

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

**“COMPLEXOS DE RUTÊNIO(III) COM BASES DE SCHIFF  
TRIDENTADAS E TETRADENTADAS DO TIPO SALOPHEN:  
POTENCIAIS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO DE  
CATECOL”**

**Juliana Midori Toia Katayama**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

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

**São Carlos - SP  
2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

K19cr Katayama, Juliana Midori Toia.  
Complexos de rutênio(III) com bases de Schiff tridentadas e tetradentadas do tipo Salophen : potenciais catalisadores na oxidação de catecol / Juliana Midori Toia Katayama. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
95 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Química inorgânica. 2. Complexos de rutênio. 3. Schiff, Bases de. 4. Oxidação de catecol. I. Título.


CDD: 546 (20<sup>a</sup>)

---

**Folha de Aprovação**

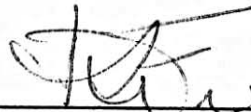
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Juliana Midori Toia Katayama, realizada em 09/09/2015:



---

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal  
UFSCar



---

Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem  
UNESP



---

Prof. Dr. Marcelo Nalin  
UNESP

**Dedico este trabalho com muito amor  
aos meus pais pelo incentivo e apoio em  
todas as minhas escolhas e decisões.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal, pela orientação, pela aprendizagem e pela amizade.

Aos meus pais, Luiz e Nilda (*in memoriam*) pelo incentivo, compreensão, amor, apoio financeiro e principalmente pelo companheirismo, sempre estando ao meu lado quando precisei. A vocês que, muitas vezes, renunciaram aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

Ao meu irmão, Júlio, pela amizade e incentivo direto ou indireto.

Às minhas avós, Mitiko e Kazumi, sempre presentes em minha vida, que me incentivaram e me deram carinho para continuar seguindo em frente na constante busca pelo conhecimento.

À minha tia Clara e tio Valdeir que sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho.

Ao Tarcísio, pelo carinho, compreensão, amor e constante incentivo.

Aos meus amigos de graduação, Allan, Camila, Carina, Henrique, Kátia, Lívia, Tamires, pela amizade e pelos momentos divertidos e felizes.

Aos meus amigos do LSICC, Daniel, Lucas, Ricardo e Zé, pela amizade, pelos momentos de descontração, pelas discussões e principalmente por me aguentarem no laboratório durante todos esses anos, em especial ao Zé pela co-orientação, discussões e sugestões referentes ao trabalho.

À prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rose Maria Carlos pela disponibilidade do potenciostato.

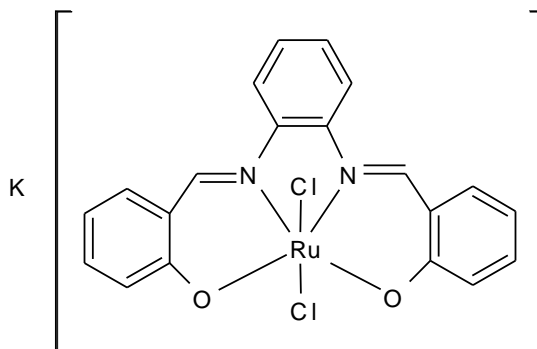
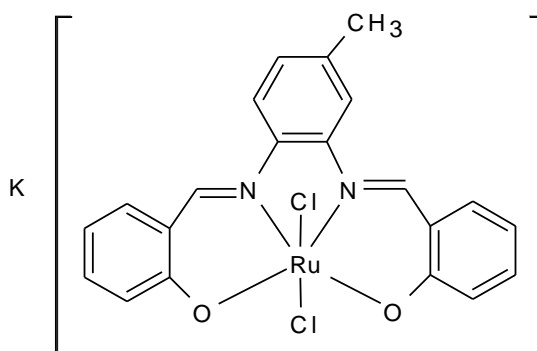
Aos órgãos de fomento, FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro à pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

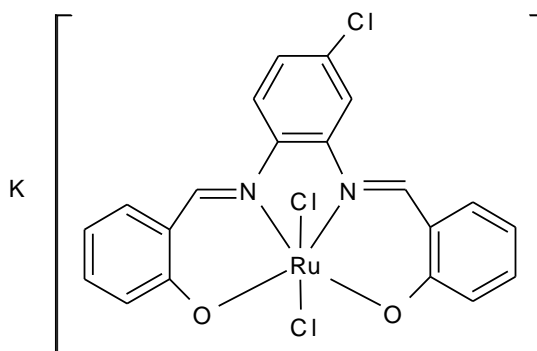
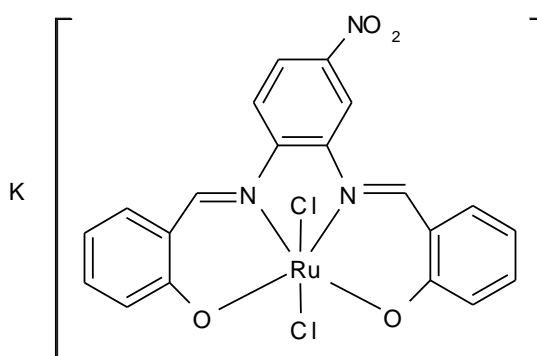
Muito obrigada!

## LISTA DE ABREVIATURAS

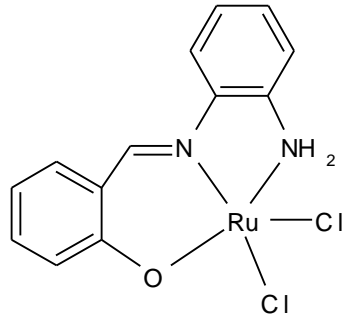
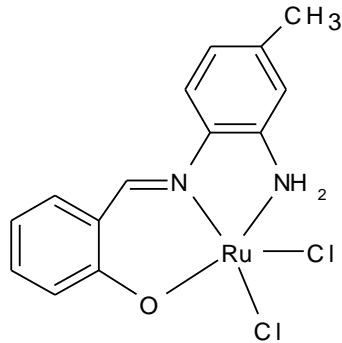
K[Ru(Salophen)]

K[Ru(CH<sub>3</sub>-Salophen)]

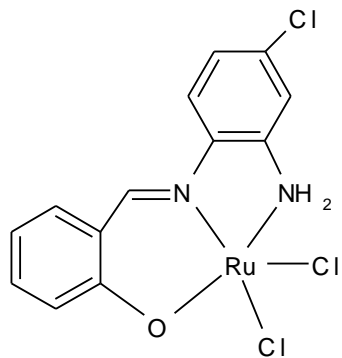
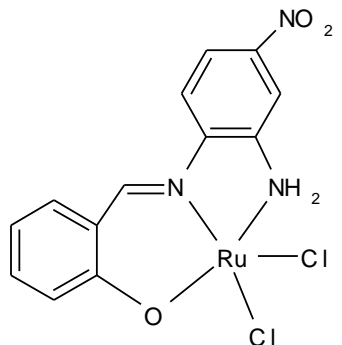
K[Ru(Cl-Salophen)]

K[Ru(NO<sub>2</sub>-Salophen)]

[Rutri(Salophen)]

[Rutri(CH<sub>3</sub>-Salophen)]

[Rutri(Cl-Salophen)]

[Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)] $\delta$ 

Deslocamento químico (ppm) em RMN

 $\nu$ 

Vibração de estiramento (IV) ou frequência

 $\epsilon$ 

Coeficiente de extinção molar

TCLM

Transferência de carga ligante-metal

DMSO

Dimetilsulfóxido

UHP

Peróxido hidrogênio uréia

Cat	Catalisador
Subst	Substrato
Oxi	Oxidante
TBA(PF <sub>6</sub> )	Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio



## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Dados gerais dos ligantes tetradentados obtidos.....	20
TABELA 4.2 - Testes de solubilidade para os ligantes tetradentados.....	20
TABELA 4.3 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes tetradentados, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).....	21
TABELA 4.4 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes tetradentados em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).....	24
TABELA 4.5 - Atribuições tentativas das principais bandas (em $\text{cm}^{-1}$ ) observadas para os ligantes tetradentados, de acordo com a literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et. al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et. al., 1999; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; DZIMBOWSKA, 2005; MIDÕES et. al., 2008; REFAT et al., 2008, CRUZ JÚNIOR, 2014). .....	25
TABELA 4.6 - Atribuições tentativas para as bandas observadas para os ligantes tetradentados (solvente acetonitrila) na região do UV-vis de acordo com a literatura (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; TOZZO et al., 2008, CRUZ JÚNIOR, 2014). .....	28
TABELA 4.7 - Dados eletroquímicos para os ligantes tetradentados em $\text{TBA}(\text{PF}_6)_3$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl, em comparação com dados da literatura (ISEE et al., 1997; OURARI et al., 2006; ASLANTAS et al., 2009; GRAMINHA, 2010). .....	29
TABELA 4.8 - Dados gerais dos complexos de rutênio(III) tetradentados. ....	31
TABELA 4.9 - Dados de solubilidade dos complexos de rutênio(III) tetradentados. ....	32
TABELA 4.10 - Condutâncias em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os complexos de rutênio(III) tetradentados obtidos.....	32
TABELA 4.11 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de rutênio(III) tetradentados ( $\text{cm}^{-1}$ ), em comparação com dados da literatura (KHAN et al., 1988; REFAT et al., 2008; BATTACHARJEE et al., 2012; AZIZ & ELBADAWY, 2014). .....	34

TABELA 4.12 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Ru(III) tetradentados na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (TAQUI KHAN et al., 1988; TAQUI KHAN, 1990; FUJII & FUNAHASHI, 2002; DELIGONUL & TUMER, 2006; REFAT et al. 2008; MANIMARAN et al., 2010; MAJUMDER et al., 2011; BATTACHARJEE et al., 2012; AZIZ & ELBADAWY, 2014).	37
TABELA 4.13 - Dados eletroquímicos para os complexos de Ru(III) tetradentados em TBA(PF <sub>6</sub> ) 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl, em comparação com dados da literatura (RAMESH, 2004; MAN et al.,2008; PRIYA, 2009; MANIMARAN et al, 2011; OURARI, 2011).	39
TABELA 4.14 - Dados gerais dos complexos de rutênio(III) tridentados.....	40
TABELA 4.15 - Dados de solubilidade dos complexos de rutênio(III) tridentados. ...	40
TABELA 4.16 - Condutâncias em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os complexos de rutênio(III) tridentado obtidos no dia do preparo da solução.....	41
TABELA 4.17 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de rutênio(III) tridentados ( $\text{cm}^{-1}$ ), em comparação com dados da literatura (SANMARTÍN et al., 2003; DELIGONUL & TUMER, 2006; REFAT et al., 2008; KUMAR et al., 2009; BATTACHARJEE et al., 2012).....	42
TABELA 4.18 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Ru(III) tridentados na região do UV-vis (solvente metanol), em comparação com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982b; FUJII & FUNAHASHI, 2002; NEGORO et al., 2003; DELIGONUL & TUMER, 2006; PRIYAREGA et al., 2007; KUMAR et al., 2009; MANIMARAN et al., 2010; MAJUMDER et al., 2011).....	44
TABELA 4.19 - Dados eletroquímicos para os complexos de Ru(III) tridentados em TBA(PF <sub>6</sub> ) 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl (THANGADURAI & IHM, 2004; PRIYAREGA et al., 2007).....	49
TABELA 4.20 - Porcentagem de conversão do 3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol em sua respectiva quinona, catalisada por complexos de Ru(III) tetradentados, utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol. ....	52
TABELA 4.21 - Porcentagem de conversão do 3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol em sua respectiva quinona, variando a concentração de oxidante, catalisada por complexos de Ru(III) tetradentados; Oxidante: UHP; proporção cat:subst = 1:100; T = 25 °C; solvente: metanol. ....	55

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- Estrutura do catecol ( <i>orto</i> -difenol).....	1
FIGURA 1.2 - Biodegradação de catecóis catalisadas por metaloenzimas (LO et al., 2009, BALAMURUGAN et al., 2014).....	3
FIGURA 1.3 - Sítio ativo da enzima catecol oxidase (GERDEMANN et al., 2002).....	3
FIGURA 1.4 - Estrutura do sítio ativo das enzimas catecol dioxigenase (A) intradiol e (B) extradiol (BALAMURUGAN et al., 2014). ....	4
FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto do ciclo catalítico da oxidação de catecol pela catecol oxidase (GERDEMANN et al., 2002). ....	5
FIGURA 1.6 - Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY et al., 2000). ....	7
FIGURA 1.7 - Estrutura de um ligante salen tetradentado genérico onde B é um grupo alquila ou arila; R é: H; Y <sub>N</sub> são substituintes. ....	8
FIGURA 1.8 - Exemplos de complexos de rutênio salen como catalisadores ativos em sínteses orgânicas (MAN et al., 2008). ....	10
FIGURA 1.9 - Estruturas dos complexos de Cobre(II) contendo bases de Schiff, estudados por nosso grupo, com atividade catecolase: (a) MIDÕES et al., 2007 e (b) MOTA-SILVA, 2011.....	11
FIGURA 1.10 - Estruturas dos complexos de ferro(III) contendo bases de Schiff, com atividade catecolase: (a) MITRA et al., 2014 e (b) CRUZ JÚNIOR, 2014. ....	11
FIGURA 4.1 - Estruturas das bases de Schiff .....	19
FIGURA 4.2 - Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H do ligante Salophen. Solvente: CDCl <sub>3</sub> . ....	21
FIGURA 4.3 - Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C do ligante Salophen. Solvente CDCl <sub>3</sub> . ....	22
FIGURA 4.4 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de <sup>13</sup> C RMN dos ligantes tetradentados.....	23
FIGURA 4.5 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante Salophen, obtido em pastilhas de Csl. ....	25
FIGURA 4.6 - Espectros eletrônicos do ligante Salophen. Solvente: Acetonitrila. ....	27
FIGURA 4.7 - Voltametria cíclica do ligante Salophen; eletrólito TBA(PF <sub>6</sub> ) 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s <sup>-1</sup> .....	29
FIGURA 4.8 - Estrutura proposta dos complexos de rutênio (III) tetradentados, onde Y= (a) -H (b) -CH <sub>3</sub> ; (c) -Cl; (d) -NO <sub>2</sub> .....	31

FIGURA 4.9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho, obtidos em pastilhas de Csl nas faixas entre $1750\text{ cm}^{-1}$ e $240\text{ cm}^{-1}$ ; em preto: ligante Salophen; em vermelho: complexo $\text{K}[\text{Ru}(\text{Salophen})]$ .....	33
FIGURA 4.10 - Espectros eletrônicos do complexo $\text{K}[\text{Ru}(\text{Salophen})]$ obtidos em metanol, etanol e DMSO na concentração de $2 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ .....	35
FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos do complexo $\text{K}[\text{Ru}(\text{Salophen})]$ obtidos em metanol, etanol e DMSO na concentração de $1 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ .....	36
FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclico do complexo $\text{K}[\text{Ru}(\text{Salophen})]$ ; eletrólito $\text{TBA}(\text{PF}_6)$ $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; velocidade de varredura $0,1\text{ V.s}^{-1}$ . .....	38
FIGURA 4.13 - Estruturas propostas dos complexos de rutênio (III) tridentados, onde $\text{Y} =$ (a) $-\text{H}$ (b) $-\text{CH}_3$ ; (c) $-\text{Cl}$ ; (d) $-\text{NO}_2$ .....	39
FIGURA 4.14 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, obtidos em pastilhas de Csl nas faixas entre $4000\text{ cm}^{-1}$ e $250\text{ cm}^{-1}$ , para o complexo $[\text{Rutri}(\text{Salophen})]$ . ....	42
FIGURA 4.15 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Rutri}(\text{Salophen})]$ tridentado obtidos em metanol, etanol, DMSO e acetonitrila na concentração de $2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ . .....	44
FIGURA 4.16 - Espectros das bandas referentes às transferências de carga ligante-metal ampliadas do complexo $[\text{Rutri}(\text{Salophen})]$ na concentração de $2 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ . 45	
FIGURA 4.17 - Espectros das bandas referentes às transferências de carga ligante-metal dos complexos tridentados na concentração de $1 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ ; solvente: metanol. ....	46
FIGURA 4.18 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Rutri}(\text{Salophen})]$ na concentração $2 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ ; em preto: primeiro dia do preparo da solução; em vermelho: sete dias após o preparo da solução; solvente: metanol. ....	47
FIGURA 4.19 - Voltametria cíclica do complexo $[\text{Rutri}(\text{Salophen})]$ ; eletrólito $\text{TBA}(\text{PF}_6)$ $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; velocidade de varredura $0,1\text{ V.s}^{-1}$ .....	48
FIGURA 4.20 - Reação proposta para a oxidação do substrato 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol. ....	50
FIGURA 4.21 - Curva de calibração construída a partir de concentrações conhecidas do produto 3,5-di- <i>terc</i> -butil- <i>o</i> -benzoquinona.....	50

- FIGURA 4.22 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol catalisada pelo complexo  $K[Ru(\text{Salophen})]$ , por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.....51
- FIGURA 4.23 - Gráfico da porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona versus tempo (h), utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol. ....53
- FIGURA 4.24 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol catalisada pelo complexo  $[Ru(\text{tri}(\text{Salophen}))]$ , por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.....54
- FIGURA 4.25 - Gráfico da porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona versus tempo (h), utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol. ....56

## RESUMO

**Complexos de rutênio(III) com bases de Schiff tridentadas e tetradentadas do tipo salophen: Potenciais catalisadores na oxidação de catecol.** Complexos de rutênio são conhecidos como compostos versáteis na transferência de elétrons e de energia. Devido a estas características únicas, complexos de rutênio apresentam uma vasta gama de aplicações em diversas áreas de pesquisa, como a fotossíntese artificial, dispositivos fotomoleculares, sondas biológicas, catalisadores de oxidação e síntese orgânica. Nas últimas duas décadas, os ligantes do tipo salophen e seus complexos têm recebido muita atenção, principalmente por causa de suas inúmeras aplicações nos domínios da síntese e catálise. Diante disso, complexos de rutênio(III) com bases de Schiff apresentam várias possibilidades de aplicações em reações catalíticas como: ciclopropanação, epoxidação, aziridinação, sulfimidação, oxidação de cateóis e reações Diels-Alder. Nesse trabalho foram sintetizados ligantes e complexos de rutênio contendo bases de Schiff tridentadas e tetradentadas, os quais apresentam diiminas aromáticas substituídas, com rendimentos satisfatórios. Esses compostos sintetizados foram caracterizados por ponto de fusão, solubilidade, medidas de condutividade, espectroscopia vibracional na região do IV, espectroscopia de absorção na região do UV-vis e voltametria cíclica; sendo que os ligantes também foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. Os complexos sintetizados catalisaram a oxidação do substrato, 3,5-di-*terc*-butilcatecol, em sua respectiva quinona; sendo essas transformações acompanhadas por espectroscopia de absorção da região do UV-vis em 24 horas de reação. As estruturas dos complexos permitiram que efeitos estruturais e eletrônicos pudessem ser avaliados e correlacionados com suas atividades catalíticas. Apesar de lentas e das baixas conversões de substrato, inferiores a 30%, tendências foram constatadas por correlações entre estrutura e atividades catalíticas. As porcentagens de 3,5-di-*terc*-butilquinona obtidas para os melhores catalisadores dentre esses complexos sugere que há uma etapa de formação de uma espécie cataliticamente ativa durante o tempo reacional.

## ABSTRACT

### **Ruthenium (III) complexes with tridentate and tetradentate salophen type Schiff bases: Potential catalysts in the oxidation of catechol.**

Ruthenium complexes are known as versatile electron-transfer and energy-transfer compounds. Due to these unique characteristics, ruthenium complexes exhibit a wide range of applications in various research areas such as artificial photosynthesis, photomolecular devices, biological probes, oxidation catalysts and organic synthesis. In the last two decades, salophen ligands and their complexes have received much attention, mainly because of their extensive applications in the fields of synthesis and catalysis. Thus, ruthenium(III) complexes with Schiff bases have several potential applications in the catalytic reactions such as cyclopropanation, epoxidation, aziridination, sulfimidation, catechols oxidation and Diels-Alder reactions. In this work were synthesized ligands and ruthenium complexes containing tridentate and tetradentate Schiff bases, which have substituted aromatic diimines, with satisfactory yields. The compounds synthesized in this work were characterized by melting point measurements, solubility tests, conductivity measurements, vibrational spectroscopy in the IR region, absorption spectra in the UV-vis, and cyclic voltammetry. The ligands were also characterized by nuclear magnetic resonance. The synthesized complex catalyzed oxidation of the substrate, 3,5-di-*tert*-butylcatechol, in their respective quinone; and these transformations were accompanied by absorption spectroscopy in the UV-vis region in 24 hours of reaction. The complexes' structures have allowed structural and electronic effects to be evaluated and correlated with their catalytic activities. Although slow and low substrate conversion, less than 30%, trends were observed for correlations between structure and catalytic activity. The percentages of 3,5-di-*tert*-butylquinone obtained for the best catalysts among these complexes suggests that there is a step of forming a catalytically active species during the reaction time.

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Catecóis e quinonas.....	1
1.2 - Biodegradação de catecóis.....	2
1.3 - Mecanismo da Catecol Oxidase.....	5
1.4 - Bases de Schiff .....	6
1.5 - Complexos de Rutênio e suas aplicações.....	8
1.6 - Atividade catecolase de complexos contendo bases de Schiff .....	10
2 - OBJETIVOS .....	13
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	14
3.1 - Reagentes utilizados .....	14
3.2 - Sínteses dos ligantes tetradentados .....	14
3.3 - Síntese do precursor $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ .....	14
3.4 - Sínteses dos complexos de Ru(III) com ligantes tetradentados.....	15
3.5 - Sínteses dos complexos de Ru(III) com ligantes tridentados.....	15
3.6 - Instrumentação e caracterizações .....	15
3.6.1 - Testes de solubilidade.....	15
3.6.2 - Medidas de ponto de fusão .....	16
3.6.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	16
3.6.4 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível .....	16
3.6.5 - Medidas de condutância .....	16
3.6.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear.....	17
3.6.7 - Análises elementares .....	17
3.6.8 - Voltametria Cíclica .....	17
3.6.9 - Ensaio catalítico .....	17
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	19
4.1 - Caracterização dos ligantes tetradentados .....	19
4.1.1 - Dados gerais dos ligantes tetradentados .....	19
4.1.2 - Ressonância magnética nuclear .....	20
4.1.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	24
4.1.4 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis .....	26
4.1.5 - Voltametria Cíclica .....	28
4.2 - Caracterização dos complexos de rutênio(III) tetradentados .....	30
4.2.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	33



4.2.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis .....	34
4.2.3 - Voltametria Cíclica .....	37
4.3 - Caracterização dos complexos de rutênio(III) tridentados .....	39
4.3.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	41
4.3.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis .....	43
4.3.3 - Voltametria cíclica .....	47
4.4 - Ensaio catalítico .....	49
4.4.1 - Ensaio catalítico dos complexos de rutênio(III) tetradentados.....	51
4.4.2 - Ensaio catalítico dos complexos de rutênio(III) tridentados.....	53
5 - CONCLUSÕES .....	57
6 - PERSPECTIVAS FUTURAS.....	59
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
APÊNDICE .....	70

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Catecóis e quinonas

O catecol (*orto*-dihidroxibenzeno) possui várias aplicações e é amplamente utilizado como precursor na produção de plásticos e borrachas, pesticidas, perfumes e medicamentos (HARTOG & WOUTERS, 1988; SCHWEIGERT *et. al.*, 2001). Catecóis também são produtos intermediários da degradação de compostos aromáticos e lignina por microrganismos. Nos mamíferos e seres humanos, catecóis podem ser encontrados como metabólitos na degradação do benzeno, estrógenos, neurotransmissores e seus precursores (adrenalina, dopamina, L-DOPA) (SCHWEIGERT *et al.*, 2001).

A sua estrutura é apresentada na FIGURA 1.1.

