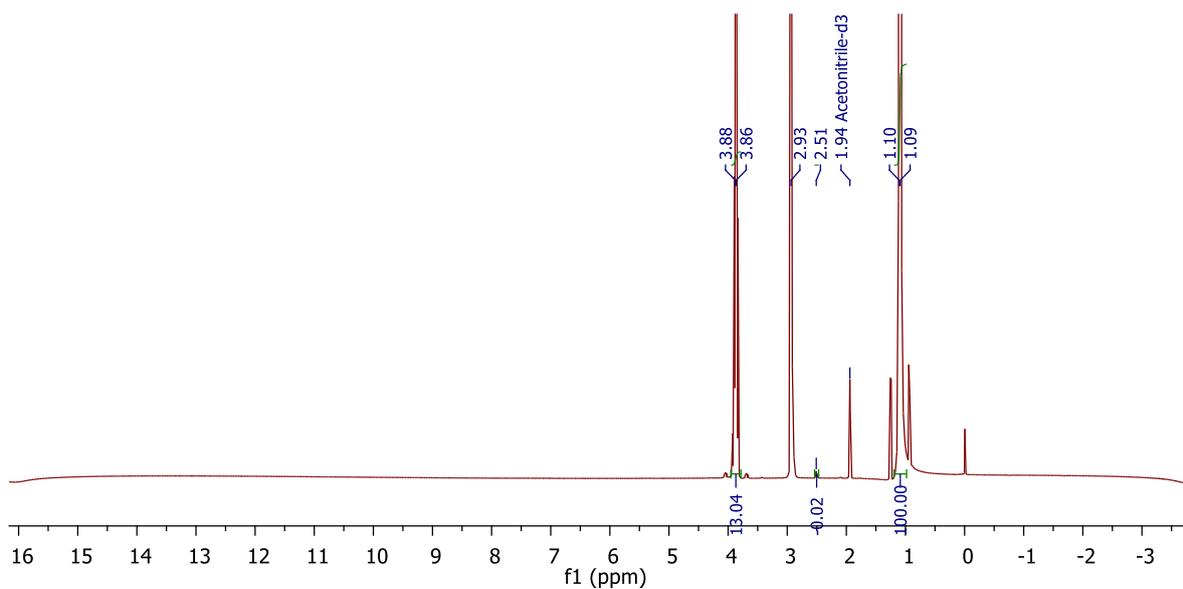


Figura Apêndice 135. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, ACN-*d*₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuH₂L₁₅] (2,6 mg – 4,4 μmol – 34 ppm).

(c) Entrada #3

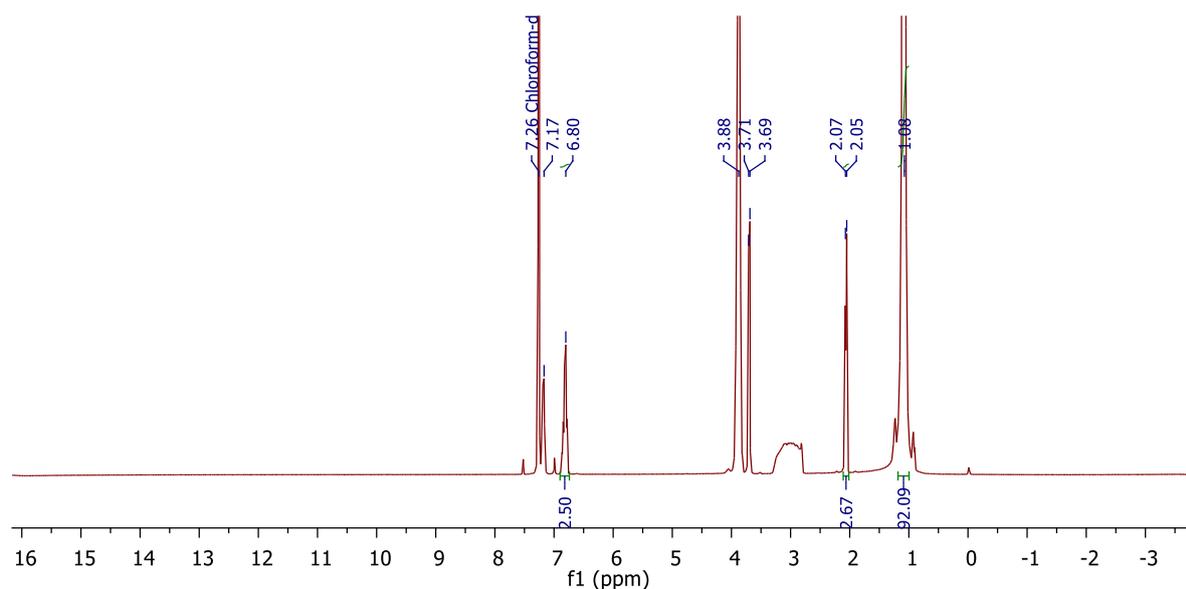


Figura Apêndice 136. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuH₂L₁₅] (2,6 mg – 4,4 μmol – 34 ppm) em meio básico (NaOH, 50 mg – 1,25 mmol – 1% mol).