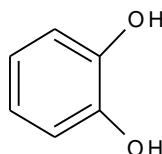


FIGURA 1.1- Estrutura do catecol (*orto*-difenol)

Industrialmente, catecóis substituídos são encontrados como subprodutos em usinas de petróleo, na degradação da celulose e constituem poluentes de água e solo. A toxicidade do catecol já foi observada em diversas formas de vida, inclusive em seres humanos. No entanto, a forma de ação desses compostos ainda não é bem compreendida. Apesar disso, há indícios de que a toxicidade desses compostos se dá de maneiras distintas nos diferentes organismos vivos e isso se dá em função da versatilidade de tais compostos, que podem atuar tanto como antioxidantes ou como prooxidantes, a depender do ambiente a que estão expostos (SCHWEIGERT *et al.*, 2001).

Diante da toxicidade deste, plantas, animais e microrganismos desenvolveram a capacidade de catalisar a oxidação de catecol a quinona. Mecanismos bastantes conhecidos envolvem enzimas como a catecol oxidase e a tirosinase (SCHWEIGERT *et al.*, 2001).

A oxidação do catecol a *o*-benzoquinona utilizando oxidantes como O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sob condições brandas tornou-se uma reação de grande interesse econômico e industrial. As quinonas representam uma ampla e variada família de metabólitos de distribuição natural. Nos últimos anos intensificou-se o interesse

nestas substâncias devido à sua importância nos processos bioquímicos vitais e também ao destaque que apresentam em variados estudos farmacológicos (SILVA et al., 2003; UCHIMIA & STONE, 2009). Na natureza, estão envolvidas em etapas importantes do ciclo de vida de seres vivos, principalmente nos níveis da cadeia respiratória e da fotossíntese (TURICK et al., 2002).

## **1.2 - Biodegradação de catecóis**

O transporte, a ativação e o metabolismo do dioxigênio são processos de grande importância para os seres vivos. Processos de oxidação que exigem a ativação do dioxigênio são desafiantes, diante disso, a natureza desenvolveu uma solução elegante para superar a barreira cinética para a ativação do dioxigênio usando metais de transição incorporados em proteínas, uma vez que estes possuem a habilidade de se ligar ao O<sub>2</sub> de forma reversível e ativá-lo. É assim que várias metaloenzimas podem catalisar a oxidação controlada e seletiva de compostos orgânicos como o catecol que é altamente tóxico e sua auto-oxidação não é espontânea em meio biológico. Compostos de coordenação que podem ativar dioxigênio tem recebido grande atenção em últimas décadas devido à sua capacidade de oxidar moléculas orgânicas que são de fundamental importância para a vida (HOLM et al., 1996; SOLOMON et al., 1996; DEY & MUKHERJEE, 2014).

Dentre as enzimas que degradam os catecóis destacam-se a catecol oxidase e as catecol dioxigenases, estas últimas podem ser divididas em duas grandes categorias com base na posição de clivagem do anel: dioxigenases intradiol e extradiol (SANKARALINGAM et al., 2014). A FIGURA 1.2 mostra os produtos da biodegradação de catecóis catalisada pelas enzimas.

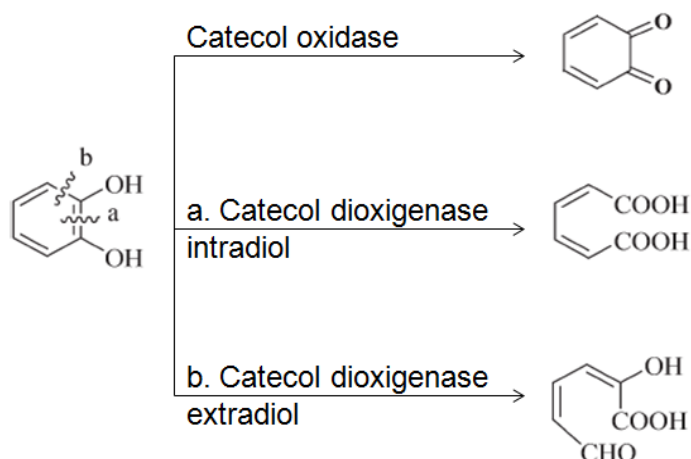


FIGURA 1.2 - Biodegradação de catecóis catalisadas por metaloenzimas (LO et al., 2009, BALAMURUGAN et al., 2014).

Catecol oxidase é uma enzima dinuclear de Cu(II) contendo um sítio ativo tipo 3 (FIGURA 1.3), contém em seu centro ativo dois átomos de cobre rodeados por três átomos de nitrogênio de resíduos da histidina, a qual oxida catecol a quinona e reduz o dioxigênio à água. Em 1998, KREBS e colaboradores (citado por KOVAL et al., 2006) reportaram a estrutura do cristal da catecol oxidase isolada da *Ipoema batatas* (batata doce) na qual revelou que o sítio ativo é constituído por uma ponte hidroxio dicobre (II) onde cada centro de cobre (II) é coordenado três nitrogênios histidina e adota um ambiente quase piramidal trigonal com um átomo de nitrogênio no sítio apical (KLABUNDE et al., 1998). A *o*-benzoquinona formada é altamente reativa e pode sofrer auto-polimerização formando melanina, um pigmento marrom, e esse processo é responsável pela proteção de tecidos danificados contra agentes patogênicos e insetos (DEVERALL, 1961; BANU et al., 2008).

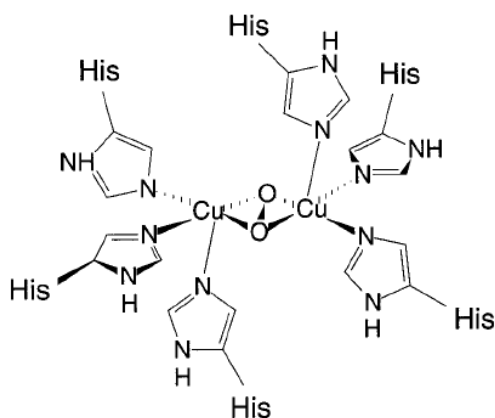


FIGURA 1.3 - Sítio ativo da enzima catecol oxidase (GERDEMANN et al., 2002).

Na natureza, as enzimas mononucleares de ferro não-heme executam uma variedade de funções biológicas importantes para manter o ciclo do carbono. Biodegradação de ocorrência natural de moléculas aromáticas por bactérias do solo envolve a clivagem oxidativa de catecol e outros di-hidroxi-aromáticos, que são fontes de carbono para seu crescimento (QUE & HO, 1996; SOLOMON et al., 2000). Entre eles está a família de enzimas mononucleares não-heme catecol dioxigenases, os quais catalisam a clivagem oxidativa de catecol ou seus derivados, com inserção de ambos os átomos de oxigênio do dioxigênio no anel aromático do substrato e convertem os compostos aromáticos em compostos alifáticos. Enzimas catecol dioxigenase podem ser classificadas em dois tipos, catecol dioxigenase intradiol que utiliza um centro de ferro(III) não-heme para catalisar a clivagem da ligação carbono-carbono entre os dois grupos hidroxila formando um anidrido mucônico e catecol dioxigenase extradiol, que utiliza um centro de ferro(II) não-heme para catalisar a clivagem da ligação carbono-carbono adjacente aos dois grupos hidroxila para formar 2-hidroximucônico semialdeído como produto (COSTAS et al., 2004; ABU-OMAR et al., 2005; BRUIJNINCX et al., 2007; SANKARALINGAM et al., 2014; BALAMURUGAN et al., 2014).

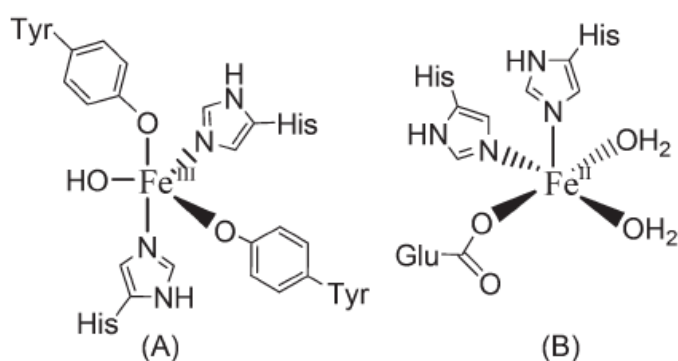


FIGURA 1.4 - Estrutura do sítio ativo das enzimas catecol dioxigenase (A) intradiol e (B) extradiol (BALAMURUGAN et al., 2014).

Esta dissertação discutirá apenas sobre a catecol oxidase que é de interesse deste trabalho, com respeito à catálise da oxidação da 3,5-di-*terc*-butilcatecol à sua respectiva benzoquinona.

### 1.3 - Mecanismo da Catecol Oxidase

O primeiro mecanismo proposto para o ciclo catalítico da enzima foi descrito por Solomon e colaboradores (FIGURA 1.5). Propõe-se que este mecanismo inicia-se nas formas met ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ) da enzima. O substrato (difeno) liga-se de maneira bidentada, na forma met, seguido da oxidação do substrato à sua quinona e a formação da forma reduzida da enzima. A ligação do oxigênio molecular leva à forma oxi ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ ) e sofre um ataque de uma segunda molécula de substrato. A oxidação para a formação da segunda molécula de quinona forma novamente a forma met e o ciclo catalítico é reiniciado.

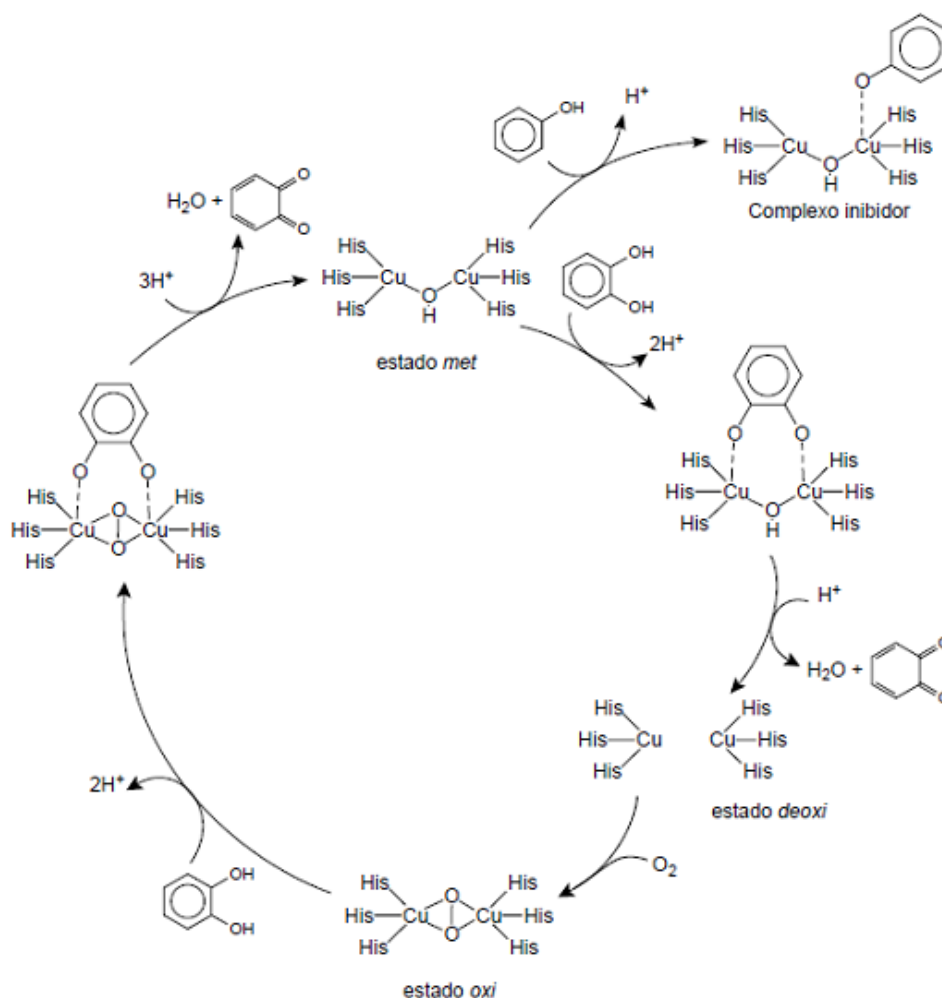


FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto do ciclo catalítico da oxidação de catecol pela catecol oxidase (GERDEMANN et al., 2002).

A habilidade dos complexos de cobre em oxidar fenóis e catecóis tem sido conhecida por pelo menos 40 anos. Em 1964, GRINSTEAD reportou a oxidação de 3,5-di-*terc*-butilcatecol a sua respectiva benzoquinona com 55% de rendimento em metanol:água 75% na presença de 1% de cloreto de cobre(II). Ao longo dos

anos, vários complexos de cobre(II) têm sido estudados como modelos da catecol oxidase. Um dos pioneiros no estudo mecanístico da oxidação de catecol catalisada por complexos de cobre(II) foi apresentada por LINTVEDT & THURUYA. Nesse estudo da cinética de reação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol com dióxigênio catalisada pelo complexo bis(1-fenil-1,3,5-hexanotriionato)dicobre(II), a reação é de primeira ordem em relação ao substrato e segunda ordem em relação ao Cu<sup>II</sup>. Na literatura encontram-se muitos outros estudos mecanísticos.

OISHI e colaboradores (citado por KOVAL et al., 2006) reportaram altas atividades catalíticas de complexos binucleares de cobre(II) na oxidação de 3,5-di-*tert*-butilcatecol em relação aos seu análogos mononucleares, auxiliando assim, a corroborar a teoria de LINTVEDT & THURUYA (citado por KOVAL et al., 2006), sobre a formação do intermediário ativo dicobre-catecolato no processo catalítico.

Os estudos mecanísticos de DEMMIN et al. (1981), apresentaram as principais etapas do processo catalítico: (1) formação de um intermediário dicobre(II)-catecolato; (2) transferência de elétrons do anel aromático para os dois centros de cobre(II), resultando na formação de *orto*-quinona e redução dos centros metálicos para cobre(I); (3) reação irreversível das espécies de cobre(I) com O<sub>2</sub>, resultando no aduto cobre(II)-dióxigênio; e (4) reação do aduto com catecol, regenerando a espécie dicobre(II)-catecolato inicial e formação de água como subproduto.

## 1.4 - Bases de Schiff

Bases de Schiff são preparadas mediante reação de condensação entre uma amina primária e um composto que apresente um grupo carbonila ativo, formando grupos imina, R'R''C=NR''' (FIGURA 1.6). Tais bases podem ser: mono, bi, tri, tetra, penta ou polidentadas (COZZI, 2004).

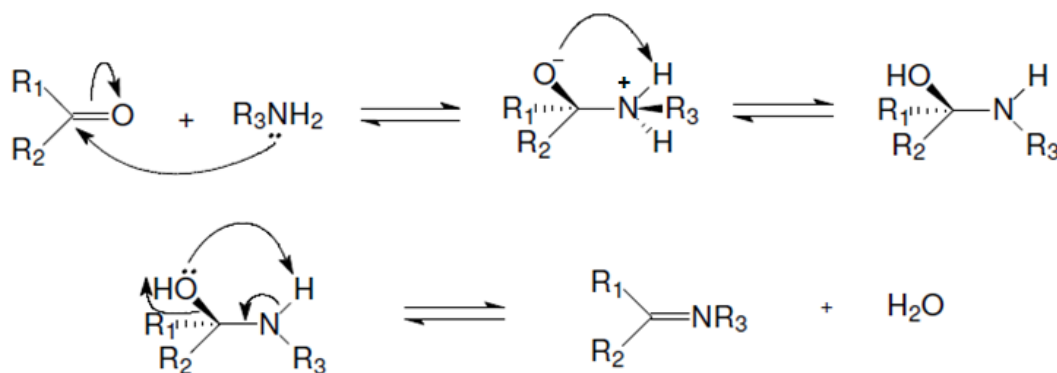


FIGURA 1.6 - Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY et al., 2000).

Escolhendo-se as aminas apropriadas e os substituintes dos compostos carbonilados, efeitos estéreos e eletrônicos podem ser facilmente ajustados, conferindo grande versatilidade às bases de Schiff. Isso torna seus complexos de metais de transição bastante interessantes para as mais diversas aplicações. Os efeitos estereoquímicos e a seletividade destes sistemas também podem ser aumentados pela incorporação de um ou mais centros quirais na esfera de coordenação (JACOBSEN, 1993; LARROW et al., 1994).

São importantes intermediários em sínteses de alguns compostos bioativos como as  $\beta$ -lactamas (VENTURINI, 2002) e têm apresentado significativos resultados em testes de atividade biológica, tais como antifúngica, antibacteriana (JARRAHPOUR et al., 2004), antimicrobiana e antitumoral (EL-MASRY et al., 2000; ÜNVER et al., 2005). Outra descoberta recente foi a indução de aldeídos para formação de bases de Schiff no DNA (WANG et al., 2001). Estes são conhecidos como mutagênicos e capazes de promover aberrações cromossômicas em células de mamíferos em meio de cultura. Além disso, as bases de Schiff estão sendo sintetizadas e estudadas pela possibilidade de sua utilização como cristais líquidos ferroelétricos (MERLO et al., 2001), pois o grupo  $\text{CH}=\text{N}$ - estabelece uma ponte para a transmissão dos efeitos eletrônicos entre os anéis aromáticos.

As bases de Schiff assimétricas, bem como seus análogos quirais, apresentam muitas vantagens em relação às bases de Schiff simétricas quando se trata do estudo da composição e geometria dos sítios de ligação dos íons metálicos em metaloproteínas (BU et al., 1997). Além disso, sua produção em larga escala é barata, o que juntamente com sua eficiência e seletividade faz com que estejam se tornando predominantes como ligantes em estudos de catalisadores assimétricos



(BURKE et al., 1980; KWIATKOWSKI et al., 1984; ATKINS et al., 1985; DU et al., 1997; KURESHY et al., 1999; LI et al., 2001).

Dentre os diversos tipos de bases de Schiff, os ligantes do tipo salen (FIGURA 1.7) são utilizados extensivamente na complexação de metais de transição e de metais representativos (UCHIDA et al., 2001). A grande utilização destes ligantes é devido: (I) a síntese de uma grande variedade de derivados substituídos tanto assimétricos quanto quirais é relativamente fácil; (II) a introdução de centros estereogênicos próximos ao metal facilita a transmissão da informação estereoquímica; (III) o grupo imina apresenta alguma similaridade com a “ligação imidazol” postulada em enzimas e o grupo fenolato mimetiza o grupo tirosinato presente em sistemas biológicos; (IV) os efeitos eletrônicos e estéreos dos complexos podem ser ajustados através da introdução de substituintes apropriados ao ligante (LARROW et al., 1994; FATIBELLO-FILHO et al., 2007).

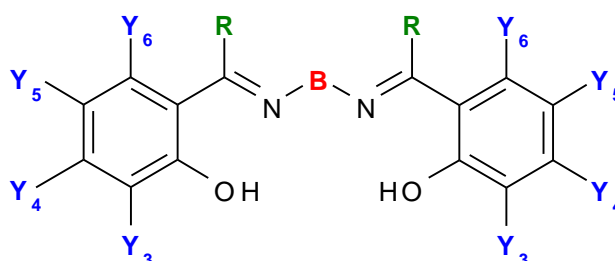


FIGURA 1.7 - Estrutura de um ligante salen tetradentado genérico onde **B** é um grupo alquila ou arila; **R** é: H; **Y<sub>N</sub>** são substituintes.

## 1.5 - Complexos de Rutênio e suas aplicações

Embora “raro”, o rutênio, está disponível sob várias formas comerciais como o  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , sendo estes os que mais se destacam como precursores na síntese de outros compostos de coordenação.

O rutênio destaca-se entre os metais de transição pela sua capacidade de formação de compostos de coordenação assumindo estados de oxidação que variam do -2 ao +8, exceto o -1. A variação de estados de oxidação, em especial os estados +2 e +3, confere ao rutênio uma química muito diferenciada em que ocorre a interconversão entre as configurações  $d^6$  e  $d^5$ , o que confere uma preferência quanto à estabilidade de complexos penta e hexacoordenados (SEDDON, 1981).

O íon Ru(III) se comporta como uma espécie dura apresentando uma inércia com relação à troca de ligantes, o que confere uma grande afinidade por ligantes saturados (TAUBE, 1978). Com isto a interação por retrodoação nos compostos de coordenação de Ru(III) não é tão significativa quanto nos compostos formados por Ru(II). O íon Ru(II) apresenta configuração  $d^6$ , e na maioria dos compostos apresentam seus elétrons emparelhados nos orbitais  $t_{2g}$  assumindo uma configuração de baixo spin. Essas características fazem com que o Ru(II) se comporte como um íon doador relativamente macio, pois há uma grande interação por ligantes insaturados macios, com orbitais vazios, por exemplo os N-heterocíclicos. Porém isto não caracteriza que Ru(II) não forme compostos de coordenação estáveis com ligantes saturados (SEDDON et al., 1984).

Mesmo que a interação de rutênio com ligantes do tipo  $\pi$ -insaturados esteja vinculada ao seu estado de oxidação, esta mudança não obrigatoriamente altera a sua esfera de coordenação, o que confere uma grande variedade de estudos de reatividade de ligantes com esta alteração. Embora o Ru(III) não apresente as mesmas características que Ru(II), ambos possuem compostos de coordenação desenvolvidos para estudos de reatividade catalítica, seja homogênea ou heterogênea.

Complexos de rutênio são conhecidos como compostos versáteis na transferência de elétrons e de energia. Devido a estas características únicas, complexos de rutênio apresentam uma vasta gama de aplicações em diversas áreas de pesquisa, como a fotossíntese artificial, dispositivos fotomoleculares, sondas biológicas, catalisadores de oxidação e síntese orgânica. Nas últimas duas décadas, os ligantes do tipo salophen e seus complexos têm recebido muita atenção, principalmente por causa de suas inúmeras aplicações nos domínios da síntese e catálise (THANGADURAI et al., 2004; PRIYAREGA et al., 2007; HATEFI et al., 2010). Diversos trabalhos são encontrados na literatura relatando a síntese de complexos de rutênio com bases de Schiff, podemos verificar que existem várias possibilidades de aplicações desses complexos em reações catalíticas como: ciclopropanação, epoxidação, aziridinação, sulfimidação e reações Diels-Alder (MAN et al., 2008).

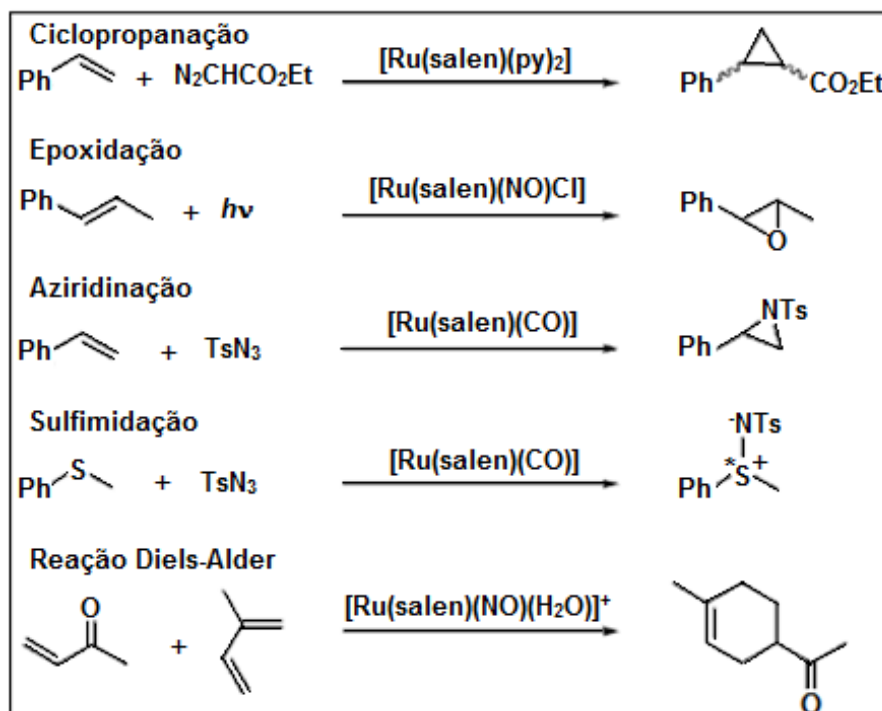


FIGURA 1.8 - Exemplos de complexos de rutênio salen como catalisadores ativos em sínteses orgânicas (MAN et al., 2008).

## 1.6 - Atividade catecolase de complexos contendo bases de Schiff

Muitos trabalhos na literatura reportam a atividade catecolase para uma série de compostos de coordenação com diferente metais como Cu(II), Mn(III), Ni(II), Fe(III) e Ru(III) contendo ligantes bases de Schiff. Nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo promissores catalisadores com atividade catecolase utilizando ligantes bases de Schiff do tipo salen e salophen.

Nos trabalhos de MOTA-SILVA (2011), complexos binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentadas (FIGURAS 1.9(b)) em condições brandas, temperatura 25 °C e utilizando oxigênio molecular como oxidante, apresentaram conversões na oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol de 99,03%. Estes valores de conversão são comparáveis aos obtidos por MIDÕES e colaboradores (2008), onde foi obtido 98% de conversão do 3,5- di-*terc*-butilcatecol à respectiva quinona em 24 horas com complexos mononucleares de cobre(II).

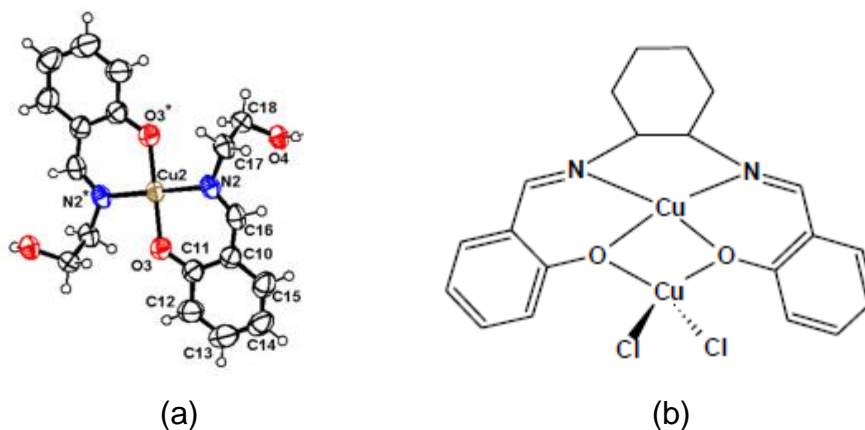


FIGURA 1.9 - Estruturas dos complexos de Cobre(II) contendo bases de Schiff, estudados por nosso grupo, com atividade catecolase: (a) MIDÕES et al., 2007 e (b) MOTA-SILVA, 2011.

No trabalho de CRUZ JÚNIOR (2014), complexos de ferro(III) com bases de Schiff tetradentadas (FIGURA 1.10(b)) apresentaram valores de conversão oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol na sua respectiva quinona de 61,3% em 24 horas, este valor é comparável com um complexo dinuclear de ferro(III) contendo base de Schiff cujo valor de conversão foi de 64,3% em 24 horas, reportado por MITRA e colaboradores (2014).

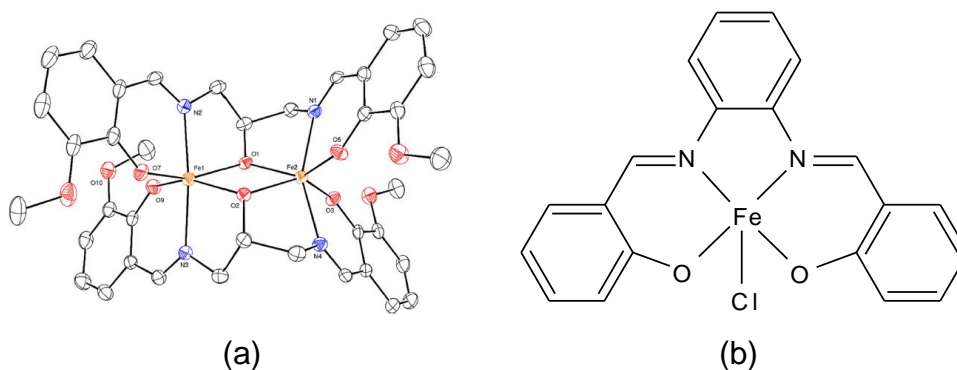


FIGURA 1.10 - Estruturas dos complexos de ferro(III) contendo bases de Schiff, com atividade catecolase: (a) MITRA et al., 2014 e (b) CRUZ JÚNIOR, 2014.

Alguns complexos de Ru(III) contendo bases de Schiff são encontrados na literatura como catalisadores na oxidação de 3,5-di-*tert*-butilcatecol na sua respectiva quinona. PEARLY e colaboradores (2007) e CHITTILAPPILLY e colaboradores (2008) reportaram porcentagem de conversão do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol em sua respectiva quinona em 30 minutos de 43,1% e 9,2%,

respectivamente, catalisados por complexos de rutênio(III) contendo bases de Schiff, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante em  $25^\circ\text{C}$ .

Com base em tudo que foi discutido anteriormente, faz-se interessante um estudo das propriedades dos complexos mononucleares de rutênio(III) contendo bases de Schiff como catalisadores na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

## 2 - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Sintetizar ligantes bases de Schiff tetradentadas do tipo salophen derivados do salicilaldeído e uma das seguintes diaminas: (a) 1,2-fenilenodiamina; (b) 4-metil-1,2-fenilenodiamina; (c) 4-cloro-1,2-fenilenodiamina; (d) 4-nitro-1,2-fenilenodiamina e caracterizá-los por meio de ponto de fusão, espectroscopias vibracional e eletrônica, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , análise elementar e voltametria cíclica;
- A partir destes ligantes, sintetizar complexos de Ru(III);
- Sintetizar ligantes tridentados do tipo salophen (*in situ*) e em seguida sintetizar também *in situ* seus complexos de Ru(III);
- Caracterizar os complexos pelas técnicas: ponto de fusão, condutividade, espectroscopias vibracional e eletrônica e voltametria cíclica;
- Realizar ensaios catalíticos dos complexos sintetizados na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol a 3,5-di-*tert*-butilbenzoquinona utilizando peróxido de hidrogênio uréia (UHP) como oxidante a fim de observar o efeito dos diferentes substituintes na posição 4 do anel imínico.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1- Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: salicilaldeído, 1,2-fenilenodiamina, 4-metil-1,2-fenilenodiamina, 4-cloro-1,2-fenilenodiamina, 4-nitro-1,2-fenilenodiamina, cloreto de rutênio hidratado, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, todos de procedência Aldrich, com grau de pureza 98%, mercúrio metálico P.A. de procedência Reagen, ácido clorídrico concentrado de procedência Mallinckrodt e cloreto de potássio de procedência Alfa. Esses reagentes foram utilizados sem tratamento prévio. O iodeto de céσιο, de procedência Aldrich, foi seco em estufa antes de utilizado. O substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol, o produto de oxidação 3,5-di-*terc*-butilquinona e o oxidante peróxido de hidrogênio uréia 97% (UHP), também de procedência Aldrich, foram utilizados como recebidos.

#### 3.2- Sínteses dos ligantes tetradentados

Os ligantes foram sintetizados segundo procedimento (FELÍCIO et al., 1999): Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos aproximadamente 32 mmol de salicilaldeído em 30 mL de etanol. Posteriormente foram adicionados aproximadamente 15 mmol da diamina apropriada, deixou-se sob agitação magnética e aquecimento até o meio reacional refluxar. O refluxo foi mantido durante cerca de 3 horas. Desligou-se o aquecimento, mantendo o sistema sob agitação e evaporou-se a solução etanólica até reduzir o volume para 5 mL e atingir a temperatura ambiente, em seguida, adicionou-se 50 mL de água destilada para precipitar. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com etanol gelado. Armazenou-se o sólido no dessecador por uma semana.

#### 3.3 - Síntese do precursor $K_2[RuCl_5(H_2O)]$

O precursor  $K_2[RuCl_5(H_2O)]$  foi sintetizado como descrito na literatura (MERCER, 1965), onde em um Schlenck foi colocado 3,8 mmols de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  e 125 mL de ácido clorídrico concentrado e aqueceu-se até a completa dissolução. Adicionou-se 2 mL de mercúrio metálico e quantidade estequiométrica de cloreto de potássio, refluxou-se por 4 horas. Separou-se a solução do mercúrio. Reduziu-se o volume e acrescentou-se etanol gelado. Filtrou-se o precipitado marrom-avermelhado sob vácuo em um funil de placa sinterizada. O produto foi armazenado no dessecador por uma semana.

### **3.4 - Sínteses dos complexos de Ru(III) com ligantes tetradentados**

Os complexos de rutênio(III) foram obtidos segundo o procedimento a seguir (KHAN et al., 1988): Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos aproximadamente 0,3 mmol de ligante tetradentado apropriado em 40 mL de N,N-dimetilformamida. Em seguida, adicionou-se 0,3 mmol de precursor  $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ . Deixou-se sob aquecimento e agitação por cerca de 4 horas. Desligou-se o aquecimento, filtrou-se a solução para separar o cloreto de potássio e manteve-se a solução filtrada sob agitação até secar. Adicionou-se 10 mL de dicloroetano a fim de dissolver o composto e acrescentou-se 30 mL de hexano, o que levou à precipitação deste composto. O sólido foi então lavado com hexano e seco em dessecador sob vácuo.

### **3.5 - Sínteses dos complexos de Ru(III) com ligantes tridentados**

Os complexos tridentados foram sintetizados utilizando os ligantes tridentados gerados *in situ*, utilizando o método de CHEN e colaboradores (2009). Em um béquer de 100 mL foi dissolvido 1 mmol da diamina apropriada em 40 mL de etanol e adicionou-se lentamente 1 mmol de salicilaldeído. A mistura foi deixada sob agitação por 2 horas. Em seguida, foi adicionado 1 mmol de  $RuCl_3 \cdot x \cdot H_2O$  dissolvido em metanol e a solução foi mantida sob agitação e refluxo por 4 horas. Após reduzir o volume da solução, esta foi resfriada até temperatura ambiente e então adicionou-se 30 mL de dicloroetano, o que ocasionou a formação de um precipitado. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com dicloroetano, sendo posteriormente seco em dessecador sob vácuo.

## **3.6 - Instrumentação e caracterizações**

### **3.6.1 - Testes de solubilidade**

Determinou-se a solubilidade dos ligantes e complexos utilizando uma série de solventes polares e apolares (água, etanol, acetonitrila, hexano, dimetilsulfóxido, metanol e clorofórmio). Utilizou-se 1 mg de amostra para cada 1 mL de solvente. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C).



### **3.6.2 - Medidas de ponto de fusão**

Os valores dos pontos de fusão foram determinados em um equipamento MARCONI MA 324, pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética (LSICC) do Departamento de Química da UFSCar.

### **3.6.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro SHIMADZU IRTracer-100 do Departamento de Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 240  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de CsI, seguindo a proporção de 2-3 mg de amostra para cada 100 mg de sal. Os sais foram mantidos em estufa a 120 °C e macerados antes de serem utilizados.

### **3.6.4 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível**

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética (LSICC) do Departamento de Química da UFSCar. As soluções, com concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , foram preparadas utilizando como solventes acetonitrila, DMSO, metanol ou etanol, dependendo da solubilidade do composto em questão. Estas soluções foram posteriormente diluídas para  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . As medidas foram feitas utilizando cubetas com caminho óptico de 1,0 cm e obedecendo sempre à faixa de transparência do solvente utilizado no preparo das amostras.

### **3.6.5 - Medidas de condutância**

As medidas de condutância foram obtidas utilizando o condutivímetro MARCONI MA-521 pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética (LSICC) do Departamento de Química da UFSCar, utilizando soluções dos complexos em solventes adequados, com concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.6.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4T do Departamento de Química da UFSCar, utilizando como solvente  $\text{CDCl}_3$  e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

### 3.6.7 - Análises elementares

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas utilizando-se um analisador CHN modelo EA 1108 da FISOONS, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.6.8 - Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se o Potenciostato modelo PGSTAT302N (GPES&FRA), software Autolab, pertencente ao Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica (LaFIB) de responsabilidade da Prof<sup>a</sup> Rose Maria Carlos do Departamento de Química da UFSCar. Utilizou-se uma cela eletroquímica de vidro, com capacidade de 10 mL, e três eletrodos: um eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , em solução  $0,1\text{mol/L}^{-1}$  de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) no solvente adequado mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de tarugos de platina (Pt) de 1mm e 4mm, respectivamente. O eletrólito de suporte utilizado foi o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $\text{TBA}(\text{PF}_6)$ ) dissolvido em acetonitrila, na concentração de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$ . As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente em uma faixa de potencial de 1,5 V até -1,5 V e velocidade de varredura de  $0,1\text{V.s}^{-1}$ .

### 3.6.9 - Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, em espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC, em 400 nm.

Para reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-DTBC), preparou-se uma solução do substrato ( $1 \times 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ ) em metanol antes de cada

ensaio. Preparou-se também solução dos complexos ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e do oxidante peróxido de hidrogênio amônia ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ambos em metanol.

Todos os ensaios foram realizados sob temperatura constante de  $25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$  em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, vedadas com tampa, onde foram adicionados  $30 \mu\text{L}$  da solução estoque do complexo em estudo (concentração final de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), volume adequado do oxidante, cuja concentração final foi  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , e o volume de 3 mL foi completado com metanol. O início da reação era dado pela adição de  $300 \mu\text{L}$  de solução do substrato a ser oxidado, 3,5-di-*terc*-butilcatecol (concentração final de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

A reação foi acompanhada pela formação do produto, observada pelo aumento da absorvância da banda no comprimento de onda 400 nm, característica da formação da 3,5-di-*terc*-butilquinona, aumento esse medido a cada 30 minutos por 24 horas. Para quantificar os resultados obtidos no UV-vis, foi construída uma curva de calibração a partir de concentrações conhecidas do substrato.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterização dos ligantes tetradentados

Na literatura há uma infinidade de publicações reportando a síntese e a caracterização dos ligantes empregando os mais variados métodos físicos e espectroscópicos, uma vez que estes não são inéditos. Esta seção mostra apenas uma breve caracterização destas bases de Schiff, para determinar que elas foram realmente obtidas e com graus de pureza satisfatórios e também para comparar suas características com as dos complexos obtidos.

#### 4.1.1 - Dados gerais dos ligantes tetradentados

Os ligantes foram sintetizados com rendimentos altos, sendo que o ligante NO<sub>2</sub>-Salophen apresentou o menor rendimento devido à baixa reatividade de sua respectiva diamina, e grau de pureza satisfatório. As estruturas dos ligantes estão representadas na FIGURA 4.1. Os dados gerais de caracterização dos ligantes, como ponto de fusão, rendimentos e análise elementar, estão apresentados na TABELA 4.1. Somente o ligante Salophen possui resultado de análise elementar, devido a problemas técnicos, as amostras dos outros três ligantes ainda não foram analisadas.

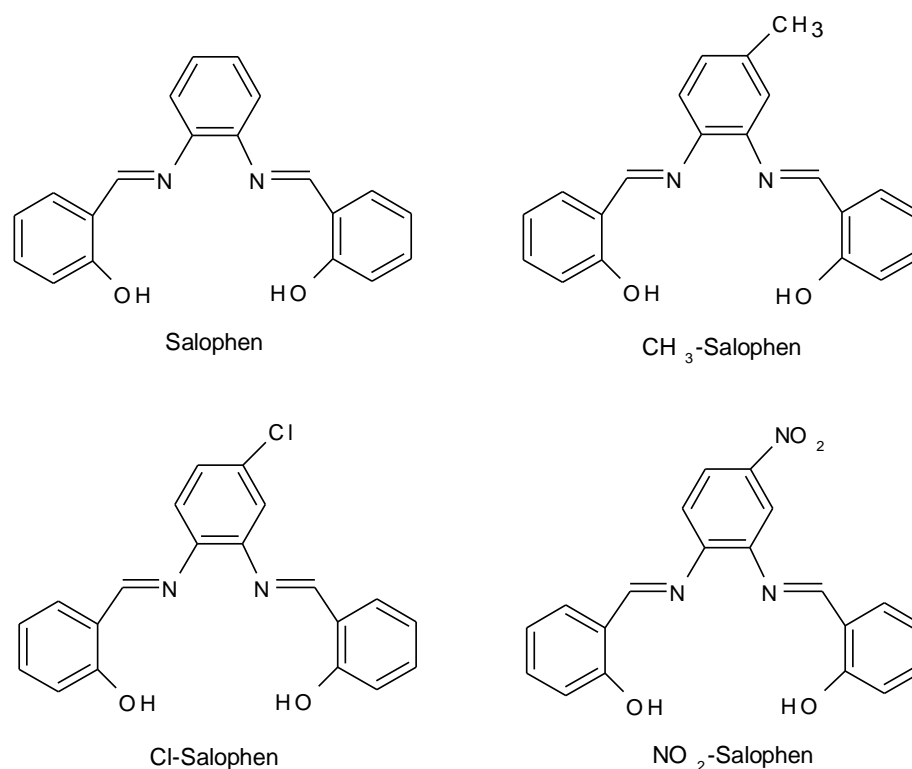


FIGURA 4.1 - Estruturas das bases de Schiff

TABELA 4.1 - Dados gerais dos ligantes tetradentados obtidos.

Ligante	M.M. (g/mol)	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)	Análise elementar Calc. (exp.) %		
					C	H	N
Salophen	316,35	amarelo	150-152	82,0	75,93 (75,05)	5,10 (4,76)	8,86 (9,17)
CH <sub>3</sub> -Salophen	330,38	amarelo	115-118	77,3	76,34	5,49	8,48
Cl-Salophen	350,80	amarelo	120(d)	85,5	68,48	4,31	7,99
NO <sub>2</sub> -Salophen	361,35	amarelo	166-169	54,2	66,48	4,18	11,63

d:degradação

A solubilidade dos ligantes foi testada, de forma qualitativa, em solventes com diferentes graus de polaridade. A TABELA 4.2 mostra o resultado deste teste que nos auxiliou na escolha do solvente adequado para caracterização dos compostos.

TABELA 4.2 - Testes de solubilidade para os ligantes tetradentados.

Ligante	Solvente						
	H <sub>2</sub> O	EtOH	CH <sub>3</sub> CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl <sub>3</sub>
Salophen	I	PS	S	I	S	PS	S
CH <sub>3</sub> -Salophen	I	S	S	PS	S	S	S
Cl-Salophen	I	S	S	PS	S	S	S
NO <sub>2</sub> -Salophen	I	S	S	I	S	S	S

PS - Parcialmente solúvel; S - Solúvel; I - Insolúvel.

#### 4.1.2 - Ressonância magnética nuclear

Os ligantes foram submetidos a experimentos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN, os quais nos auxiliaram na determinação estrutural dos compostos obtidos. O solvente utilizado foi CDCl<sub>3</sub> e os espectros obtidos foram analisados em comparação com dados presentes na literatura (SILVERSTEIN et al., 1979; SIGNORINI et al., 1996; MARQUES 1998; FELÍCIO et al., 1999; PAVIA et al., 2001; ROZWADOWSKI et al., 2002; MARQUES, 2002; ROMERA, 2007; DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).

A FIGURA 4.2 ilustra o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do ligante Salophen, em  $\text{CDCl}_3$ . Os espectros de  $^1\text{H}$  dos demais ligantes encontram-se representados no APÊNDICE.

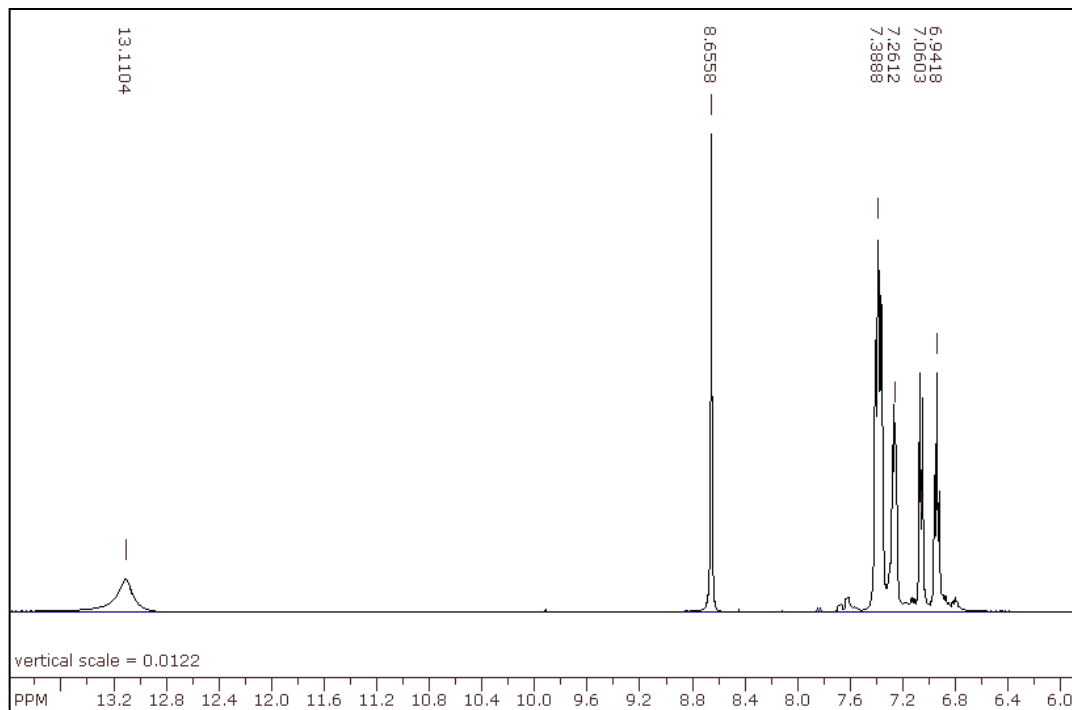


FIGURA 4.2 - Ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante Salophen. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ .

TABELA 4.3 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes tetradentados, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).

Ligante	$\delta \text{CH}_3$	$\delta$ fenil	$\delta \text{N}=\text{CH}$	$\delta \text{OH}$
Salophen	-	6,94 (t); 7,06(d); 7,26 (m); 7,38(m)	8,65 (s)	13,11 (s)
$\text{CH}_3$ -Salophen	2,34 (s)	6,94 – 6,97 (m); 7,06 (d); 7,24 – 7,30 (m)	8,54 (s)	12,98(s); 13,05 (s)
Cl-Salophen	-	6,94 – 7,05 (dd); 7,19 – 7,21 (m); 7,25 – 7,28 (m); 7,40 (d)	8,63 (s) <sup>L</sup>	12,80 (s); 12,91 (s)
$\text{NO}_2$ -Salophen	-	7,99 – 7,95 (dd); 7,92 (d); 7,42 – 7,34 (m); 7,00 – 6,91(m); 6,68 (d)	8,65 (s)	12,30 (s)

L = sinal alargado; s: singleto; d: duplete; dd: duplo duplete; t: tripleto; m: multipleteo.

Quando analisamos os ligantes, observamos os efeitos eletrônicos dos substituintes em todo o espectro. Uma característica dos ligantes é que, como os substituintes nos anéis das diiminas estão em posição *meta* e *para* em relação aos dois grupos imina, há um desdobramento de praticamente todos os hidrogênios dos ligantes CH<sub>3</sub>-Salophen, Cl-Salophen e NO<sub>2</sub>-Salophen em relação ao ligante Salophen. Os substituintes apresentam suas características de doadores ou receptores de elétrons em relação aos deslocamentos químicos dos hidrogênios imínicos e fenólicos, evidenciando a assimetria da posição do grupo substituinte. O ligante NO<sub>2</sub>-Salophen apresenta deslocamentos químicos mais altos para o hidrogênio imínico do que o ligante Cl-Salophen, enquanto que o ligante CH<sub>3</sub>-Salophen apresenta deslocamento químico mais baixo deste hidrogênio. Já o deslocamento do hidrogênio fenólico é observado o efeito contrário, sugerindo que o substituinte doador de elétrons torna o grupo fenolato mais ácido, enquanto diminui o caráter de dupla ligação das iminas.

O espectro de <sup>13</sup>C RMN do ligante Salophen, em CDCl<sub>3</sub> encontra-se representado na FIGURA 4.3. Para atribuir os carbonos aos seus respectivos sinais, utilizamos o sistema de numeração representado na FIGURA 4.4.