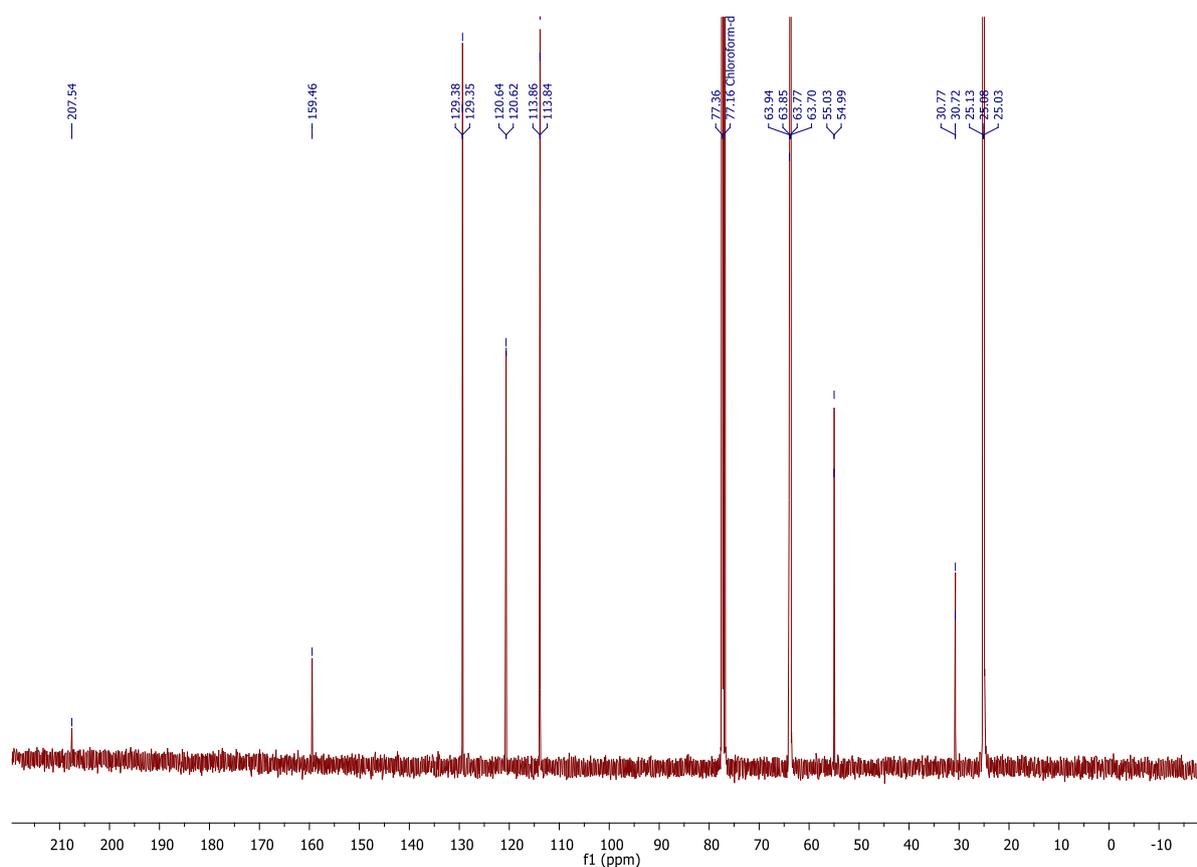


Figura Apêndice 137. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuH₂L₁₅] (2,6 mg – 4,4 μmol – 34 ppm) em meio básico (NaOH, 50 mg – 1,25 mmol – 1% mol).

(d) Entrada #4

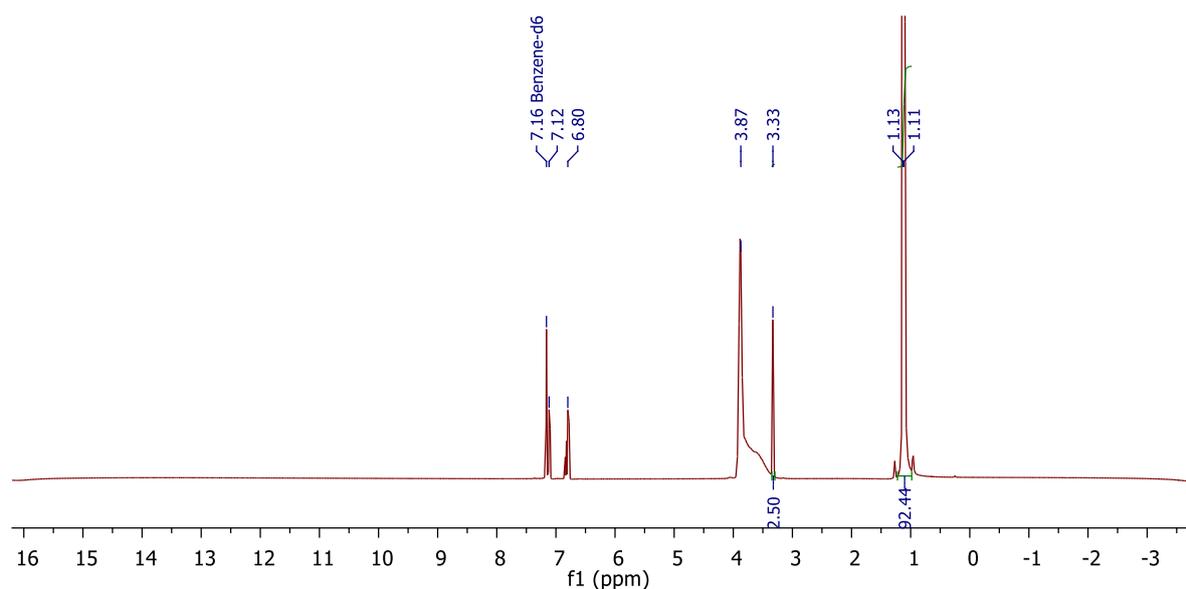


Figura Apêndice 138. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuH₂L₁₇] (2,5 mg – 4,4 μmol – 34 ppm).