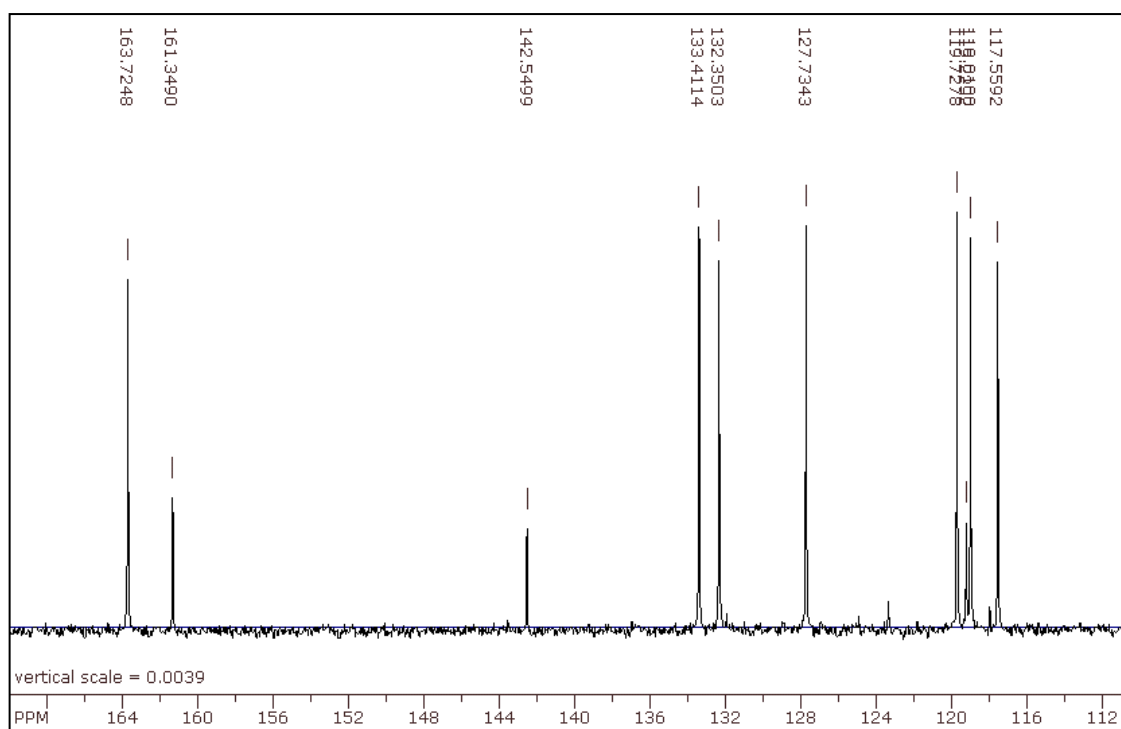


FIGURA 4.3 - Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C do ligante Salophen. Solvente CDCl<sub>3</sub>.

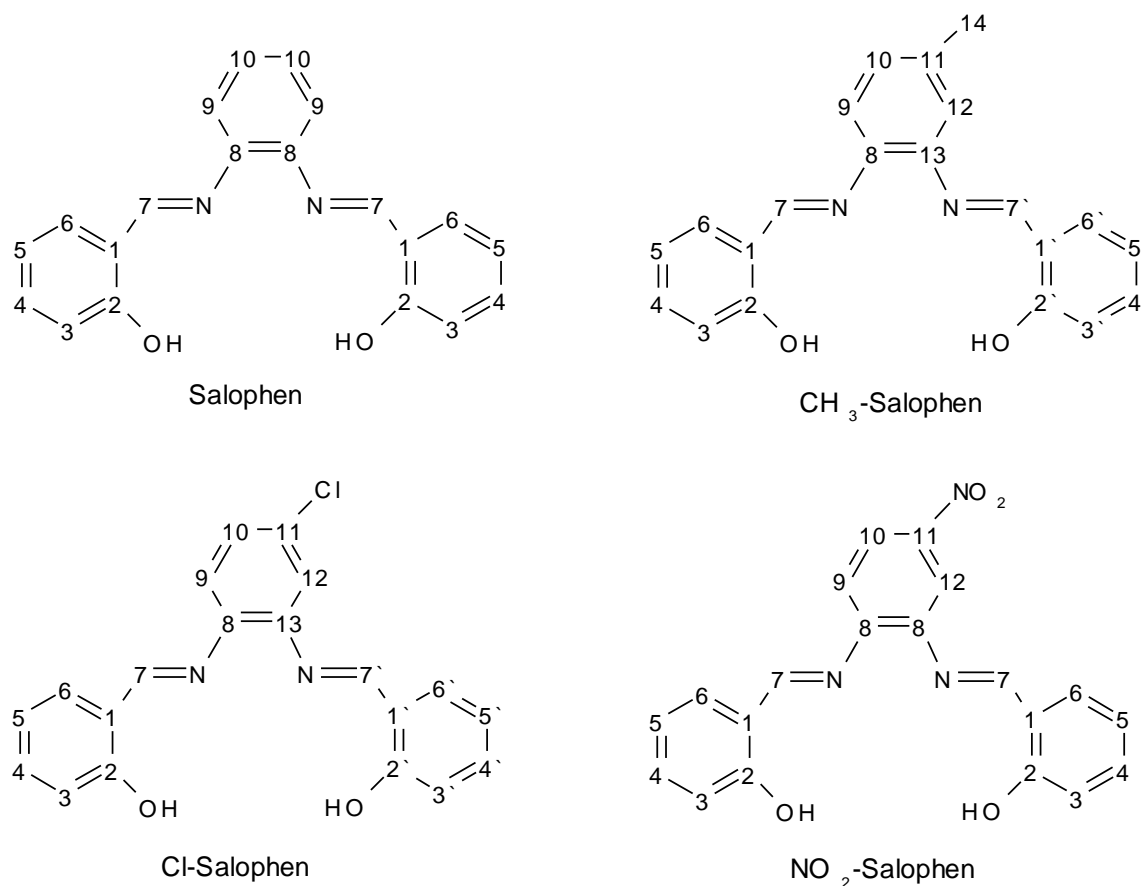


FIGURA 4.4 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de <sup>13</sup>C RMN dos ligantes tetradentados.

Assim como observado para os espectros de <sup>1</sup>H RMN, não há um deslocamento significativo para grande parte dos deslocamentos químicos dos carbonos, principalmente na região atribuída ao anel fenólico, com exceção do ligante NO<sub>2</sub>-Salophen que não apresentou desdobramento dos sinais próximos às iminas (C7 e C8). Nenhum efeito significativo pôde também ser atribuído à variação do caráter doador de elétrons dos substituintes das diiminas aromáticas. Isso é observado mesmo em sinais os quais são diretamente afetados por esses efeitos, pertencentes aos carbonos C-OH e C=N (C2 e C7, respectivamente).



TABELA 4.4 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes tetradentados em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).

Ligante	Salophen	CH <sub>3</sub> -Salophen	Cl-Salophen	NO <sub>2</sub> -Salophen
C1; C1'	119,7 (s)	120,4 (s)	119,9 (s)	119,0 (s)
C2; C2'	161,4 (s)	161,3 (d)	161,3 (d)	160,7 (s)
C3; C3'	117,6 (s)	117,5 (d)	117,3 (s)	113,7 (s)
C4; C4'	133,4 (s)	133,2 (d)	133,7 (d)	134,2 (s)
C5; C5'	119,0 (s)	118,9 (d)	119,2 (d)	117,2 (s)
C6; C6'	132,4 (s)	132,3 (s)	132,9 (s)	132,9 (s)
C7 e C7'	163,7 (s)	162,8 (s); 163,6 (s)	163,9 (s); 164,5 (s)	164,6 (s)
C8	142,5 (s)	142,5 (s)	143,5 (s)	139,2 (s)
C9	127,7 (s)	128,3 (s)	127,5 (s)	119,7 (s)
C10	119,2 (s)	119,3 (s)	120,7 (s)	124,4 (s)
C11	-	137,9 (s)	132,5 (d)	146,9 (s)
C12	-	132,1 (s)	129,1 (s)	114,7 (s)
C13	-	139,9 (s)	141,2 (s)	
C14	-	21,1 (s)	-	-

s: singleto; d: duplete.

#### 4.1.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro vibracional do ligante Salophen (FIGURA 4.5) é característico para os ligantes bases de Schiff obtidos nesse trabalho e as atribuições tentativas para as bandas mais relevantes observadas para os espectros vibracionais dos ligantes encontram-se resumidas na TABELA 4.5. As bandas observadas nos espectros vibracionais dos ligantes, na região entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 250 cm<sup>-1</sup>, foram atribuídas mediante comparações com compostos similares da literatura (SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI et al., 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et al., 1999; PAVIA, et al., 2001; MARQUES, 2002; DOS SANTOS, 2007; ROMERA, 2007; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2014).

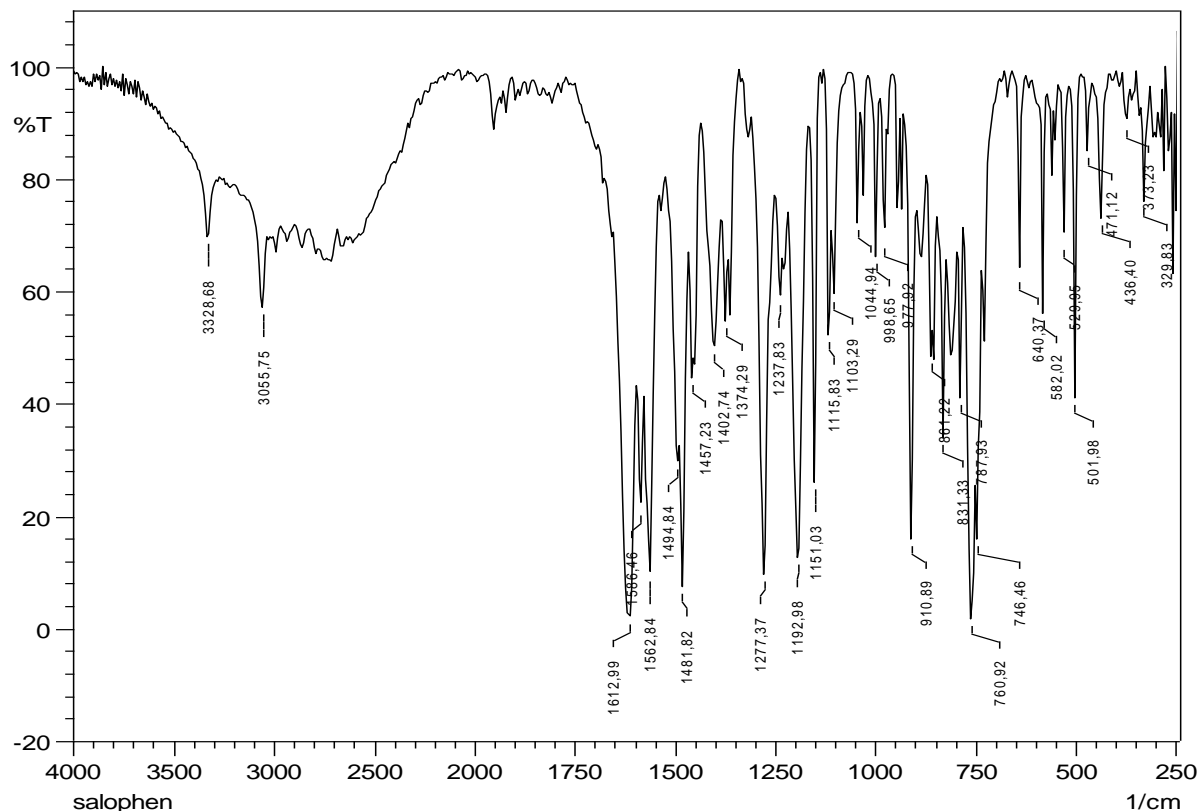


FIGURA 4.5 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante Salophen, obtido em pastilhas de Csl.

TABELA 4.5 - Atribuições tentativas das principais bandas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) observadas para os ligantes tetradentados, de acordo com a literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et. al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et. al., 1999; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; DZIMBOWSKA, 2005; MIDÕES et. al., 2008; REFAT et al., 2008, CRUZ JÚNIOR, 2014).

Ligante	$\nu_{\text{ass}}\text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{ C-N}$	$\nu\text{ C-O}$
Salophen	1612 F	N.O.	1374 m	1277 F
$\text{CH}_3$ -Salophen	1617 F	1599 F	1373 m	1277 F
Cl-Salophen	1615 F	N.O.	1366 m	1278 F
$\text{NO}_2$ -Salophen	1627 F	1614 F	N.O.	1279 m

N.O.: Não observado; F =forte; m =média.

Nos ligantes do tipo salophen, espera-se a presença de bandas fortes na região de 3800 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento O-H dos grupos hidroxila ligado ao anel benzênico. Quando observamos os espectros para os

ligantes utilizados neste trabalho não observamos essas bandas, devido ao deslocamento desta para região de menor energia entre  $2650\text{ cm}^{-1}$  e  $2450\text{ cm}^{-1}$ , sendo observadas como bandas largas (UENO & MARTELL, 1955; ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Isso é causado pela possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio intramoleculares entre os nitrogênios dos grupos imina e os hidrogênios dos grupos hidroxila, essa interação causa o enfraquecimento da ligação OH que pode levar ao desaparecimento dessa banda (ROMERA, 2007; TOZZO et al., 2008). Na região entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas de intensidade fraca em todos os ligantes, as quais são referentes aos estiramentos C-H em grupos  $\text{CH}_n$  aromáticos (DZIMBOWSKA, 2005).

A frequência do estiramento da ligação C=N ocorre na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  em ligantes similares (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; FELÍCIO et al., 1999 e 2001; TEYSSIE & CHARETTE, 1964). As bandas referentes aos estiramentos assimétricos das ligações C=N foram observadas na região entre  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$  enquanto as referentes aos estiramentos simétricos foram observadas em menores frequências, na região entre  $1615\text{ cm}^{-1}$  e  $1595\text{ cm}^{-1}$ . A diferença entre essas duas bandas é tão pequena que elas podem aparentar ser uma única banda (SAHU et al., 1990).

Outras bandas características das bases de Schiff são os estiramentos das ligações C-N e C-O. A primeira apresenta-se na região entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$  (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; CAVALHEIRO et al., 2001; DZIMBOWSKA, 2005). Os estiramentos C-O apresentaram-se na região entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$  (FELÍCIO et al., 1999; MIDÕES et al., 2008; ZAMIAN & DOCKAL, 1996).

#### **4.1.4 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis**

Os espectros de absorção na região do UV-vis para os ligantes sintetizados foram obtidos em acetonitrila. Os espectros obtidos na faixa entre 190 nm até 600 nm encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas encontram-se na TABELA 4.6.

O espectro obtido para o ligante Salophen está representado na FIGURA 4.6, pode-se observar quatro bandas esperadas e características para estes compostos na região em estudo. Essas bandas são referentes a duas transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ligações C=C na faixa entre 210 nm e 275 nm, e

transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  das ligações C=N, nas faixas entre 310 nm e 335 nm e 360 nm e 410 nm, respectivamente.

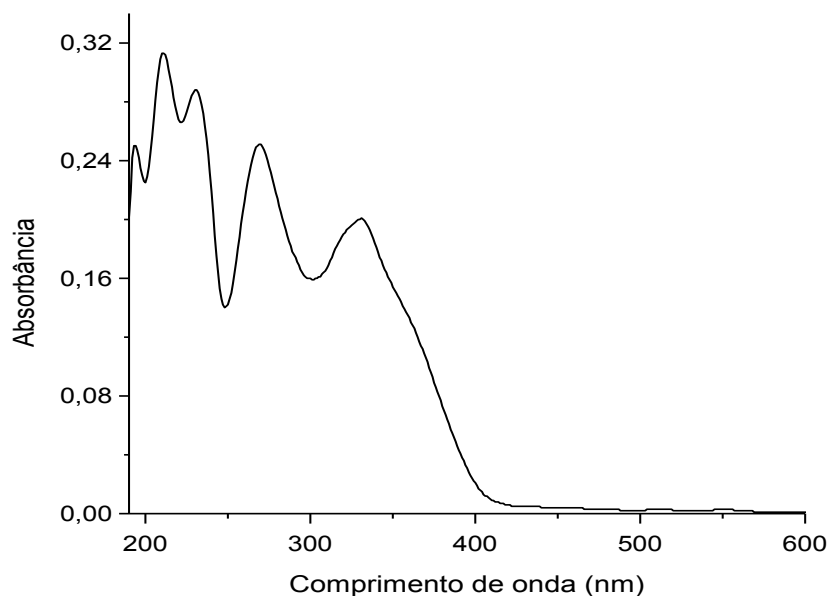


FIGURA 4.6 - Espectros eletrônicos do ligante Salophen. Solvente: Acetonitrila.

As transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  são atribuídas ao cromóforo C=C das insaturações dos anéis aromáticos dos ligantes. O anel benzênico isolado apresenta três bandas, em 184 nm, 204 nm e 256 nm, atribuídas a este tipo de transição, no entanto, a presença do grupo OH ocasiona um deslocamento batocrômico na banda que altera o comprimento de onda e a intensidade de absorção (SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; TOZZO et al., 2008).

As transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  referentes ao cromóforo C=N são observadas em sistemas possuindo heteroátomos com pares de elétrons não ligantes como o nitrogênio, oxigênio, halogênio ou enxofre, em conjugação com sistemas insaturados, sendo o caso das iminas presentes nas bases de Schiff. Essas bandas são observadas em regiões de menor energia quando comparadas as demais transições dos ligantes, na faixa entre 350 nm e 410 nm (SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; TOZZO et al., 2008).

TABELA 4.6 - Atribuições tentativas para as bandas observadas para os ligantes tetradentados (solvente acetonitrila) na região do UV-vis de acordo com a literatura (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; TOZZO et al., 2008, CRUZ JÚNIOR, 2014).

Ligante	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )
Salophen	211(31300); 231(28800)	263(25100)	331(20100)	364(12300) <sup>o</sup>
CH <sub>3</sub> -Salophen	210(43700); 230(33700)	269(30700)	333(25900)	355(19500) <sup>o</sup>
Cl-Salophen	213(57500)	272(32200)	325(29800)	364(14200) <sup>o</sup>
NO <sub>2</sub> -Salophen	230 (29600)	269 (27800)	304 (15900)	371 (36500)

<sup>o</sup>: ombro.

#### 4.1.5 - Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica dos ligantes foram realizadas em acetonitrila, utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) como eletrólito suporte. Os voltamogramas obtidos em uma faixa de potencial de 1,5 V até -1,5 V e velocidade de varredura de 0,1 V.s<sup>-1</sup> encontram-se no APÊNDICE.

O voltamograma obtido para o ligante Salophen está representado na FIGURA 4.7, pode-se observar dois picos anódicos irreversíveis que são atribuídos às oxidações dos fenóis e um pico catódico irreversível atribuído à redução da diimina (ISEE et al., 1997; OURARI et al., 2006; ASLANTAS et al., 2009; GRAMINHA, 2010).

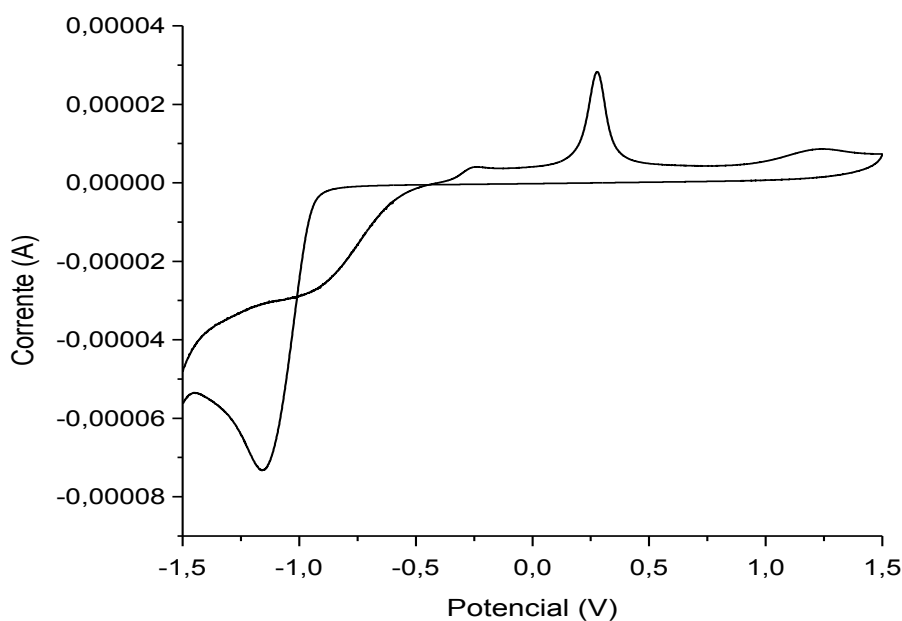


FIGURA 4.7 - Voltametria cíclica do ligante Salophen; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

O efeito dos substituintes no anel benzênico da diimina pode ser observado nos picos anódicos, no qual os ligantes com substituintes cloro e nitro apresentaram valores de potenciais mais altos, o que é esperado devido ao seu caráter retirador, enquanto que o ligante com substituinte metil apresentou valor de potencial mais baixo quando comparado com o ligante sem substituinte.

TABELA 4.7 - Dados eletroquímicos para os ligantes tetradentados em TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl, em comparação com dados da literatura (ISEE et al., 1997; OURARI et al., 2006; ASLANTAS et al., 2009; GRAMINHA, 2010).

Ligante	E <sub>pa1</sub> (V)	E <sub>pa2</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)
Salophen	0,276	1,216	-1,159
CH <sub>3</sub> -Salophen	0,262	1,218	-1,129
Cl-Salophen	0,309	1,292	-1,076
NO <sub>2</sub> -Salophen	0,300	1,377	-1,157

Com os dados obtidos até agora, pode-se concluir que as sínteses dos ligantes bases de Schiff tetradentados, foram satisfatórias e eficientes, apresentando

rendimentos acima de 54%. Analisando os resultados de caracterização verificou-se que estes foram sintetizados com sucesso.

#### **4.2 - Caracterização dos complexos de rutênio(III) tetradentados**

Foram sintetizados quatro complexos de rutênio(III) com as bases de Schiff tetradentadas anteriormente sintetizadas, sendo que, existem várias fontes na literatura relativas às sínteses, caracterização e aplicações de complexos de Ru(III) envolvendo os ligantes empregados nesse trabalho (KHAN et al., 1988; REFAT, 2008; HATEFI et al., 2010; AZIZ & ELBADAWY, 2014). A estrutura proposta dos complexos de rutênio(III) tetradentados sintetizados está representada na FIGURA 4.8.

Os complexos obtidos apresentaram-se estáveis ao ar e em solução, depois de sintetizados. O método aplicado na síntese dos compostos foi modificado do usualmente utilizado na literatura, o qual envolve o uso de solventes tais como metanol e etanol e a precipitação dos produtos sob baixas temperaturas uma vez que observou-se rendimentos baixos utilizando esses métodos comparados aos obtidos pelo método empregado nesse trabalho (GERLOCH & MABBS, 1967; ELMALI et al., 1993, REFAT et al., 2008, AZIZ & ELBADAWY, 2014; CRUZ JÚNIOR, 2014). Outra questão decisiva no abandono do método sintético da literatura foi a presença de pequenas quantidades de água em alguns desses solventes e no precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , os quais, quando em refluxo nas sínteses podem ocasionar reações de quebra das bases de Schiff catalisadas pelos íons Ru(III). Essa quebra tem sido recentemente relatada na literatura com complexos de rutênio com bases de Schiff tetradentadas, e atribui-se ao fato do centro metálico fazer com que água seja adicionada à ligação C=N formando novamente a diamina e o aldeído precursores do respectivo ligante (BORDINI, 2005; SUKANYA et al., 2007). Diante disso, para a obtenção dos complexos foi utilizado um precursor que possibilita um controle maior da quantidade de água no meio reacional como, no caso,  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ , ao invés do  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

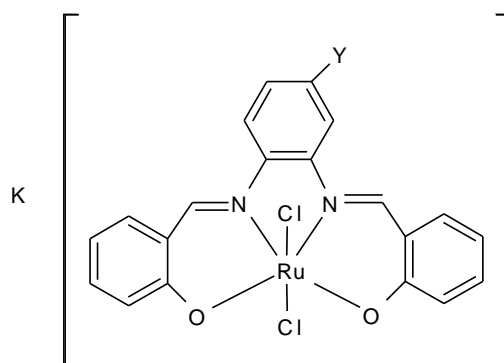


FIGURA 4.8 - Estrutura proposta dos complexos de rutênio (III) tetradentados, onde Y= (a) -H (b) -CH<sub>3</sub>; (c) -Cl; (d) -NO<sub>2</sub>.