(e) Entrada #5

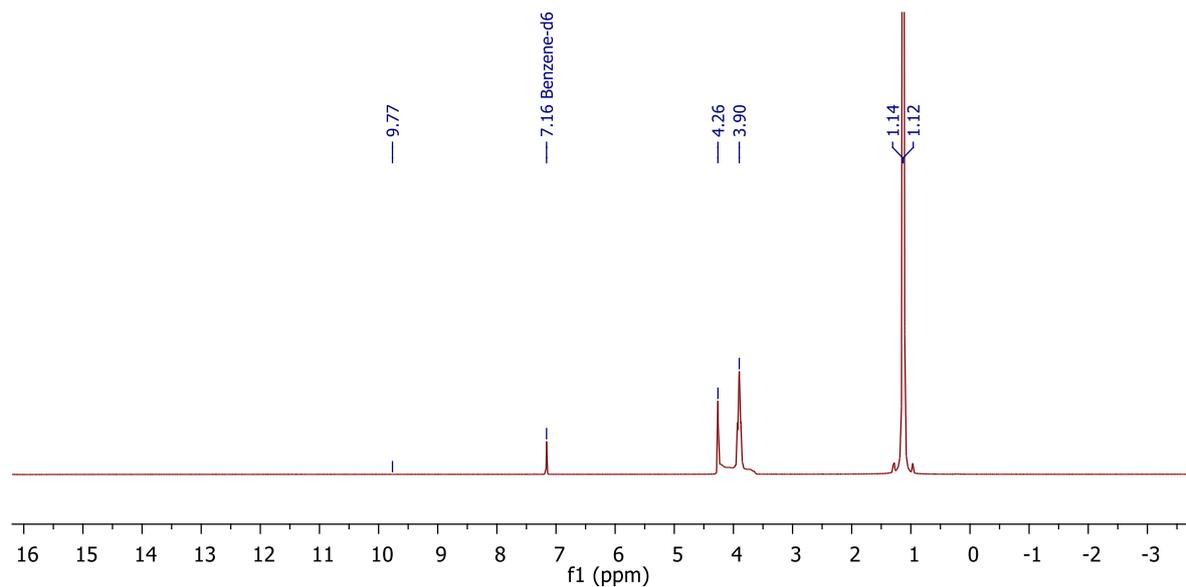


Figura Apêndice 139. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuCl₂L₁₈] (3,0 mg – 3,8 μmol – 29 ppm).

(f) Entrada #6

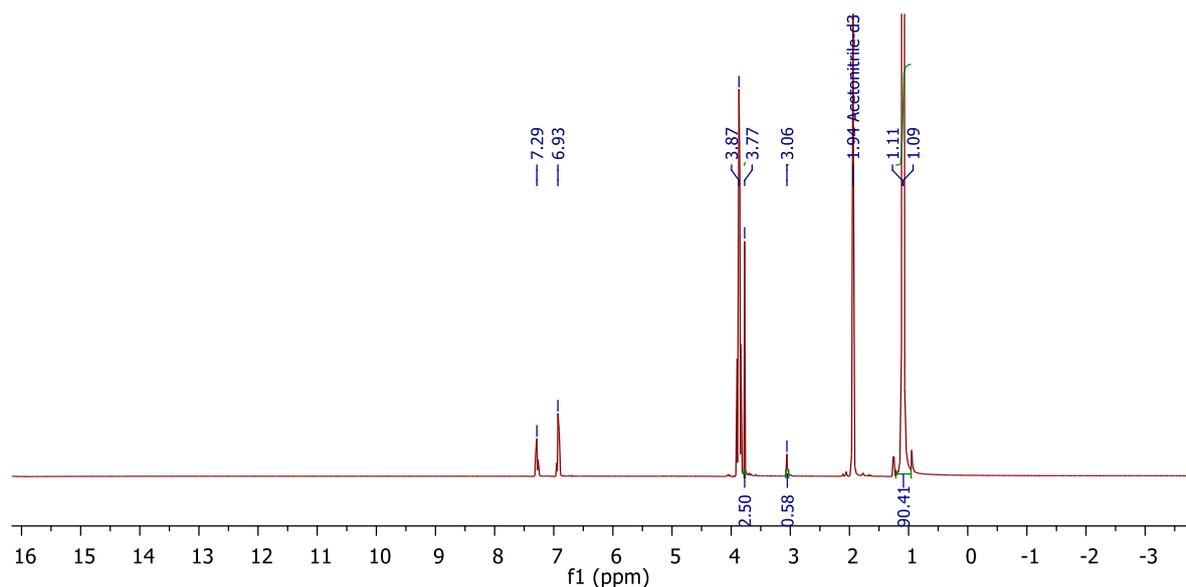


Figura Apêndice 140. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, ACN-*d*₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuCl₂L₁₈] (3,0 mg – 3,8 μmol – 29 ppm) em meio básico (NaOH, 20 mg – 0,5 mmol – 0,4% mol).

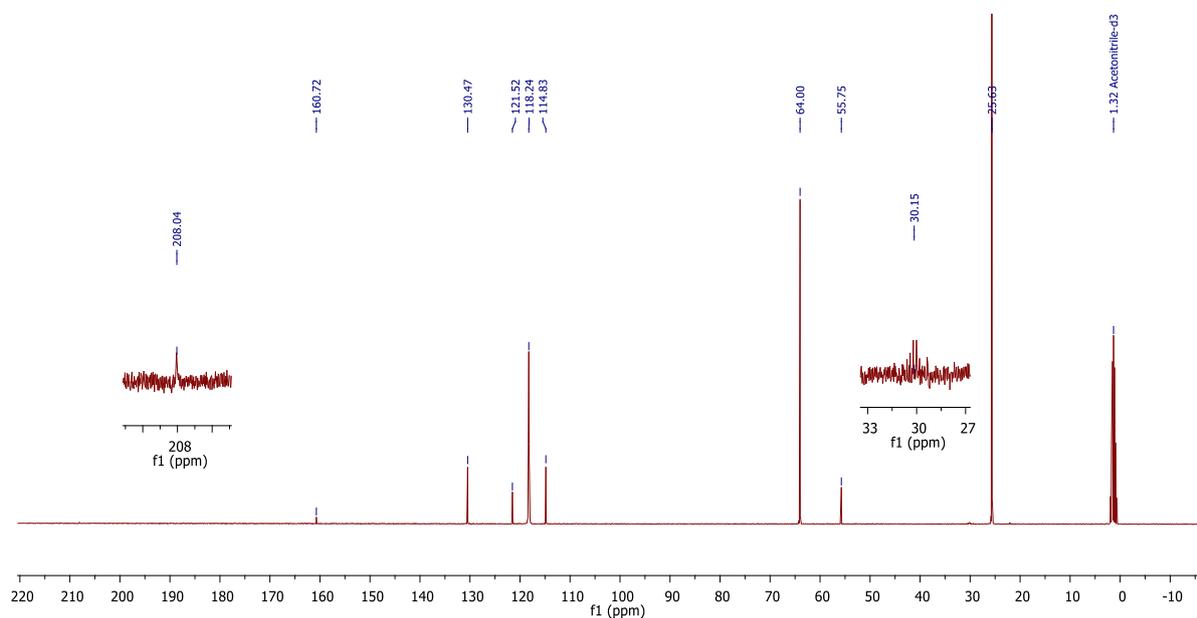


Figura Apêndice 141. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, ACN-*d*₃) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de [RuCl₂L₁₈] (3,0 mg – 3,8 μmol – 29 ppm) em meio básico (NaOH, 20 mg – 0,5 mmol – 0,4% mol).