A TABELA 4.8 apresenta os dados gerais dos complexos de rutênio(III) obtidos, dos quais nenhum possui dados de análise elementar pelos mesmos motivos discutidos anteriormente. Ao compararmos os valores de pontos de fusão, ou degradação para alguns casos (TABELA 4.8), dos complexos de rutênio e de seus respectivos ligantes (TABELA 4.1) podemos observar que todos os complexos de Ru(III) apresentaram pontos de fusão mais altos que seus respectivos ligantes.

TABELA 4.8 - Dados gerais dos complexos de rutênio(III) tetradentados.

Complexo tetradentado	M.M. (g.mol <sup>-1</sup> )	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)
K[Ru(Salophen)]	525,41	Verde escuro	>350°C	89,7
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	539,43	Verde escuro	>350°C	89,9
K[Ru(Cl-Salophen)]	559,85	Verde escuro	>350°C	88,3
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	570,41	Marrom	>350°C	82,0

Os complexos de rutênio(III) foram submetidos a experimentos de solubilidade, cujos resultados encontram-se na TABELA 4.9. Comparando tais resultados aos apresentados para os ligantes, na TABELA 4.2, podemos observar que os complexos de rutênio apresentam solubilidade semelhante aos seus ligantes em quase todos os solventes testados, com exceção de hexano no qual todos são insolúveis, em água e clorofórmio onde todos se mostraram parcialmente solúveis.



TABELA 4.9 - Dados de solubilidade dos complexos de rutênio(III) tetradentados.

Complexo tetradentado	Solvente						
	H <sub>2</sub> O	EtOH	CH <sub>3</sub> CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl <sub>3</sub>
K[Ru(Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	PS
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	PS
K[Ru(Cl-Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	PS
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	I	S	S	I	S	S	PS

PS - Parcialmente solúvel; S - Solúvel; I - Insolúvel.

Os resultados obtidos para os experimentos de condutância encontram-se sumarizados na TABELA 4.10. Os complexos foram testados em três solventes: metanol, etanol e DMSO, devido à sua comum solubilidade em tais solventes. Testados nesses solventes, a maioria dos complexos apresentaram-se eletrólitos 1:1, o que indica que o complexo possui um potássio como contra-íon. O complexo K[Ru(CH<sub>3</sub>-Salophen)] apresentou-se eletrólito 2:1 em metanol, o que pode indicar que houve a troca de um ligante cloro por uma molécula de solvente. A faixa de eletrólitos 1:1 em metanol é de 62-123  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , em etanol é de 35-45  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e em DMSO 20-62  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (GEARY, 1971). As soluções desses complexos foram testadas qualitativamente com AgNO<sub>3</sub> para averiguar a presença ou não de íons cloreto, sendo que não houve a precipitação de AgCl de imediato na solução, exceto para aquele que se mostrou eletrólito 2:1 em metanol, os resultados desses testes corroboram com as estruturas propostas.

TABELA 4.10 - Condutâncias em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para os complexos de rutênio(III) tetradentados obtidos.

Complexo tetradentado	Metanol	Etanol	DMSO
K[Ru(Salophen)]	112,72	35,26	36,71
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	199,12	51,13	49,66
K[Ru(Cl-Salophen)]	114,94	38,74	26,73
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	109,52	47,09	58,78

#### 4.2.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro do ligante Salophen e de seu respectivo complexo  $K[Ru(\text{Salophen})]$  está representado na FIGURA 4.9, sobrepostos para efeito de comparação. Este e os espectros dos demais complexos tetradentados encontram-se representados, separadamente, no APÊNDICE. Os espectros dos complexos de rutênio foram obtidos usando-se pastilhas de Csl, na região de  $4000\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ . As atribuições das principais bandas observadas encontram-se na TABELA 4.11.

As bandas referentes aos estiramentos C-H em grupos  $\text{CH}_n$ , não sofrem deslocamentos ocasionados pela coordenação, também foi notado o desaparecimento das bandas dos estiramentos O-H dos grupos hidroxila, os quais sofrem desprotonação na coordenação.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações C=N, para os complexos tetradentados, apresentaram-se deslocadas com energias inferiores às dos ligantes livres, devido à coordenação ao metal utilizando o par de elétrons livre do nitrogênio.

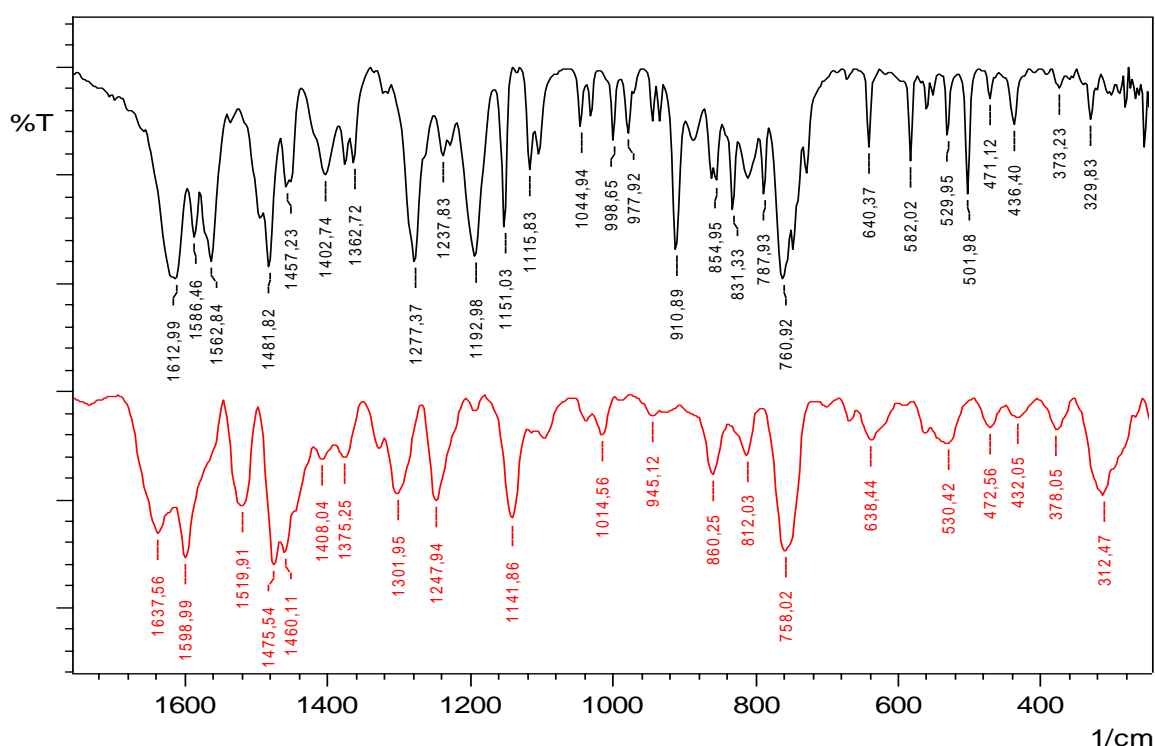


FIGURA 4.9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho, obtidos em pastilhas de Csl nas faixas entre  $1750\text{ cm}^{-1}$  e  $240\text{ cm}^{-1}$ ; em preto: ligante Salophen; em vermelho: complexo  $K[Ru(\text{Salophen})]$ .

As bandas atribuídas às ligações C-N de ligantes e seus respectivos complexos de rutênio apresentam valores bastante próximos, sendo que para o complexo K[Ru(NO<sub>2</sub>-Salophen)] não foi possível observar esta banda devido à banda referente ao estiramento das ligações  $\nu$ N-O<sub>2</sub> que aparece na mesma região. Um deslocamento nos valores de número de onda também é observado para bandas do estiramento  $\nu$ C-O para ligantes e complexos de Ru(III), por conter ligantes mais estruturalmente rígidos, os complexos apresentaram maiores deslocamentos de tais bandas em relação aos seus respectivos ligantes livres.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações Ru-N são atribuídas à faixa entre 545-530 cm<sup>-1</sup> e Ru-O na região de 430 cm<sup>-1</sup> (KANNAN & RAMESH, 2006; REFAT et al., 2008). Foram também observadas bandas do tipo Ru-Cl próximas a 310 cm<sup>-1</sup>, as quais ajudam a confirmar que foram obtidos compostos contendo tais ligantes em suas estruturas (KHAN et al., 1990).

TABELA 4.11 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de rutênio(III) tetradentados (cm<sup>-1</sup>), em comparação com dados da literatura (KHAN et al., 1988; REFAT et al., 2008; BATTACHARJEE et al., 2012; AZIZ & ELBADAWY, 2014).

Complexo tetradentado	$\nu$ C=N	$\nu$ C-N	$\nu$ C-O	$\nu$ Ru-N	$\nu$ Ru-O	$\nu$ Ru-Cl
K[Ru(Salophen)]	1637 F	1375 f	1303 m	530 f	432 f	312 m
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	1640 F	1373 f	1303 m	540 f	434 f	313 m
K[Ru(Cl-Salophen)]	1639 F	1362 f	1300 m	531 f	432 f	303 m
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1631 F	N.O.	1257 m	545 f	428 f	316 f

N.O.: Não observado; F =forte; m =média; f =fraca.

#### 4.2.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis

Os espectros de absorção dos complexos tetradentados de rutênio foram obtidos em metanol, uma vez que todos os compostos apresentaram uma solubilidade apreciável neste e também por sua transparência na região do ultravioleta, sendo o solvente utilizado nos ensaios catalíticos (PAVIA, 2001). Tais espectros encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, encontram-se na TABELA 4.12.

A FIGURA 4.10 apresenta comparação entre os espectros eletrônicos do complexo K[Ru(Salophen)] obtidos em metanol, etanol e DMSO utilizados na

concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , os quais exemplificam bem os tipos de transições e suas posições nos espectros dos demais compostos.

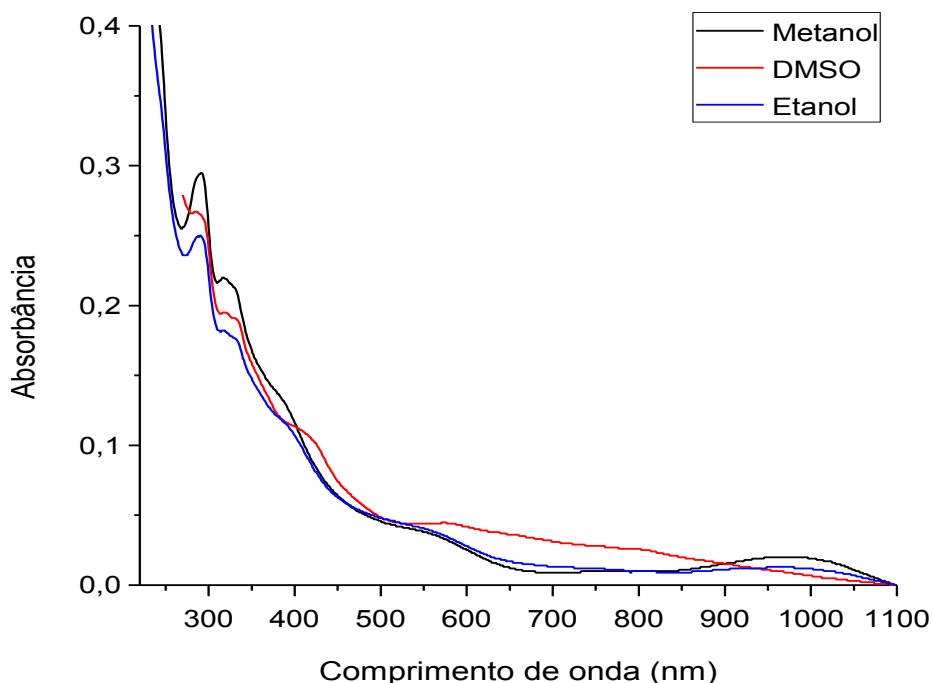


FIGURA 4.10 - Espectros eletrônicos do complexo  $K[Ru(Salophen)]$  obtidos em metanol, etanol e DMSO na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Nesses espectros eletrônicos estão presentes as bandas características desses compostos. As duas bandas de maior energia são atribuídas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  das diversas ligações  $C=C$  presentes na estrutura do composto, na faixa entre 205-300 nm (NEGORO et al., 2003; ODHIAMBO et al., 2012). As bandas, ainda na região do ultravioleta, porém de menores energias que as citadas anteriormente também são atribuídas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , porém das ligações  $C=N$  (NEGORO et al., 2003, ODHIAMBO et al., 2012). É importante ressaltar que as bandas atribuídas até agora não sofrem deslocamentos muito grandes em relação às suas posições ao serem analisados os espectros obtidos em diferentes solventes. Outra banda observada de menor coeficiente de extinção molar na região em torno de 400-500 nm é atribuída a uma transição do tipo transferência de carga do grupo fenolato da base de Schiff para o metal (FUJII & FUNAHASHI, 2002; ODHIAMBO et al., 2012).

Porém, as bandas de menores energias presentes nos espectros obtidos são aquelas cuja mudança de solvente tem um efeito mais pronunciado, como pode ser visto na FIGURA 4.11. Justamente por causa desse maior efeito é que essas bandas são atribuídas às transições de transferência de carga do ligante para o metal. A atribuição de que essa banda é referente a uma transição de transferência de carga do ligante monodentado para o metal se baseia no elevado coeficiente de extinção molar de tal transição, o qual não condiz com uma transição d-d de uma espécie  $d^5$  de spin baixo (KHAN et al., 1990; MANIMARAN et al., 2010; AZIZ & ELBADAWY, 2014). Essa banda se refere a uma transição de transferência de carga do ligante Cl para o metal (FUJII & FUNAHASHI, 2002; REFAT, 2008; BATTACHARJEE et al., 2012; ODHIAMBO et al., 2012).

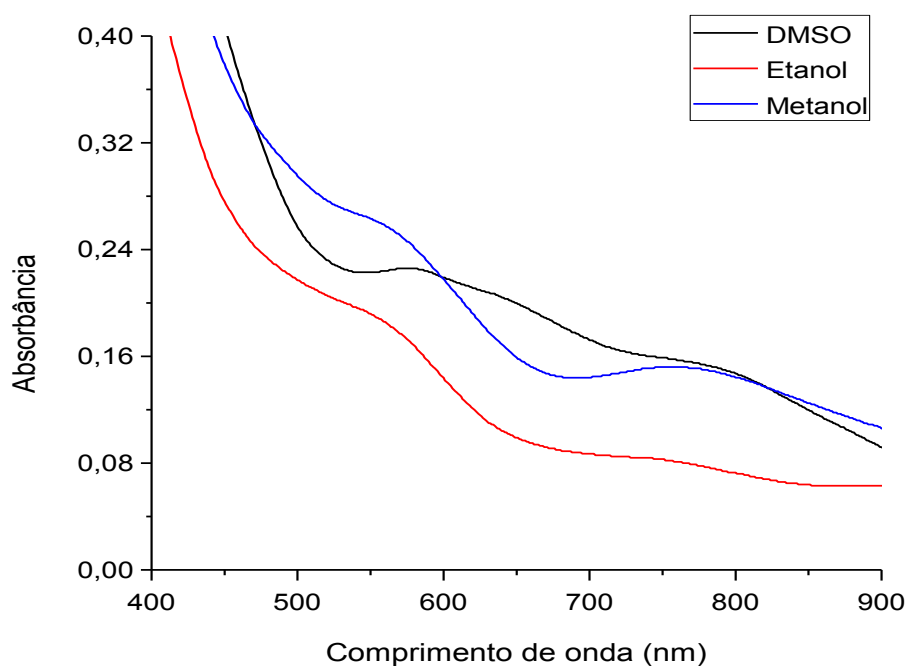


FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos do complexo K[Ru(Salophen)] obtidos em metanol, etanol e DMSO na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Transições do tipo d-d só foram observadas no complexo K[Ru(Salophen)] no comprimento de onda de 970 nm (TAQUI KHAN et al., 1988; TAQUI KHAN et al., 1990), nos outros complexos não se observou este tipo de transição, mesmo em concentrações elevadas, as quais podem estar sobrepostas pelas bandas de transições de transferência de carga do ligante para o metal.

TABELA 4.12 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Ru(III) tetradentados na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (TAQUI KHAN et al., 1988; TAQUI KHAN, 1990; FUJII & FUNAHASHI, 2002; DELIGONUL & TUMER, 2006; REFAT et al. 2008; MANIMARAN et al., 2010; MAJUMDER et al., 2011; BATTACHARJEE et al., 2012; AZIZ & ELBADAWY, 2014).

Complexo tetradentado	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	TCLM $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	d-d $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )
K[Ru(Salophen)]	240 (21000); 292 (14750)	330 (10650); 386 (6600)	550 (1900); 753 (1520)	970 (820)
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	240 (16700) <sup>O</sup> ; 296 (12100)	320 (10550); 384 (6550)	548 (1970)	-
K[Ru(Cl-Salophen)]	245 (22450) <sup>O</sup> ; 298 (16100)	321 (12950); 391 (7650)	493 (3550)	-
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	266 (35250)	342 (27600)	547 (6750)	-

<sup>O</sup>: ombro.

### 4.2.3 - Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica dos ligantes foram realizadas em acetonitrila, utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) como eletrólito suporte. Os voltamogramas obtidos em uma faixa de potencial de 1,5 V até -1,5 V e velocidade de varredura de 0,1 V.s<sup>-1</sup> encontram-se no APÊNDICE.

O voltamograma obtido para o complexo K[Ru(Salophen)] está representado na FIGURA 4.12 e os dados eletroquímicos encontram-se na TABELA 4.13. Já que os ligantes utilizados neste estudo não são oxidados ou reduzidos reversivelmente na faixa de potencial aplicado, assume-se que todos os processos redox são do centro metálico. Observa-se dois picos anódicos irreversíveis em -0,29 V e 1,07 V referentes às oxidações de Ru(II)-Ru(III) e Ru(III)-Ru(IV), respectivamente e dois picos catódicos irreversíveis em -1,11 V e -0,27 V referentes às reduções de Ru(III)-Ru(II) e Ru(IV)-Ru(III). A irreversibilidade destes complexos pode ser devido à degradação oxidativa ou o estado oxidado de curta duração do íon metálico (THANGADURAI & IHM, 2004; PRIYAREGA et al, 2007; PRIYA et al., 2009).

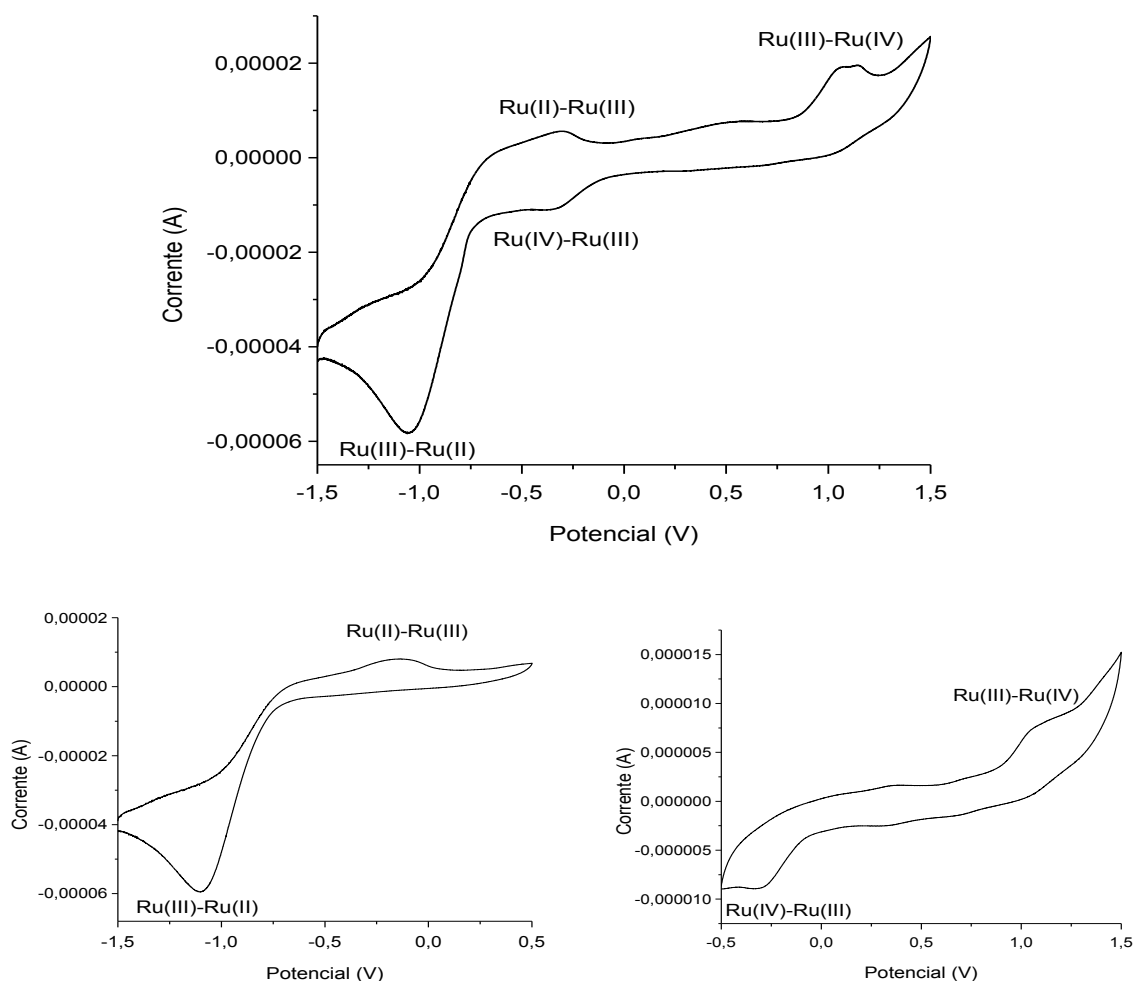


FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclico do complexo  $K[Ru(\text{Salophen})]$ ; eletrólito  $TBA(PF_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $Ag/AgCl$ ; velocidade de varredura  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

É esperado que a substituição no anel benzênico da diimina provoque alterações na interação entre ligante e centro metálico. Substituintes eletronegativos no anel benzênico da diimina diminuem a densidade eletrônica do anel, desfavorecendo a oxidação do centro metálico (SANTIAGO, 2004), o que pode ser observado nos complexos que possuem substituintes cloro e nitro no anel benzênico da diimina, pois estes apresentaram maiores potenciais anódicos em relação ao complexo sem substituinte,  $K[Ru(\text{Salophen})]$ .

TABELA 4.13 - Dados eletroquímicos para os complexos de Ru(III) tetradentados em TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl, em comparação com dados da literatura (RAMESH, 2004; MAN et al.,2008; PRIYA, 2009; MANIMARAN et al, 2011; OURARI, 2011).

Complexo tetradentado	Ru(IV)-Ru(III)		Ru(III)-Ru(II)	
	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)
K[Ru(Salophen)]	1,07	-0,27	-0,29	-1,11
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	1,08	-0,36	-0,21	-1,09
K[Ru(Cl-Salophen)]	1,10	-0,37	-0,20	-1,11
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1,12	-0,47	0,52	-1,13

### 4.3 - Caracterização dos complexos de rutênio(III) tridentados

Foram sintetizados quatro complexos de rutênio(III) com as bases de Schiff tridentadas (FIGURA 4.13) e assim como os complexos tetradentados discutidos anteriormente, já existem várias fontes na literatura relativas às sínteses, caracterização e aplicações destes complexos de Ru(III).