(g) Entrada #7

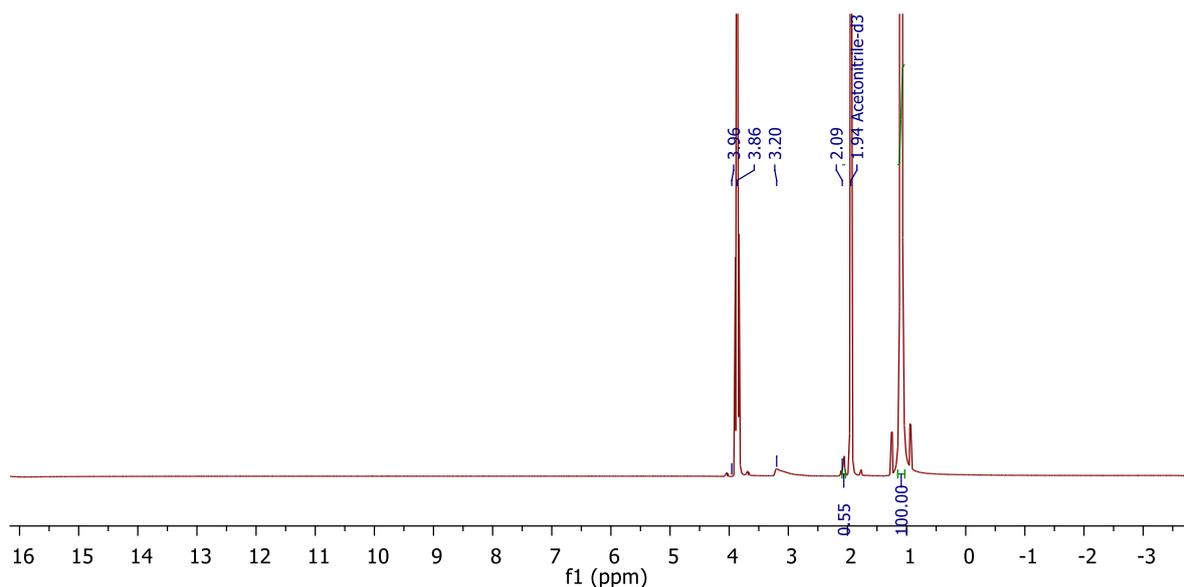


Figura Apêndice 142. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (2,7 mg – 3,4 μmol – 26 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 14 mg – 0,14 mmol – 0,1% mol).

(h) Entrada #8

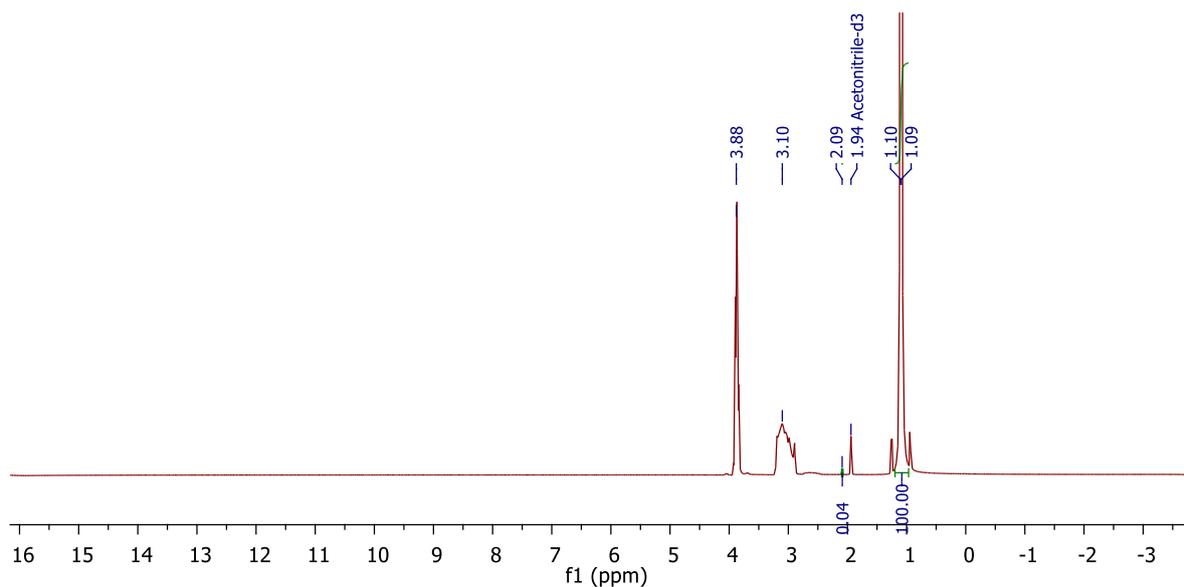


Figura Apêndice 143. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (2,9 mg – 3,6 μmol – 28 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 0,5 mg – 5 μmol – 40 ppm).

(i) Entrada #9

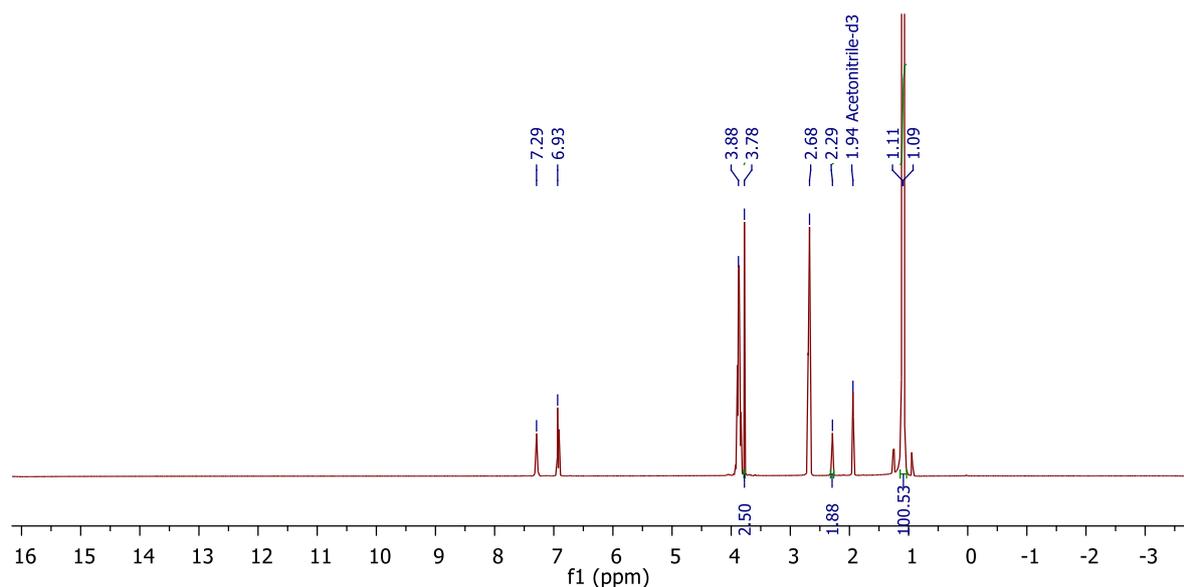


Figura Apêndice 144. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{20}]$ (3,8 mg – 4,3 μmol – 33 ppm) em meio básico (NaOH, 2,6 mg – 65 μmol – 0,05% mol).

(j) Entrada #10

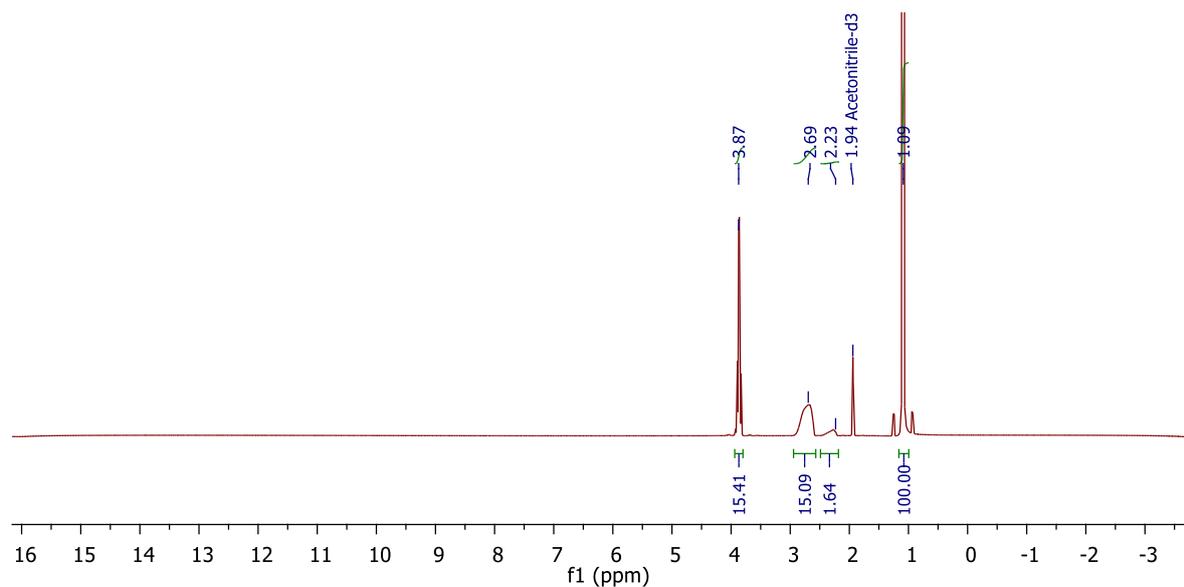


Figura Apêndice 145. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuClHL}_{11}]$ (3,0 mg – 5,0 μmol – 38 ppm) em meio básico (NaOH, 2,6 mg – 65 μmol – 0,05% mol).

(k) Entrada #11

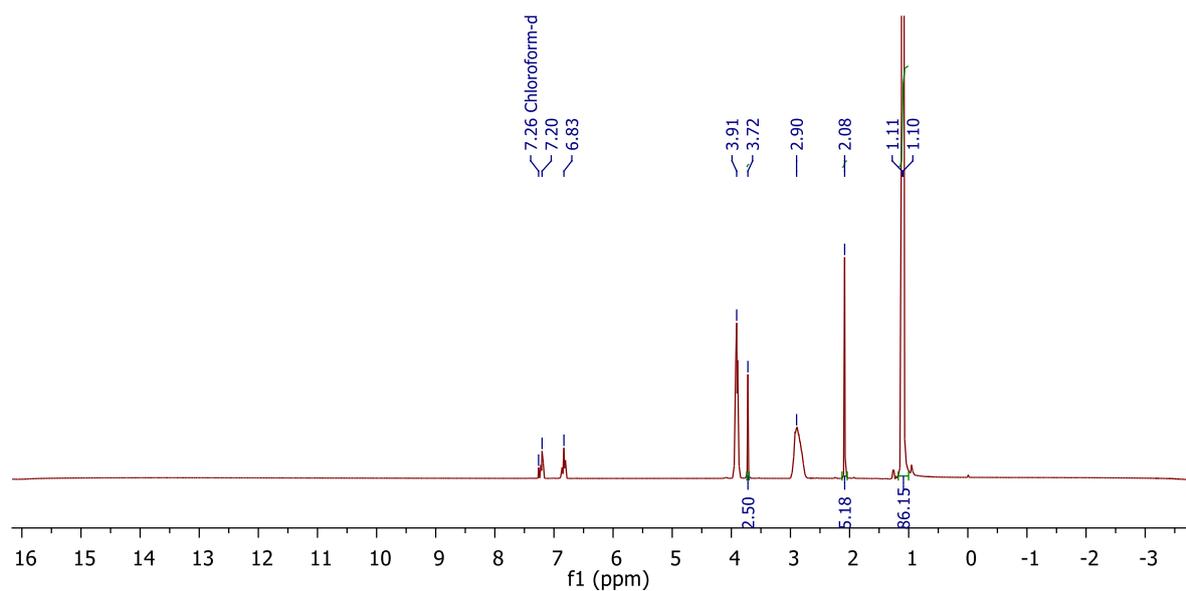


Figura Apêndice 146. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de Ru-PNP^{iPr} (2,0 mg – 4,2 μmol – 32 ppm).