A síntese dos complexos tridentados foi realizada *in situ*, devido à dificuldade em isolar os ligantes tridentados. Assim, o ligante foi sintetizado e sua solução foi adicionada a uma solução de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O em metanol para a formação do complexo tridentado de rutênio.

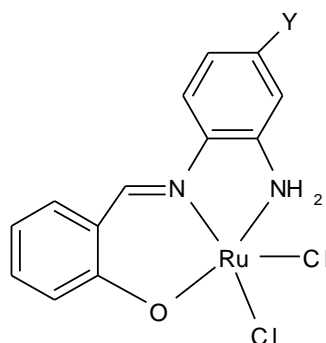


FIGURA 4.13 - Estruturas propostas dos complexos de rutênio (III) tridentados, onde Y= (a) -H (b) -CH<sub>3</sub>; (c) -Cl; (d) -NO<sub>2</sub>.

Os complexos obtidos apresentaram-se estáveis ao ar e em solução, depois de sintetizados. A TABELA 4.14 apresenta os dados gerais dos complexos de rutênio(III) obtidos, dos quais nenhum possui dados de análise elementar pelos



mesmos motivos discutidos anteriormente. Os rendimentos foram altos, todos acima de 89% e pontos de fusão acima de 350°C.

TABELA 4.14 - Dados gerais dos complexos de rutênio(III) tridentados.

Complexo tridentado	M.M. (g/mol)	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)
[Rutri(Salophen)]	382,21	roxo	>350°C	89,5
[Rutri(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	396,24	preto	>350°C	91,0
[Rutri(Cl-Salophen)]	416,65	preto	>350°C	96,3
[Rutri(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	427,21	marrom	>350°C	90,9

O resultado dos testes de solubilidade dos complexos de rutênio(III) encontram-se na TABELA 4.15. Os complexos de rutênio tridentados apresentam solubilidade semelhante, são solúveis em quase todos os solventes com exceção de hexano no qual todos são insolúveis, em água e clorofórmio onde a maioria se mostrou parcialmente solúvel.

TABELA 4.15 - Dados de solubilidade dos complexos de rutênio(III) tridentados.

Complexo tridentado	Solvente						
	H <sub>2</sub> O	EtOH	CH <sub>3</sub> CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl <sub>3</sub>
[Rutri(Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	PS
[Rutri(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	I
[Rutri(Cl-Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	I
[Rutri(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	PS	S	S	I	S	S	PS

PS- Parcialmente solúvel; S- Solúvel; I- Insolúvel.

Experimentos de condutância, realizados com os complexos de Ru(III) tridentados obtidos nos permitiram fazer algumas constatações interessantes quanto a labilidade de seus grupos cloro. Na TABELA 4.16 encontram-se os resultados de condutância obtidos para os complexos. Todos os complexos foram testados em quatro solventes: metanol, etanol, DMSO e acetonitrila. Em todos os solventes testados, os complexos apresentaram-se não eletrólitos, verificando o indicativo de que os complexos não possuem cargas significativas, ou seja, são neutros (faixa de eletrólitos 1:1 em metanol 62-123  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; em etanol 35-45  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ; em

acetonitrila  $50\text{-}200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  e em DMSO  $20\text{-}62 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Porém, os valores encontrados para as condutividades destes complexos são muito altos para compostos não-eletrólitos e, por isso, sugerimos que haja a labilização de ligantes cloro de uma pequena porção destes complexos nesse solvente. Assim, deixou-se a amostra dos complexos sete dias em solução nesses solventes para subseqüentes análises, porém não foram observadas variações significativas em etanol e acetonitrila durante este período. Por outro lado, nos solventes metanol e DMSO, os complexos apresentaram valores de condutância na faixa de eletrólitos 1:1 sugerindo a labilização do ligante cloro nesses solventes.

TABELA 4.16 - Condutâncias em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para os complexos de rutênio(III) tridentado obtidos no dia do preparo da solução.

Complexos tridentados	Metanol	Etanol	DMSO	Acetonitrila
[Rutri(Salophen)]	40,50	8,84	18,88	19,45
[Rutri(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	43,36	14,46	17,81	23,21
[Rutri(Cl-Salophen)]	49,59	14,10	18,23	28,00
[Rutri(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	51,63	15,91	18,03	20,99

#### 4.3.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A FIGURA 4.14 mostra o espectro vibracional do complexo [Rutri(Salophen)] e algumas diferenças podem ser vistas quando comparado com o complexo K[Ru(Salophen)] tetracoordenado discutido anteriormente, como a presença de uma banda alargada na região de  $3200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação NH e outra banda em  $1080 \text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento C-NH<sub>2</sub> (PAVIA et al., 2001; KUMAR et al., 2009).

Também é possível observar uma banda larga em torno de  $3460 \text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos da ligação O-H, indicando a presença de moléculas de água no complexo.

As bandas características referentes aos estiramentos assimétricos das ligações C=N foram observadas na faixa entre  $1620 \text{ cm}^{-1}$  e  $1610 \text{ cm}^{-1}$  enquanto as referentes aos estiramentos simétricos foram observadas em menores frequências, na faixa entre  $1610 \text{ cm}^{-1}$  e  $1597 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas do estiramento C-N foram observadas na região de  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , e as bandas do estiramento C-O na região de  $1260 \text{ cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2001; KUMAR et al., 2009)

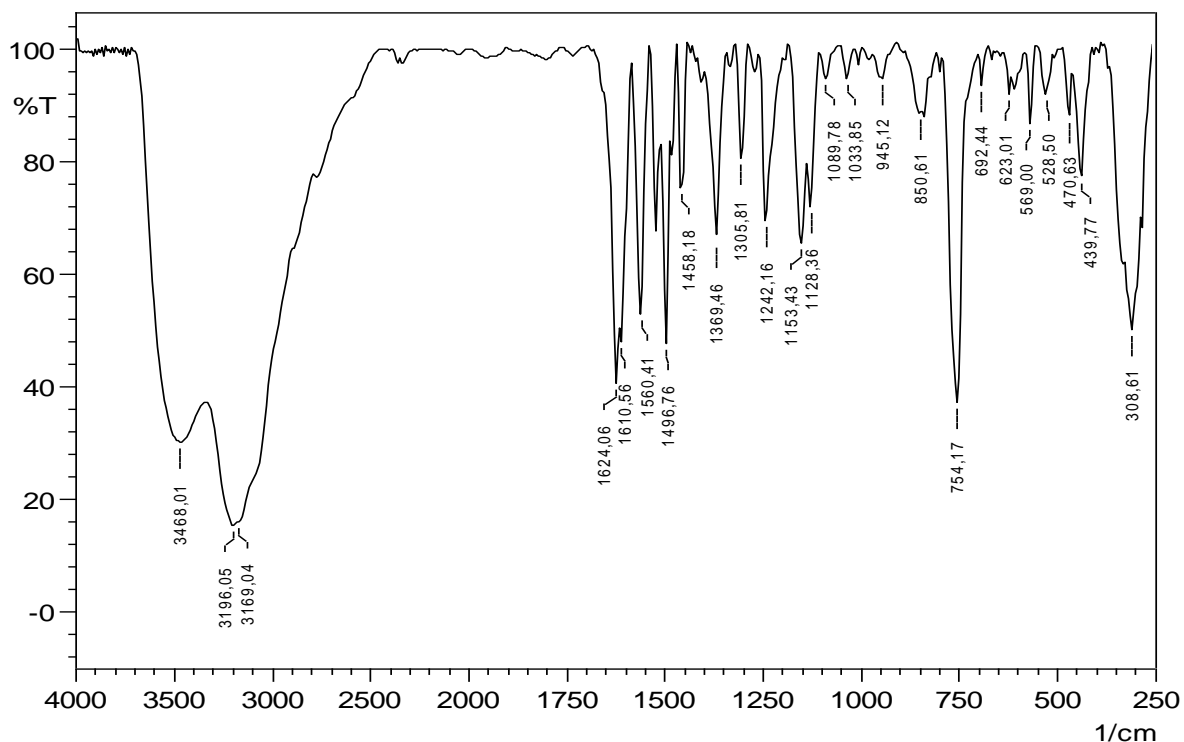


FIGURA 4.14 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, obtidos em pastilhas de Csl nas faixas entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $250\text{ cm}^{-1}$ , para o complexo [Ru(III)(Salophen)].

TABELA 4.17 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de rutênio(III) tridentados ( $\text{cm}^{-1}$ ), em comparação com dados da literatura (SANMARTÍN et al., 2003; DELIGONUL & TUMER, 2006; REFAT et al., 2008; KUMAR et al., 2009; BATTACHARJEE et al., 2012).

Complexo tridentado	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{Ru}-\text{O}$	$\nu\text{Ru}-\text{N}$	$\nu\text{Ru}-\text{Cl}$
[Ru(III)(Salophen)]	1624 F	1369 m	1305 m	528 f	439 f	308 m
[Ru(III)(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	1610 F	1369 m	1309 m	555 f	439 f	310 m
[Ru(III)(Cl-Salophen)]	1622 F	1369 m	1309 m	555 f	439 f	310 m
[Ru(III)(Cl-Salophen)]	1612 F	1363 m	1288 m	554 f	439 f	312 m
[Ru(III)(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1620 F	N.O.	1249 m	557 f	432 f	312 m
[Ru(III)(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1597 F					
[Ru(III)(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1627 F					
[Ru(III)(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1608 F					

N.O.: Não observado; F =forte; m =média; f =fraca.

A região do espectro que contém as bandas de estiramento das ligações metal-ligante, Ru-N, Ru-O são geralmente fracas e podem sofrer sobreposição com bandas mais fortes, como as de deformação C-H, são bandas de

difícil atribuição. As bandas  $\nu_{\text{Ru-N}}$  são atribuídas à faixa de 560 - 530  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas  $\nu_{\text{Ru-O}}$  à faixa de 440 - 430  $\text{cm}^{-1}$ . Também se observou as bandas referentes ao estiramento Ru-Cl próximas a 310  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando que foram obtidos compostos contendo ligante cloro em suas estruturas (DELIGONUL & TUMER, 2006; REFAT et al., 2008; BATTACHARJEE et al., 2012).

#### 4.3.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis

Os espectros eletrônicos dos complexos de Ru(III) tridentados sintetizados foram obtidos utilizando metanol como solvente. Este solvente foi o escolhido uma vez que todos os compostos apresentaram uma solubilidade apreciável neste e por sua transparência na região do ultravioleta, sendo também o solvente utilizado nos ensaios catalíticos (PAVIA, 2001). Os espectros obtidos encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, comparadas com os dados da literatura, encontram-se na TABELA 4.18.

A FIGURA 4.15 apresenta comparação entre os espectros eletrônicos do complexo de rutênio(III) contendo o ligante tridentado do tipo salophen, na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em quatro solventes: metanol, etanol, DMSO e acetonitrila. As bandas de maior energia são atribuídas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C=C presentes na estrutura do ligante na faixa entre 205-300 nm e ainda na região do ultravioleta, as bandas na faixa de 300-400 nm são atribuídas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C=N (NEGORO et al., 2003, ODHIAMBO et al., 2012). Outra banda observada em torno de 400 nm é atribuída a uma transição do tipo transferência de carga do grupo fenolato da base de Schiff para o metal (FUJII & FUNAHASHI, 2002; ODHIAMBO et al., 2012). Nos espectros obtidos em solventes diferentes não é possível observar um deslocamento muito grande nestas bandas atribuídas.

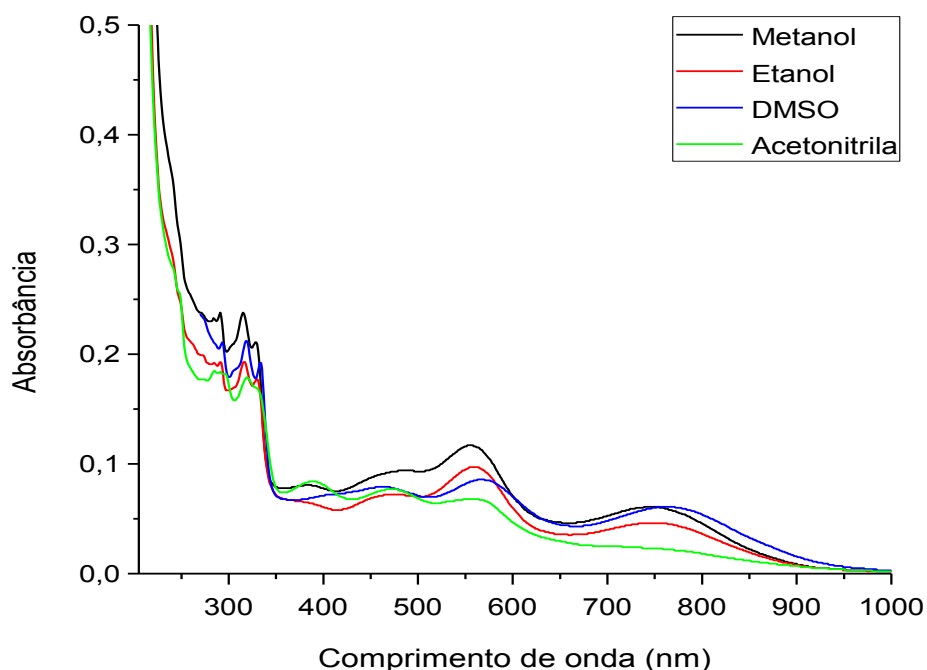


FIGURA 4.15 - Espectros eletrônicos do complexo [Ru(III)(Salophen)] tridentado obtidos em metanol, etanol, DMSO e acetonitrila na concentração de  $2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

TABELA 4.18 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Ru(III) tridentados na região do UV-vis (solvente metanol), em comparação com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982b; FUJII & FUNAHASHI, 2002; NEGORO et al., 2003; DELIGONUL & TUMER, 2006; PRIYAREGA et al., 2007; KUMAR et al., 2009; MANIMARAN et al., 2010; MAJUMDER et al., 2011).

Complexo tridentado	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )	TCLM $\lambda$ ( $\epsilon_{\text{máx}}$ )
[Ru(III)(Salophen)]	240 (18200) <sup>o</sup> ; 291 (11900)	315 (11900); 328 (10550); 382 (4050)	473 (4130); 560 (4500); 742 (3050)
[Ru(III)(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	243 (16650) <sup>o</sup> ; 293 (9650)	318 (10250); 333 (9300); 376 (4300)	467 (4040); 559 (5650); 733 (1380)
[Ru(III)(Cl-Salophen)]	244 (18750) <sup>o</sup> ; 287 (10950); 295 (11150)	319 (13350); 332 (12200); 379 (4200)	481 (4500); 564 (6350); 681 (1450)
[Ru(III)(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	266 (18850)	302 (12810); 338 (14600)	410 (8250) <sup>o</sup> ; 531 (6650)

<sup>o</sup>: ombro.

As duas bandas de menores energias presentes nos espectros obtidos, na faixa entre 500-750 nm, sofrem um maior deslocamento com a mudança de solvente (FIGURA 4.16), estas são deslocadas para menores energias no solvente DMSO por possuir uma maior polaridade, já nos solventes metanol e etanol não houve deslocamentos significativos. Devido a esse deslocamento e ao elevado coeficiente de extinção molar, essas bandas são atribuídas às transições de transferência de carga do ligante para o metal (THANGADURAI & NATARAJAN, 2001; SARKAR & DEY, 2005; KUMAR et al., 2009; SHABANI et al., 2010; NAGAJOTHI et al., 2013). Em um sistema  $d^5$  spin baixo, especialmente em rutênio (III), que tem propriedades relativamente oxidantes, as bandas de transferência de carga do tipo  $L_{\pi} \rightarrow t_{2g}$  são proeminentes na região de baixa energia, o que obscurece as bandas mais fracas devido à transição d-d (THANGADURAI & NATARAJAN, 2001; DELIGONUL & TUMER, 2006; PRIYAREGA et al., 2007). Por isso, atribuímos que essas bandas se referem a transições de transferência de carga dos ligantes Cl para o metal, já que estes não são equivalentes por serem complexos pentacordenados com estruturas pirâmide de base quadrada ou bipirâmide trigonal. (FUJII & FUNAHASHI, 2002; KUMAR et al., 2009; ODHIAMBO et al., 2012).

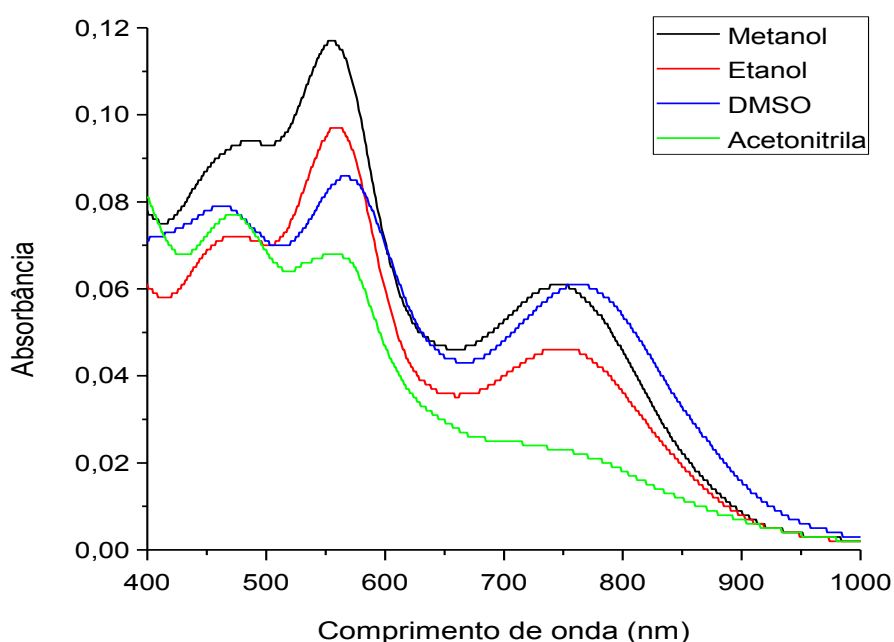


FIGURA 4.16 - Espectros das bandas referentes às transferências de carga ligante-metal ampliadas do complexo [Ru(III)(Salophen)] na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ao compararmos as bandas dos complexos em metanol (FIGURA 4.17), notamos que aquele contendo substituinte nitro, o qual é mais eletroretirador faz com as bandas de TCLM do complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)] possuam maiores energias que seu análogo não substituído, o [Rutri(Salophen)]. Este complexo também não apresenta duas bandas de transferência de carga do ligante cloro para o metal.

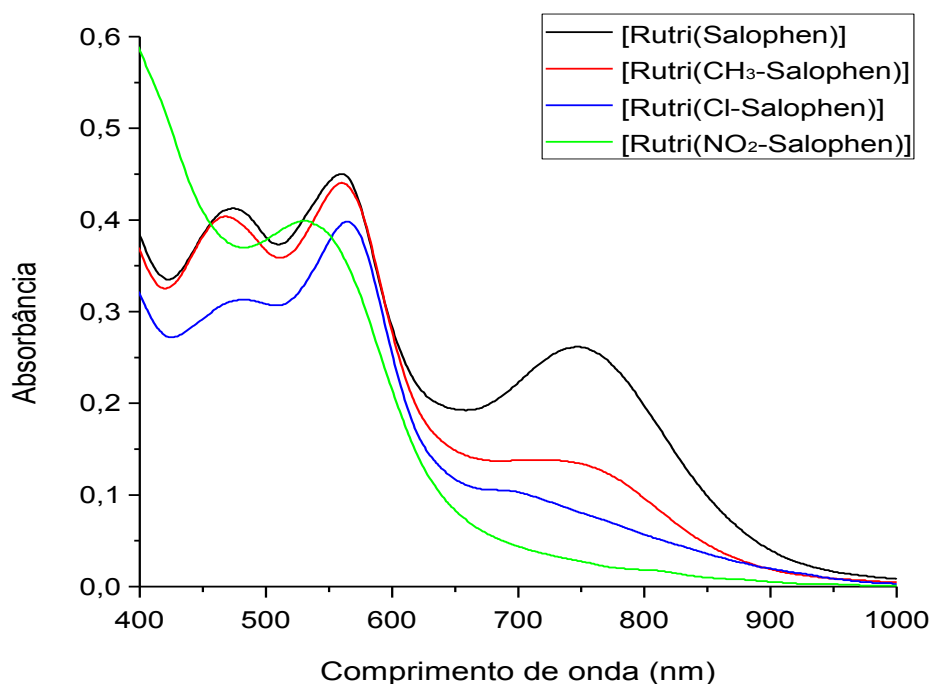


FIGURA 4.17 - Espectros das bandas referentes às transferências de carga ligante-metal dos complexos tridentados na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>; solvente: metanol.

Os espectros dos complexos foram medidos novamente sete dias após o preparo da solução no solvente metanol, a escolha deste foi baseada no comportamento eletrólito que tais compostos apresentaram quanto às suas condutâncias após os sete dias, visto que houve uma grande mudança de coloração das soluções. Estes experimentos foram realizados para observar a mudança nas morfologias em função da substituição do ligante cloro por uma molécula de solvente, a FIGURA 4.18 mostra a comparação dos espectros. Observou-se mudanças intensas nos espectros da maioria dos complexos, exceto para o complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)], tanto nas bandas de maior energia referentes às

transições dos ligantes quanto nas bandas de menor energia referentes às transições de transferência de carga provocado pela mudança na esfera de coordenação do complexo. A transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da ligação C=N não é claramente observada neste segundo espectro. Com relação às bandas de transferência de carga do grupo fenolato da base de Schiff para o metal houve um deslocamento para maior energia. A absorvância da banda em 550 nm aumenta, podendo ser devido à transferência de carga do solvente para o metal e a banda de transferência de carga Cl $\rightarrow$ Ru em 750 nm desaparece, indicando que houve a labilização de um dos ligantes cloro.

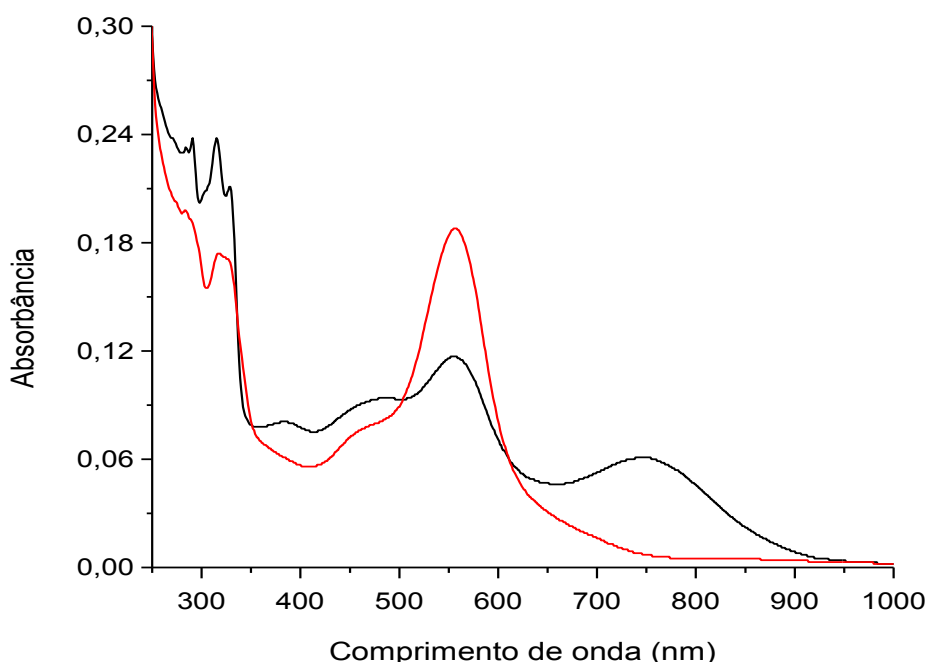


FIGURA 4.18 - Espectros eletrônicos do complexo [Ru(III)(Salophen)] na concentração  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; em preto: primeiro dia do preparo da solução; em vermelho: sete dias após o preparo da solução; solvente: metanol.