(I) Entrada #12

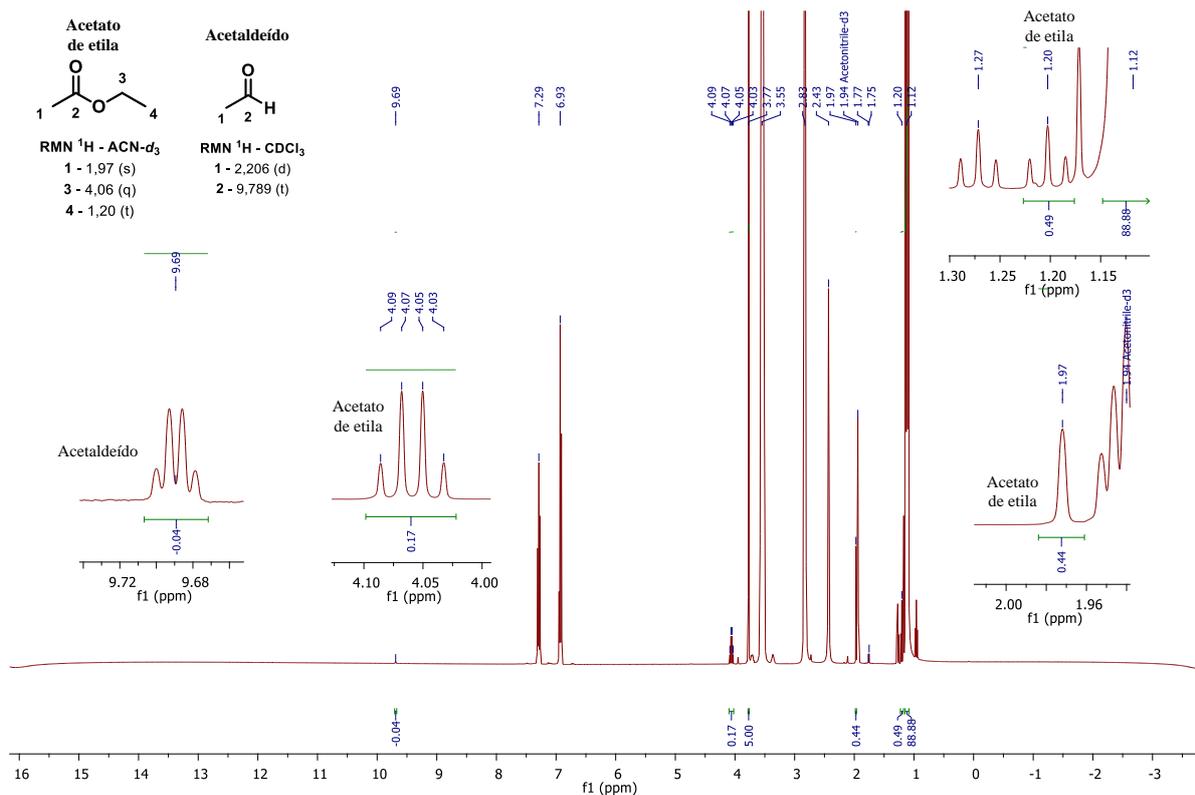


Figura Apêndice 147. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (2,0 mg – 2,5 μmol – 15 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 140 mg – 1,5 mmol – 0,8% mol).

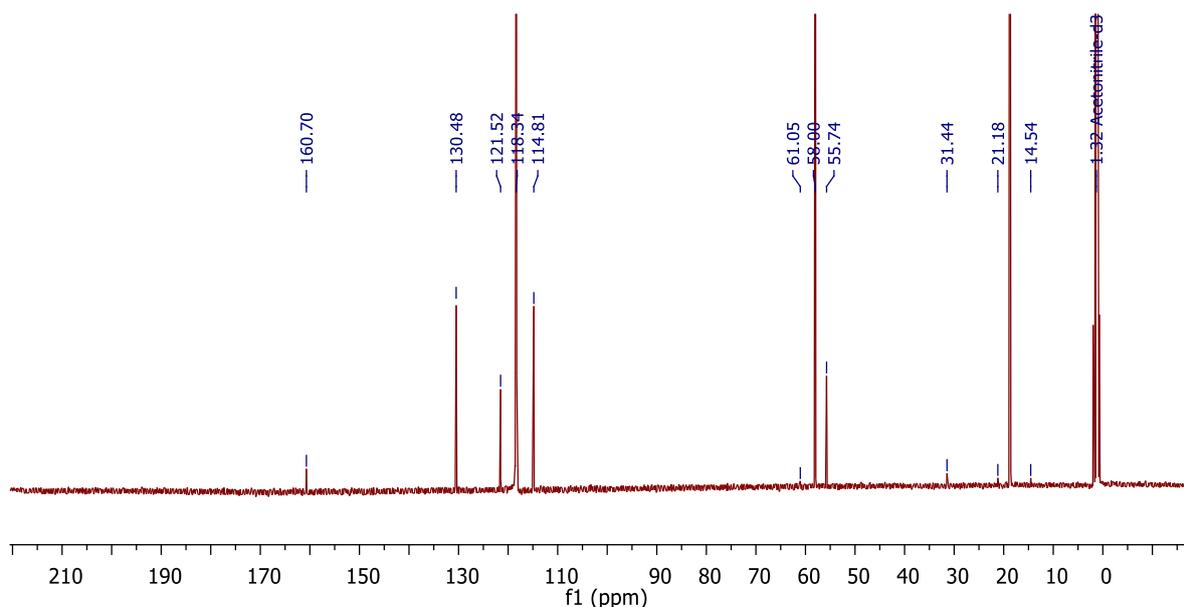


Figura Apêndice 148. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de isopropanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (2,0 mg – 2,5 μmol – 15 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 140 mg – 1,5 mmol – 0,8% mol).