### 4.3.3 - Voltametria cíclica

A FIGURA 4.19 ilustra o voltamograma cíclico obtido para o complexo [Ru(III)(Salophen)] e os dados eletroquímicos estão sumarizados na TABELA 4.19. Variando o substituinte no anel benzênico da diamina é esperado que ocorram alterações na interação metal-ligante (SULLIVAN, 1978)



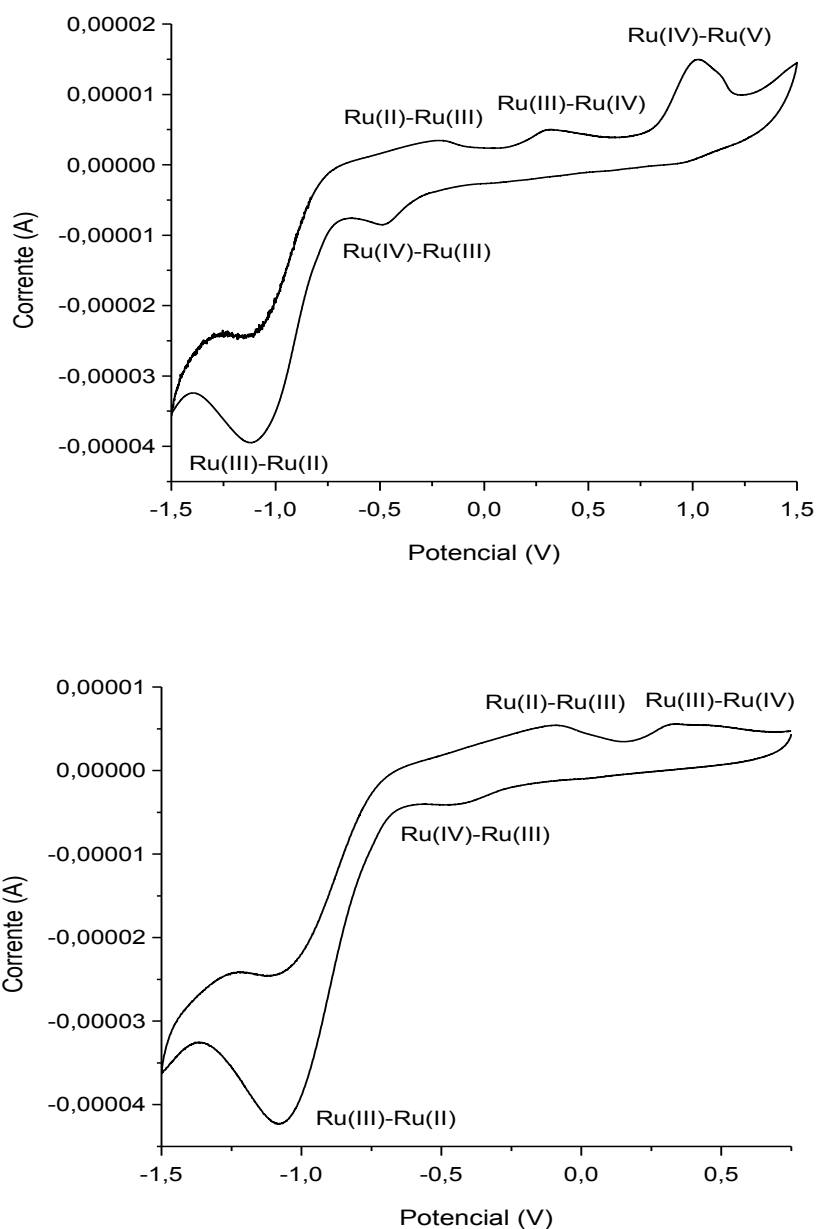


FIGURA 4.19 - Voltametria cíclica do complexo [Ru(III)(Salophen)]; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

Os complexos apresentam picos anódicos e catódicos irreversíveis e dependentes referentes aos processos de Ru(III)-Ru(IV) e Ru(II)-Ru(III) vs Ag/AgCl, na faixa de -0,5V a 0,5V e -1,10V a -0,1V respectivamente. Também é observado somente um pico anódico irreversível referente ao processo Ru(IV)-Ru(V). A razão para a irreversibilidade destes complexos pode ser a degradação oxidativa ou o estado oxidado de curta duração do íon metálico (THANGADURAI & IHM, 2004; PRIYAREGA et al., 2007).

TABELA 4.19 - Dados eletroquímicos para os complexos de Ru(III) tridentados em TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs Ag/AgCl (THANGADURAI & IHM, 2004; PRIYAREGA et al., 2007).

Composto	Ru(IV)-Ru(V)		Ru(IV)-Ru(III)		Ru(III)-Ru(II)	
	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	
[Rutri(Salophen)]	1,02	0,31	-0,48	-0,12	-1,07	
[Rutri(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	1,03	0,21	-0,51	-0,32	-0,98	
[Rutri(Cl-Salophen)]	1,04	0,38	-0,40	-0,20	-1,06	
[Rutri(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	1,06	0,41	-0,35	-0,34	-1,05	

Substituintes retiradores de elétrons no anel benzênico da diimina diminuem a densidade eletrônica do anel e conseqüentemente torna mais difícil a oxidação do metal, o que pode ser observado para os processos de oxidação de Ru(IV)-Ru(V) e Ru(III)-Ru(IV) onde os potenciais do complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)] são mais altos do que para os demais. Já para os processos de oxidação de Ru(II)-Ru(III) não é possível fazer correlações entre os potenciais e os substituinte do anel benzênico da diimina (SANTIAGO, 2004).

#### 4.4 - Ensaios catalíticos

Assim como complexos de ferro contendo bases de Schiff tetradentadas ou ligantes análogos (LO et al., 2009; CRUZ JÚNIOR, 2014; MITRA et al., 2014), os complexos de rutênio também possuem atividade catecolase e exemplos podem ser encontrados na literatura (PEARLY et al., 2007; CHITTILAPPILLY et al., 2008).

Devido ao baixo potencial da reação de oxidação de catecóis, esta se tornou um teste de reação comum para novos catalisadores efetuarem tal transformação. Para estes estudos catalíticos, 3,5-di-*tert*-butilcatecol é o mais frequentemente utilizado como substrato (FIGURA 4.20), porque a sua respectiva *o*-quinona é formada com elevada seletividade e pode ser facilmente monitorada por espectroscopia de UV-vis (ALLEN et al., 2013).

O oxidante peróxido de hidrogênio uréia (UHP) foi escolhido por ser uma fonte anidra de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um sólido estável, de baixo custo, ambientalmente amigável e, portanto, uma fonte de oxigênio atraente. Diante disso, decidimos examinar a utilização do oxidante UHP neste estudo (COOPER et al., 1990;

KURESHY et al., 2001; BAGHERZADEH et al., 2008; BAGHERZADEH & AMINI, 2009).

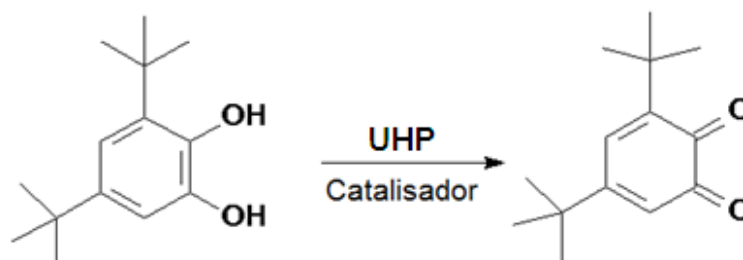


FIGURA 4.20 - Reação proposta para a oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

O método de acompanhamento das reações catalíticas dos complexos foi realizado mediante espectroscopia de absorção da região do UV-vis, acompanhando a formação do produto pelo aparecimento de sua banda característica em 400 nm (BELLE et al., 2000; FERNANDES et al., 2001; NEVES et al., 2002). A concentração de substrato utilizada foi fixada em  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, portanto, para quantificar os resultados obtidos no UV-vis foi construída uma curva de calibração (FIGURA 4.21) a partir de concentrações conhecidas do produto.

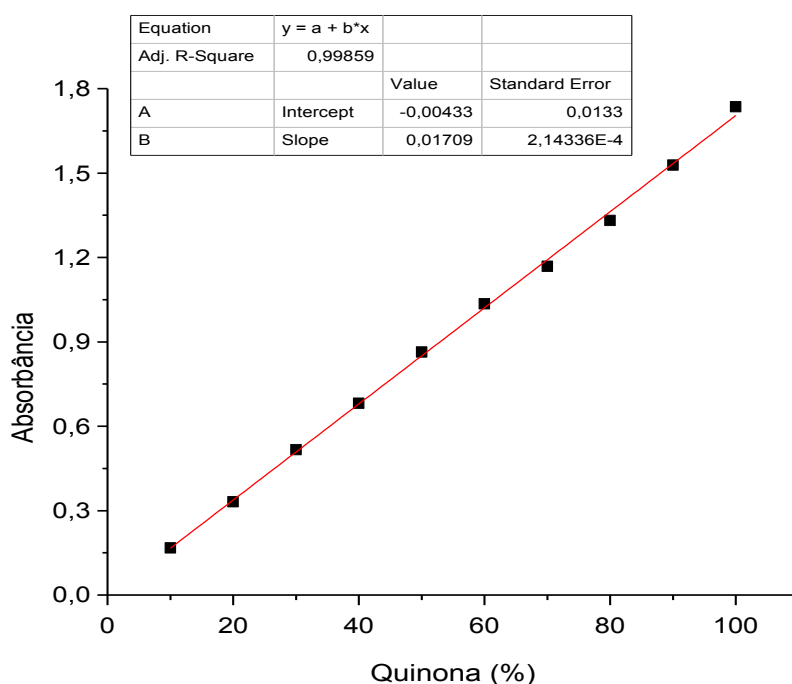


FIGURA 4.21 - Curva de calibração construída a partir de concentrações conhecidas do produto 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona.

#### 4.4.1 - Ensaio catalítico dos complexos de rutênio(III) tetradentados

A FIGURA 4.22 mostra o acompanhamento da reação de oxidação do substrato pelo oxidante UHP mediante espectroscopia de absorção da região do UV-vis, catalisada pelo complexo K[Ru(Salophen)] em metanol e à 25°C. Os valores de conversão obtidos encontram-se sumarizados na TABELA 4.20. Os compostos testados catalisaram a formação de mais do que um produto, sendo o produto majoritário formado a 3,5-di-*tert*-butilbenzoquinona.

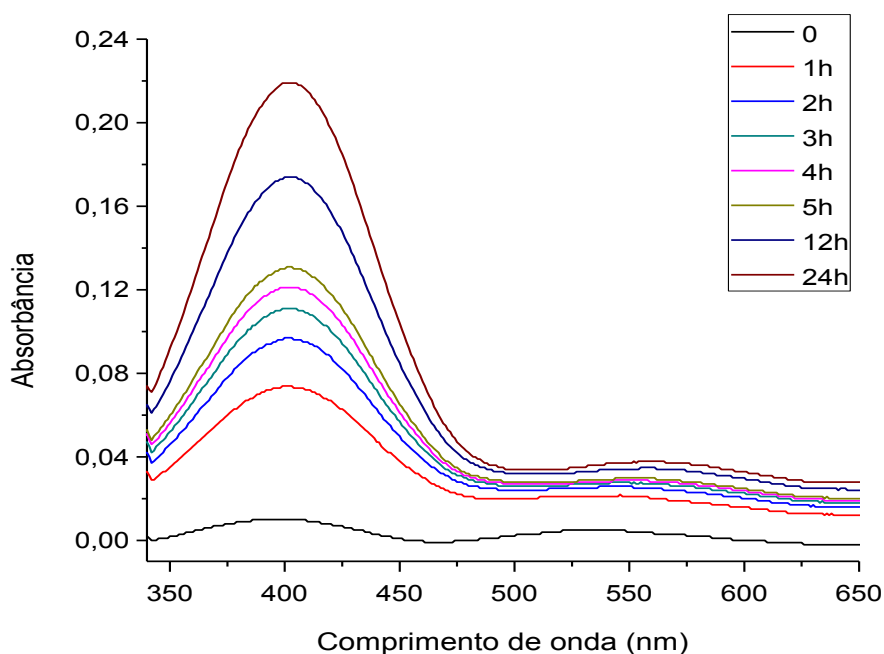


FIGURA 4.22 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo K[Ru(Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

Para o complexo K[Ru(Cl-Salophen)] foram realizados ensaios catalíticos na oxidação de 3,5-di-*tert*-butilcatecol variando a concentração de oxidante:  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1,5 \times 10^{-3}$  e  $2 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (proporção cat:subst:oxi = 1:100:100 ou 150 ou 200). O melhor resultado dentre estes foi o ensaio catalítico utilizando a proporção de cat:subst:oxi = 1:100:200, e portanto esta foi utilizada para os demais complexos.

Nos ensaios catalíticos as conversões foram lentas e apresentaram conversões ao produto inferiores a 15%. Porém, analisando os dados obtidos na

TABELA 4.20, notam-se algumas tendências bastante interessantes quanto às porcentagens de produto obtidas ao final de 24 horas de reação.

TABELA 4.20 - Porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona, catalisada por complexos de Ru(III) tetradentados, utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol.

Complexo	Quinona (%)						
	1h	2h	3h	4h	5h	12h	24h
-	1,42	1,77	2,07	2,36	2,59	3,82	6,16
K[Ru(Salophen)]	4,58	5,93	6,75	7,33	7,86	10,43	13,1
K[Ru(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	4,17	5,34	6,16	6,81	7,39	10,26	13,2
K[Ru(Cl-Salophen)]	4,11	5,11	5,80	6,34	6,80	9,09	11,7
K[Ru(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	5,58	6,87	7,74	8,39	8,97	11,43	14,1

Ao analisarmos os complexos tetradentados, observamos que os valores de conversão de substrato para sua respectiva quinona são governados por efeitos eletrônicos, uma vez que mudanças na geometria do complexo não são possíveis. Observa-se que em relação ao K[Ru(Salophen)] o composto contendo substituinte metil no anel entre as iminas apresentou conversões similares, enquanto o composto contendo o substituinte nitro apresentou a maior conversão dos quatro complexos testados; tais observações são condizentes com dados da literatura pois substituintes que são capazes de aumentar o caráter de ácido de Lewis do centro metálico de complexos análogos são apontados como responsáveis por melhores atividades catalíticas dos complexos (WHITE et al., 1984; QUE et al., 1987; COX & QUE, 1988; JANG et al., 1991; CRUZ JÚNIOR, 2014).

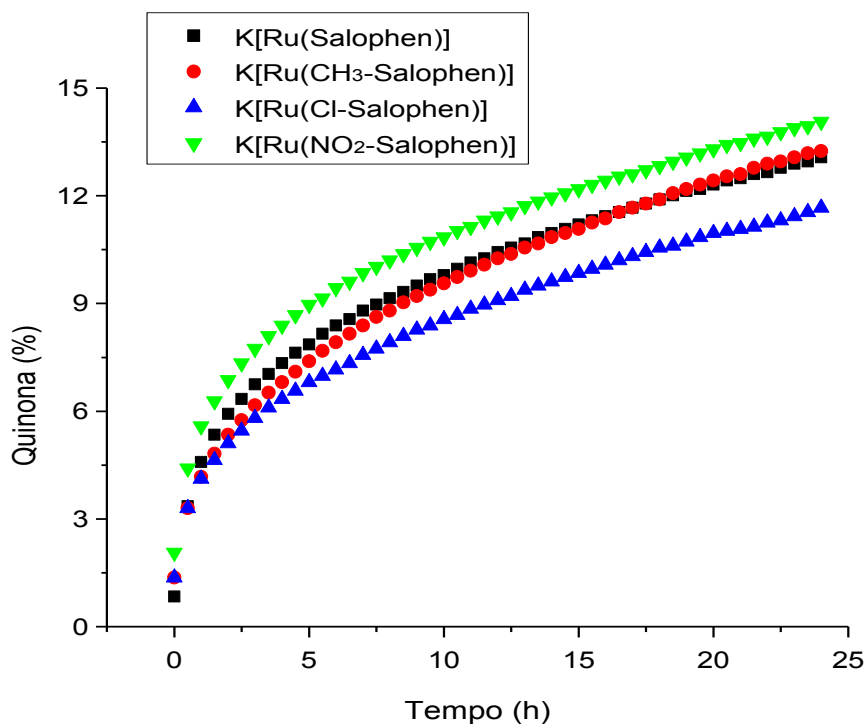


FIGURA 4.23 - Gráfico da porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona versus tempo (h), utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol.

#### 4.4.2 - Ensaio catalítico dos complexos de rutênio(III) tridentados

A FIGURA 4.24 mostra o acompanhamento da reação de oxidação do substrato pelo oxidante UHP (cat:subst:oxi = 1:100:200) mediante espectroscopia de absorção da região do UV-vis, catalisada pelo complexo [Ru(III)(Salophen)] enquanto o mesmo acompanhamento para os demais complexos encontra-se no APÊNDICE. Os valores de conversão obtidos variando a concentração de oxidante encontram-se sumarizados na TABELA 4.21. Os compostos testados catalisaram a formação do produto majoritário a 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzoquinona. O subproduto formado que absorve na região de 540-550 nm, em quantidade pouco significativa, não pôde ser identificado por esta técnica.

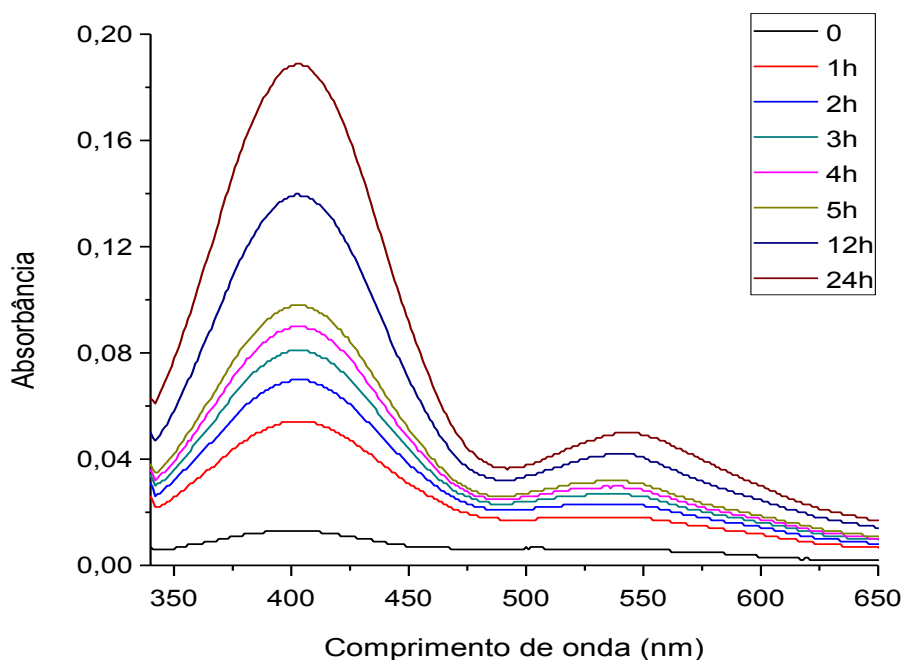


FIGURA 4.24 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Rutri(Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

Assim como para os complexos tetradentados, trata-se de conversões lentas e apresentaram conversões ao produto inferiores a 27%. Analisando os dados obtidos na TABELA 4.21, notam-se algumas tendências bastante interessantes quanto às porcentagens de produto obtidas ao final de 24 horas de reação, que podem ser observados na FIGURA 4.24. Observa-se que em relação ao [Rutri(Salophen)] o composto contendo substituinte metil no anel entre as iminas apresentou conversões similares e o composto contendo o substituinte cloro apresentou uma conversão um pouco menor do que os outros dois; já o composto contendo o substituinte nitro, que possui um forte caráter retirador, apresentou a maior conversão para todas as concentrações de oxidante. Tal observação corrobora a teoria de que substituintes capazes de ocasionar um aumento do caráter de ácido de Lewis do centro metálico de complexos análogos melhora a atividade catalítica do complexo (WHITE et al., 1984; QUE et al., 1987; COX & QUE, 1988; JANG et al., 1991; CRUZ JÚNIOR, 2014).

Um teste feito com o catalisador [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)] utilizando-se a solução preparada no mesmo dia da catálise, onde este é não-eletrólito, apresentou

uma conversão de substrato à sua respectiva quinona inferior à da catálise utilizando-se a solução do catalisador preparada à sete dias, no qual houve a mudança na esfera de coordenação do complexo com a troca de um ligante cloro por uma molécula de solvente metanol. Diante disso, concluímos que assim como os complexos tetradentados, os valores de conversão de substrato para sua respectiva quinona são governados por efeitos eletrônicos, mas também devido à mudança na esfera de coordenação do complexo pela troca de um ligante cloro por uma molécula de solvente.

TABELA 4.21 - Porcentagem de conversão do 3,5-di-*tert*-butilcatecol em sua respectiva quinona, variando a concentração de oxidante, catalisada por complexos de Ru(III) tetradentados; Oxidante: UHP; proporção cat:subst = 1:100; T = 25 °C; solvente: metanol.

Complexo	Oxidante	Quinona (%)						
		1h	2h	3h	4h	5h	12h	24h
-	100	1,66	2,12	2,48	2,71	3,00	5,05	7,62
	150	1,25	1,60	1,89	2,18	2,42	3,94	6,16
	200	1,42	1,77	2,07	2,36	2,59	3,82	6,16
[Rutri(Salophen)]	100	2,53	2,94	3,24	3,47	3,65	4,64	5,58
	150	2,94	3,53	4,00	4,41	4,76	6,57	8,15
	200	3,41	4,35	4,99	5,52	5,99	8,39	11,2
[Rutri(CH <sub>3</sub> -Salophen)]	100	2,48	3,12	3,53	3,94	4,29	5,64	6,92
	150	2,89	3,76	4,47	4,99	5,34	7,33	9,55
	200	3,41	4,23	4,88	5,40	5,87	8,21	10,7
[Rutri(Cl-Salophen)]	100	2,07	2,48	2,77	3,00	3,24	4,17	5,05
	150	2,36	2,94	3,35	3,70	4,06	5,58	7,28
	200	2,71	3,47	4,11	4,64	5,05	7,33	9,97
[Rutri(NO <sub>2</sub> -Salophen)]	100	3,94	4,88	5,46	5,93	6,40	8,21	9,91
	150	6,57	8,04	8,97	9,67	10,3	13,2	16,7
	200	8,85	11,1	12,8	14,1	15,2	20,6	26,9



Nos casos nos quais a proporção de oxidante é baixa, os valores de conversão obtidos para as catálises foram suficientemente próximos ou até inferiores daqueles para a reação realizada sem catalisador, indicando que os complexos são pouco adequados para a catálise do substrato utilizado nas condições realizadas. Para que seja mais eficiente a catálise dessa reação por esses complexos é necessária uma concentração duas vezes maior de oxidante em relação à do substrato.

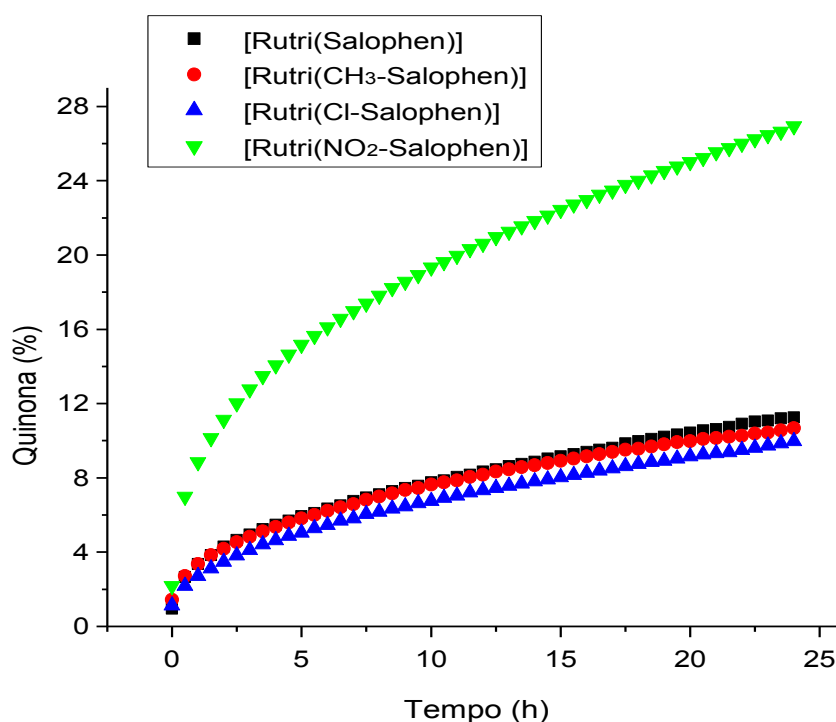


FIGURA 4.25 - Gráfico da porcentagem de conversão do 3,5-di-terc-butilcatecol em sua respectiva quinona versus tempo (h), utilizando UHP como oxidante (proporção cat:subst:oxi = 1:100:200); T = 25 °C; solvente: metanol.