(m) Entrada #13

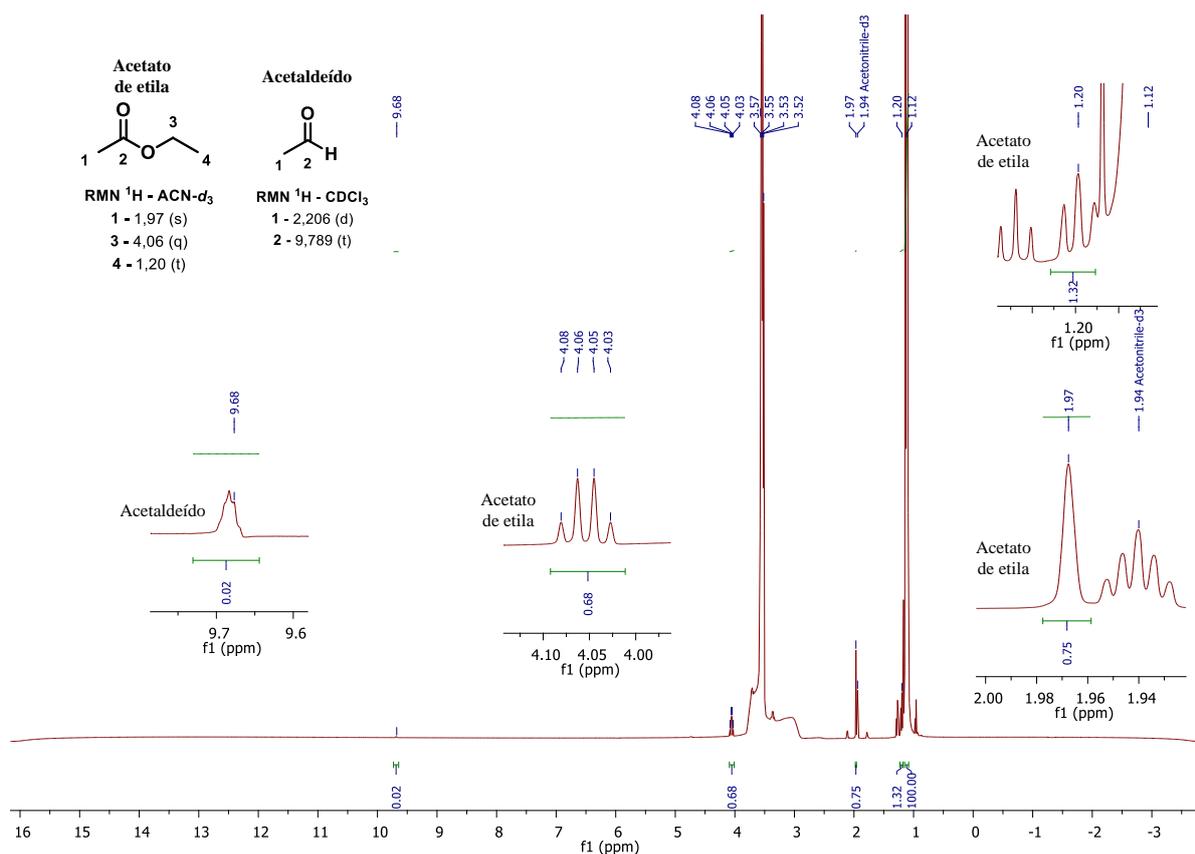


Figura Apêndice 149. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de etanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (1,0 mg – 1,3 μmol – 7 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 25 mg – 0,26 mmol – 0,15% mol).

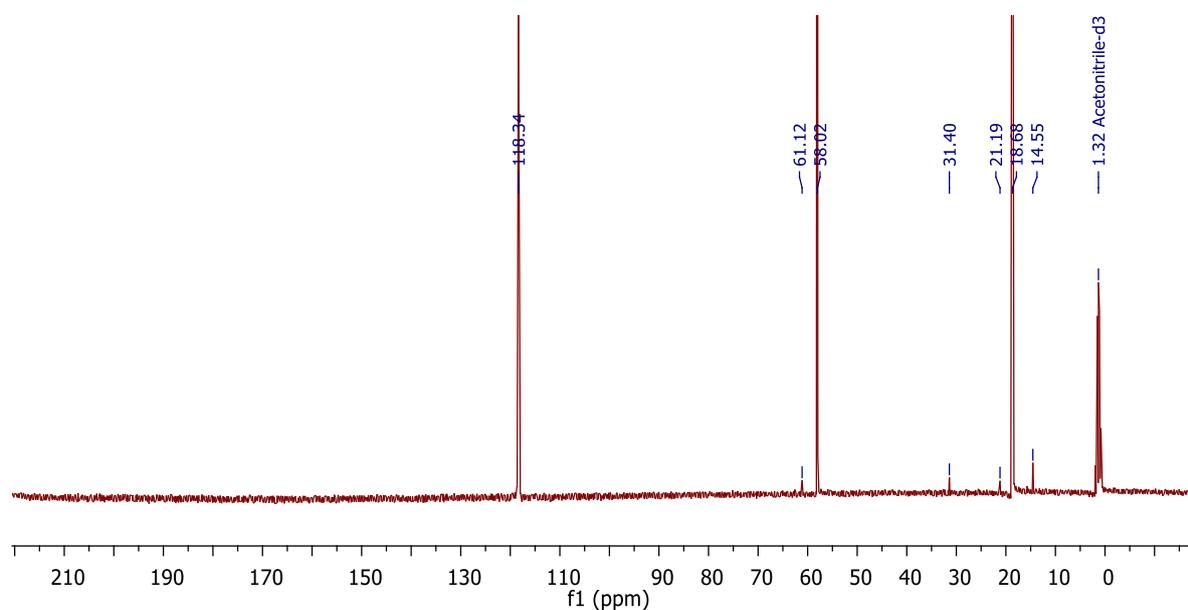


Figura Apêndice 150. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{ACN-}d_3$) da reação de desidrogenação de etanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (1,0 mg – 1,3 μmol – 7 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 25 mg – 0,26 mmol – 0,15% mol).

(n) Entrada #14

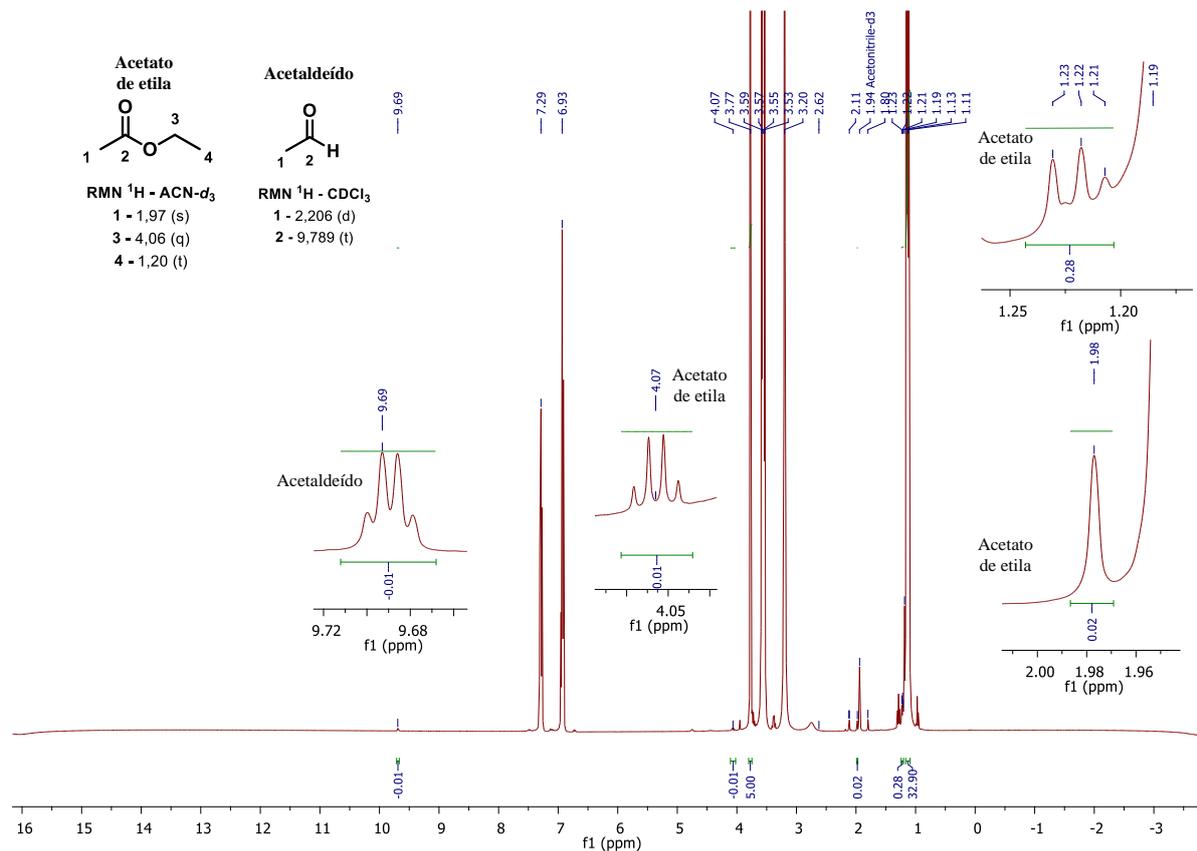


Figura Apêndice 151. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, ACN-d_3) da reação de desidrogenação de etanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (1,0 mg – 1,3 μmol – 7 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 2,6 mg – 26 μmol – 0,02% mol).

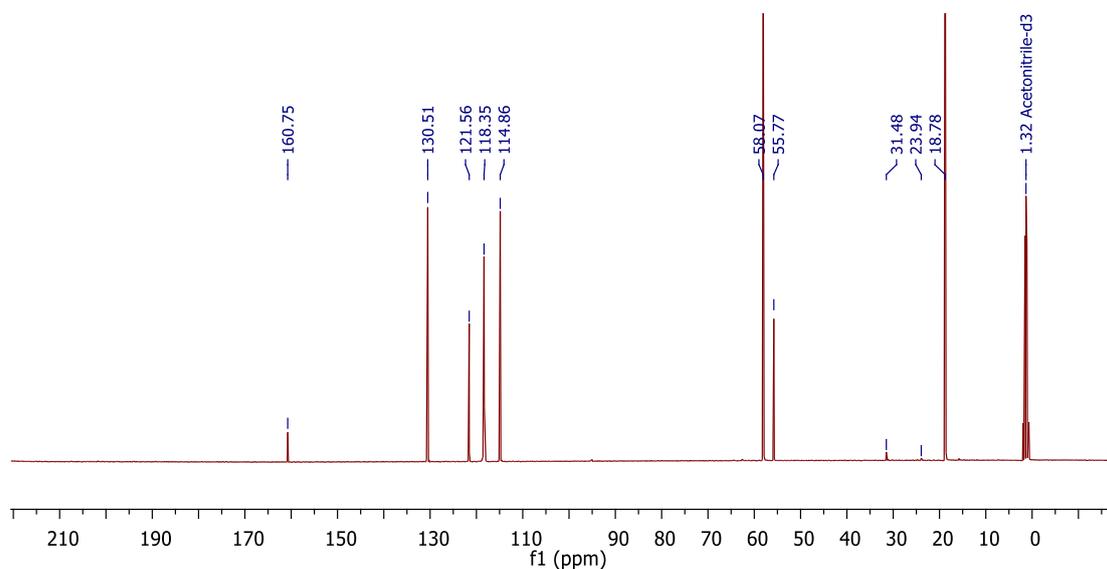


Figura Apêndice 152. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, ACN-d_3) da reação de desidrogenação de etanol (95 °C) na presença de $[\text{RuCl}_2\text{L}_{18}]$ (1,0 mg – 1,3 μmol – 7 ppm) em meio básico (NaOt-Bu , 2,6 mg – 26 μmol – 0,02% mol).