## 5 - CONCLUSÕES

As bases de Schiff tetradentadas e complexos de rutênio(III) tetradentados e tridentados foram sintetizados com rendimentos satisfatórios. Todos os complexos foram avaliados como catalisadores na oxidação de 3,5-di-*tert*-butilcatecol. Tais compostos foram sintetizados com o intuito de se avaliar o que variações estruturais ocasionadas ao se utilizar diferentes substituintes nas diaminas nas sínteses dos ligantes bases de Schiff ocasionariam nas atividades catalíticas dos mesmos.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho nos auxiliou na confirmação da formação dos complexos, por comparação entre as bandas características de ligantes tetradentados livres e os complexos de rutênio(III). O deslocamento de bandas dos estiramentos das ligações C=N, C-N e C-O assim como o aparecimento de bandas atribuídas aos estiramentos das ligações Ru-N, Ru-O e Ru-Cl contribuíram para a confirmação da formação dos complexos. No entanto, nenhuma tendência decorrente das variações estruturais das diferentes bases de Schiff foi observada por esta técnica.

Os espectros eletrônicos dos complexos de rutênio(III) tetradentados, apresentam banda de TCLM, estas sofrem deslocamentos para maiores energias na presença do substituinte cloro e nitro em relação ao complexo com o ligante salophen, o que é esperado por conta de seus caracteres retiradores; enquanto que na presença do substituinte metil não houve um deslocamento significativo. A banda referente às transições d-d foi observada apenas no complexo K[Ru(Salophen)]. Os complexos tridentados apresentam três bandas de TCLM, observou-se o maior efeito do substituinte nitro no deslocamento destas para maiores energias devido ao seu forte caráter retirador. Nos espectros, não se observou as bandas referentes às transições d-d, os quais podem estar sobrepostos às bandas de TCLM, devido aos altos valores de absorvidade molar para as mesmas.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos de rutênio (III) tetradentados mostram apenas processo redox referente ao centro metálico, pois não se observou nenhum processo dos ligantes livres, indicando que houve a formação dos complexos. Observou-se dois picos anódicos irreversíveis referentes às oxidações Ru(II)-Ru(III) e Ru(III)-Ru(IV) e seus respectivos picos catódicos, também irreversíveis. Notou-se que a presença dos substituintes cloro e nitro no anel benzênico diimina desfavoreceu a oxidação do centro metálico, apresentando os

maiores potenciais anódicos. Os complexos de rutênio(III) tridentados também apresentaram dois picos anódicos e dois picos catódicos ambos irreversíveis referentes aos processos Ru(II)-Ru(III) e Ru(III)-Ru(IV), além de um pico anódico irreversível referente ao processo Ru(IV)-Ru(V).

Nos ensaios catalíticos para os complexos de rutênio(III), observou-se a formação do produto majoritário, 3,5-di-*terc*-butilquinona e também uma pequena formação de um subproduto que não pôde ser identificado pela técnica de espectroscopia na região do UV-vis. Apesar de apresentarem conversões lentas e na maioria dos casos inferiores a 20%, foi possível notar algumas tendências quanto às porcentagens de produto obtidas ao final de vinte e quatro horas de reação em relação a aspectos estruturais dos catalisadores. Observa-se que os valores de conversão, tanto dos complexos tetradentados quanto tridentados, são governados por efeitos eletrônicos e no caso dos complexos tridentados também devido à mudança na esfera de coordenação do complexo pela troca de um ligante cloro por uma molécula de metanol. Os compostos contendo o substituinte nitro, que possui um forte caráter retirador, apresentaram as maiores conversões.

Para os complexos tridentados, onde a proporção de oxidante é baixa, os valores de conversão obtidos para as catálises foram suficientemente próximos ou até inferiores daqueles para a reação realizada sem catalisador, indicando que esses complexos são pouco adequados para a catálise do substrato utilizado nas condições realizadas. Para que seja mais eficiente a catálise dessa reação por esses complexos é necessária uma concentração duas vezes maior de oxidante em relação à do substrato.

## 6 - PERSPECTIVAS FUTURAS

Com os resultados obtidos para a relação entre aspectos estruturais e catalíticos obtidos para os compostos discutidos nesta dissertação, muito pouco pôde ser concluído. A melhor forma de fazer um estudo estrutural seria mediante difração de raios X por monocristal, o que requer a formação de monocristais adequados, o que não é tarefa fácil para esses complexos.

Em termos de ensaios catalíticos, seria interessante acompanhar as reações catalíticas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, o que permitiria identificar o subproduto formado nas reações catalisadas pelos complexos de rutênio(III), utilizando UHP como oxidante. O estudo da oxidação de catecóis com diferentes substituintes, 4-metilcatecol; 4-*terc*-butilcatecol; e também estudo da oxidação do catecol sem substituinte, 1,2-diidrobenzeno permitiria analisar os aspectos estruturais e eletrônicos do substrato na atividade catalítica desses complexos. Outras espécies oxidantes também poderiam ocasionar mudanças em suas eficiências catalíticas.

Também seria de grande interesse aplicar esses catalisadores em reações de sulfimidação, epoxidação, oxidação de ciclohexeno, devido à versatilidade desse tipo de complexos de rutênio com bases de Schiff em reações catalíticas.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-OMAR, M.; LOAIZA, A. & HONTZEAS, N. "Reaction mechanisms of mononuclear non-heme iron oxygenases". *Chem. Rev.*, **105**: 2227, 2005.

ALLEN, S. E.; WALVOORD, R. R.; PADILLA-SALINAS, R. & KOZLOWSKI, M. C. "Aerobic copper-catalyzed organic reactions". *Chem. Rev.* **113**: 6234, 2013.

ASLANTAS, M.; KENDIB, E.; DEMIRC, N.; SABIK, A. E.; TUMERC, M. & KERTMEN, M. "Synthesis, spectroscopic, structural characterization, electrochemical and antimicrobial activity studies of the Schiff base ligand and its transition metal complexes". *Spectrochimica Acta Part A*, **74**: 617, 2009.

ATKINS, R.; BREWER, G.; KOKOT, E.; MOCKLER, G. M. & SINN, E. "Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands". *Inorg. Chem.*, **24**: 127, 1985.

AZIZ, A. A. A. & ELBADAWY, H. A. "Spectral, electrochemical, thermal, DNA binding ability, antioxidant and antibacterial studies of novel Ru(III) Schiff base complexes". *Spectrochimica Acta Part A*, **124**: 404, 2014.

BAGHERZADEH, M.; TAHSINI, L. & LATIF, R. "Efficient oxidation of olefins and sulfides catalyzed by manganese(III)-tridentate Schiff base complex using UHP as oxidant". *Catalysis Communications*, **9**: 1600, 2008.

BAGHERZADEH, M. & AMINI, M. "Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III)-tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP". *Inorganic Chemistry Communications*, **12**: 21, 2009.

BALAMURUGAN, M.; VADIVELUB, P. & PALANIANDAVAR M. "Iron(III) complexes of tripodal tetradentate 4N ligands as functional models for catechol dioxygenases: the electronic vs. steric effect on extradiol cleavage". *Dalton Trans.*, **43**: 14653, 2014.

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.*, **47**: 7083, 2008.

BATTACHARJEE, C. R.; GOSWAMI, P. & MONDAL, P. "Synthesis, reactivity, thermal, electrochemical and magnetic studies on iron(III) complexes of tetradentate Schiff base ligands". *Inorg. Chim. Acta*, **387**: 86, 2012.

BELLE, C.; PIERRE, J.-L.; TORELLI, S.; SAINT-AMAN, E.; LATOUR, J. M.; PAPE, L. E. & LUNEAU, D. "pH-controlled change of the metal coordination in a dicopper complex of the ligand H-BPMP: Crystal structures, magnetic properties and catecholase activity". *Inorg. Chem.*, **39**: 3526, 2000.

BORDINI, J. Síntese, Caracterização e Fotoquímica de Complexos de Nitrosil de Rutênio com Bases de Schiff, [Ru(R-salen)L(NO)]. Ribeirão Preto, Programa de Pós-Graduação em Química – FFCLRP-USP, 2005. Tese de doutorado, 143 p.

BRUIJNINCX, P. C. A.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; HAGEN, W. R.; WECKHUYSEN, B. M.; KOTEN, G. V. & GEBBINK, R. J. M. K. "Modeling the 2-his-1-carboxylate facial triad iron-catecholato complexes as structural and functional models of the extradiol cleaving dioxygenases". *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 2275, 2007.

BU, X. R.; JACKSON, R. C.; DERVEER, D. V.; YOU, X. Z.; MENG, Q. J.; WANG, X. R. "New copper(II) complexes incorporating unsymmetrical tetradentate ligands with cis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chromophores: synthesis, molecular structure, substituent effect and thermal stability". *Polyhedron*, **16**: 2991, 1997.

BURKE, P. J. & MCMILLIN, D. R. "Unsymmetrical ligand complexes of CuII, NiII, and CoII derived from salicylaldehyde and 1,3-propanediamine with either pyridine-2-carbaldehyde or pyrrole-2-carbaldehyde". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **9**: 1794, 1980.

CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. "Advanced Organic Chemistry", 4<sup>a</sup>.ed. New York: Plenum Press, 2000.

CAVALHEIRO, E. T. G.; LEMOS, F. C. D.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & DOCKAL, E. R. "The thermal behavior of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexanediamine (salcn)". *Thermochimica Acta*, **370**: 129, 2001.

CHEN, L.-J.; MEI, F.-M. & LI, G.-X. "Cobalt Schiff base complexes with symmetric or asymmetric ligands: syntheses and application for the redox carbonylation of aniline to diphenyl urea". *React. Kinet. Catal. Lett.* **98**: 99, 2009.

CHITILAPPILLY, P. S.; SRIDEVI, N. & YUSUFF, K. K. M. "Ruthenium complexes of Schiff base ligands as efficient catalysts for catechol-hydrogen peroxide reaction". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **286**: 92, 2008.

COOPER, M. S.; HEANEY, H.; NEWBOLD, A. J. & SANDERSON, W. R. "Oxidation reactions using urea-hydrogen peroxide: a safe alternative to anhydrous hydrogen peroxide". *Synlett*, **1990**: 533, 1990.

COSTAS, M.; MEHN, M. P.; JENSEN, M. P. & QUE, L. "Dioxygen activation at mononuclear non-heme iron active sites: enzymes, models, and intermediates". *Chem. Rev.*, **104**: 939, 2004.

COX, D. D. & QUE, L. "Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. The role of the iron(III) center". *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 8085, 1988.

COZZI, P. G. "Metal salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects" *Chem. Soc. Rev.*, **33**: 410, 2004.

CRUZ JÚNIOR, J. W. Modelos Miméticos de Catecol Dioxygenase e Catecol Oxidase: Correlação entre Estrutura e Atividade Catalítica de Complexos Mononucleares de Ferro(III) e Binucleares de Cobre(II) Contendo Bases de Schiff. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 181 p.

DELIGONUL, N.; TUMER, M. & SERIN, S. "Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes". *Trans. Met. Chem.*, **31**: 920, 2006.

DEMMIN, T. R.; SWERDLOFF, M. D. & ROGIC', M. M. "Copper(II)-induced oxidations of aromatic substrates: catalytic conversion of catechols to o-benzoquinones. Copper phenoxides as intermediates in the oxidation of phenol, and a single-step conversion of phenol, ammonia, and oxygen into muconic acid mononitrile". *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 5795, 1981.

DEY, S. K. & MUKHERJEE, A. "The synthesis, characterization and catecholase activity of dinuclear cobalt(II/III) complexes of an O-donor rich Schiff base ligand". *New J. Chem.*, **38**: 4985, 2014.

DEVERALL, B. J. "Phenolase and pectic enzyme activity in the chocolate spot disease of beans". *Nature*, **189**: 311, 1961.

DOS SANTOS, M. P. *Sistemas de Cobre(II): Agentes Quimioterápicos Potenciais para Combater o Crescimento de Tumores Malignos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 246 p.

DU, X. D. & YU, X. D. "Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **126**: 109, 1997.

DZIMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K. & MAJERZ, I. Analysis of the vibrational spectra of *trans*-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanediamine tautomers". *J. Mol. Struct.*, **15**: 738, 2005.

EL-MASRY, A. H.; FAHMY H. H.; ABDELWAHED, S. H. A. "Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Benzimidazole Derivatives". *Molecules*, **5**: 1429, 2000.

ELMALI, A.; ELERMAN, Y.; SVOBODA, I. & FUESS, H. "Structure of [N,N'-o-phenylenebis-(salicylideneaminato)]iron(III) chloride as a five-coordinate monomer". *Acta Cryst. C*, **49**: 1365, 1993.

FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. & TEIXEIRA, M. F. S. "Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes". *Anal. Letters*, **40**: 1825, 2007.

FELICIO, R. C.; DA SILVA, G. A.; CERIDORIO, L. F. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base copper complexes". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**: 171, 1999.

FELICIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R. "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-*cis*-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneaminato)]cobalto(II) and [N,N'-*trans*-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneaminato)]cobalto(II)". *Polyhedron*, **20**: 261, 2001.

FERNANDES, C.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; MANGRICH, A. S. RENTSCHLER, E.; SZPOGANICZ, B. & SCHWINGEL, E. "A new dinuclear

unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase". *Inorg. Chim. Acta*, **320**: 12, 2001.

GEARY, W. J. "Use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds". *Coordination Chemistry Reviews*, **7**(1): 81, 1971.

GERDEMANN, C.; EICKEN, C. & KREBS, B. "The crystal structure of catechol oxidase: new insight into the function of type-3 copper proteins". *Acc. Chem. Res.*, **35**: 183, 2002.

GERLOCH, M. & MABBS, F. E. "The crystal and molecular structure of chloro-(*NN'*-bis-salicylidene-ethylenediamine)iron(III) as a hexaco-ordinate dimer". *J. Chem. Soc. A*, **1967**: 1900, 1967.

GRAMINHA, A. E. Complexos de Ru e Pd com Bases de Schiff de Ditiocarbazatos com Interesse Bioinorgânico e Quimioterápico. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 115 p.

GRINSTEAD, R. R. "Metal-catalyzed oxidation of 3,5-di-*t*-butyl pyrocatechol, and its significance in the mechanism of pyrocatechase action". *Biochemistry*, **3**: 1308, 1964.

HARTOG J, WOUTERS W., "Flesinoxan hydrochloride". *Drugs of the future*, **13**: 31-33, 1988.

HATEFI, M.; MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V. & SHEIKHSHOAEI, I. "Silica supported Ru(salophen)Cl: An efficient and robust heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes with sodium periodate". *Polyhedron*, **29**: 2953, 2010.

HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P. & SOLOMON, E. I. "Structural and functional aspects of metal sites in biology". *Chem. Rev.*, **96**: 2239, 1996.

ISSE, A. A.; GENNARO, A. & VIANELLO, E. "Electrochemical reduction of Schiff base ligands H<sub>2</sub>salen and H<sub>2</sub>salophen". *Electrochimica Acta*, **42**: 2065, 1997.

JACOBSEN, E.N., *Catalytic Asymmetric Syntheses*, Ojima (Ed.), VCH, New York, 1993.

JANG, H. G.; COX, D. D. & QUE, L. "A highly reactive functional model for the catechol dioxygenases. Structure and properties of [Fe(TPA)DBC]BPh<sub>4</sub>". *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 9200, 1991.

JARRAHPOUR, A. A.; MONTAMEDIFAR, M.; PAKSHIR, K.; HADI, N.; ZAREI, M. "Synthesis of novel azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities". *Molecules*, **9**: 815, 2004

KANNAN, S. & RAMESH, R. "Synthesis, characterization, catalytic oxidation and biological activity of ruthenium(III) Schiff base complexes derived from 3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione". *Polyhedron*, **25**: 3095, 2006.



KHAN, M. M. K.; SREELATHA, C.; MIRZA, S. A.; RAMACHANDRAIAH, G. & ABDI, S. H. R. "Synthesis and characterization of some ruthenium(V) oxo complexes of the Schiff base, bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediamine, with appended Cl<sup>-</sup>, imidazole and 2-methylimidazole: the first examples of stable oxo complexes via direct oxygenation". *Inorganica Chimica Acta*, **154**: 103, 1988.

KLABUNDE, T.; EICKEN, C.; SACCHETTINI, J. C. & KREBS, B. "Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center". *Nat. Struct. Biol.*, **5**: 1084, 1998.

KURESHY, R. I.; KHAN, N. H.; ABDI, S. H. R.; IYER, P. & PATEL, S.T. "Chiral Mn(III) Schiff base complex catalyzed aerobic enantioselective epoxidation of prochiral non-functionalized olefins". *Polyhedron*, **18**: 1773, 1999.

KURESHY, R. I.; KHAN, N. H.; ABDI, S. H. R.; PATEL, S. T. & JASRA, R. V. "Enantioselective epoxidation of non-functionalised alkenes using a urea-hydrogen peroxide oxidant and a dimeric homochiral Mn(III)-Schiff base complex catalyst". *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**: 433, 2001.

KUMAR, V. C. H.; SHIVANANDA, K. N.; JAGADEESH, R. V. & RAJU, C. N. "Ruthenium complex catalyzed oxidative conversion of aliphatic amines to carboxylic acids using bromamine-T: Kinetic and mechanistic study". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **311**: 23, 2009.

KWIATKOWSKI, E.; KWIATKOWSKI, M. & OLECHNOWICZ, A. "Metal complexes with unsymmetrical tetradentate ketoenamides derived from  $\beta$ -diketones or ethoxymethylene- $\beta$ -dicarbonyl compounds and 1-amino-4-methyl-3-azahept-4-ene-6-one". *Inorg. Chem. Acta*, **90**: 145, 1984.

LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; GAO, Y.; HONG, Y.P.; ZEPP, C. M. "A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst". *J. Org. Chem.*, **59**: 1939, 1994.

LEMONS, F. C. D.; MURARO, M.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R. "Thermal decomposition of complexes manganese(II) and vanadyl with cis- and iron(II), manganese(II) and vanadyl with trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (salcn)". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**: 599, 2004.

LI, Z.; ZHENG, Z.; WAN, B. & CHEN, H. "Asymmetric cyclopropanation catalyzed by copper-Schiff's base complexes". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**: 67, 2001.

LO, S.-I.; LU, J.-W.; CHEN, W.-J.; WANG, S.-R.; WEI, H.-H. & KATADA, M. "Functional model for catecholase-like activity: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted-salicylaldehyde ligands". *Inorg. Chim. Acta*, **362**: 4699, 2009.

MAJUMDER, M.; DUTTA, S.; CARELLA, L. M.; RENTSCHLER, E. & MOHANTA, S. "Syntheses, structures, electrochemical measurements and magnetic properties of

two iron(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylalimine)". J. Mol. Struct., **1006**: 216, 2011.

MAN, W-L; KWONG, H-K; LAM, W. W. Y.; XIANG, J.; WONG, T-W; LAM, W-H; WONG, W-T; PENG, S-M & LAU, T-C. "General synthesis of (salen)ruthenium(III) complexes via N · · · N coupling of (salen)ruthenium(VI) nitrides". Inorg. Chem., **47**: 5936, 2008.

MARQUES, A. P. A. Estudo do Íon Vanadilo com Ligantes Polidentados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado, 228 p.

MARQUES, A. P. A. Síntese, Caracterização e Estudos da Atividade Catalítica de Complexos do Íon Vanadilo com Ligantes Polidentados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2002. Tese de doutorado, 251 p.

MERCER, E. E. & BUCKLEY, R. R. "Hexaaquoruthenium (II)". Inorg. Chem., **4**: 1692, 1965.

MERLO, A. A.; GALLARDO, H. & TAYLOR, T. R. "Cristais Líquidos ferroelétricos-CLF. Uma abordagem sintética". Quím. Nova, **24**: 354, 2001

MIDÕES, A. C. D.; ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; TOZZO, E.; ROMERA S.; DE A.SANTOS, R. H. & DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic property of [Cu(salahe)<sub>2</sub>] (salahe=salicylaldehydeimine-1-hydroxyethane) complex for the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol". Polyhedron, **27**: 59, 2008.

MITRA, M.; MAJI, A. K.; GHOSH, B. K.; RAGHAVAIAH, P.; RIBAS, J. & GHOSH, R. "Catecholase activity of a structurally characterized dinuclear iron(III) complex [Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] [H<sub>3</sub>L = N,N'-bis(3-methoxysalicylalimine)-1,3-diaminopropan-2-ol]". Polyhedron **67**: 19, 2014.

MOTA-SILVA, R. S. 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 Catecóis. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 109 p.

NAGAJOTHI, A.; KIRUTHIKA, A.; CHITRA, S. & PARAMESWARI, K. "Fe(III) complexes with Schiff base ligands: synthesis, characterization, antimicrobial studies". Res. J. Chem. Sci., **3**: 35, 2013.

NEGORO, S.; ASADA, H.; FUJIWARA, M. & MATSUSHITA, T. "Preparation and characterization of three types of dinuclear iron(III) complexes with H<sub>2</sub>salbn, N,N'-disalicylidene-1,4-diaminobutane". Inorg. Chem. Commun., **6**: 357, 2003.

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., **41**: 1788, 2002.

ODHIAMBO, R. A.; MUTHAKIA, G. K. & KAGWANJA, S. M. "Synthesis, physical and electrochemical characterization of mono- and heterobinuclear *m*-functionalized iron(III) Schiff base complexes". *Trans. Met. Chem.*, **37**: 431, 2012.

OURARI, A.; KHELAFI, M.; AGGOUN, D.; BOUET, G. & KHAN, M. A. "Synthesis, characterization, and electrochemical study of tetradentate ruthenium-Schiff base complexes: dioxygen activation with a cytochrome P450 model using 1- or 2-methylimidazole as axial bases". *Advances in Physical Chemistry*, **2011**: 11, 2011.

OURARI, A.; OUARI, K.; MOUMENI, W. & SIBOUS, L. "Unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes derived from 2,3-diaminophenol and salicylaldehyde or 5-bromosalicylaldehyde". *Transition Metal Chemistry* **31**:169, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. & KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. 3a ed. Stamford: Thomson Learning, 2001. 579 p.

PEARLY, S. C.; SRIDEVI, N. & YUSUFF, K. K. M. "Characterization and catalytic activity of polymer supported ruthenium Schiff base complexes towards catechol oxidation". *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**: 997, 2007.

PRIYA, N. P.; ARUNACHALAM, S.; MANIMARAN, A.; MUTHUPRIYA, D. & JAYABALAKRISHNAN, C. "Mononuclear Ru(III) Schiff base complexes: Synthesis, spectral, redox, catalytic and biological activity studies". *Spectrochimica Acta Part A*, **72**: 670, 2009.

PRIYAREGA, S.; PRABHAKARAN, R.; ARANGANAYAGAM, K. R.; KARVEMBU, R. & NATARAJAN, K. "Synthetic and catalytic investigations of ruthenium(III) complexes with triphenylphosphine/triphenylarsine and tridentate Schiff base". *Appl. Organometal. Chem.*, **21**: 788, 2007.

QUE, L.; KOLANCZYK, R. C. & WHITE, L. S. "Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. Structure, reactivity, and mechanism". *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 5373, 1987.

QUE, L. & HO, R. Y. N. "Dioxygen activation by enzymes with mononuclear non-heme iron active sites". *Chem. Rev.*, **96**: 2607, 1996.

RAMESH, R. "Spectral and catalytic studies of ruthenium(III) Schiff base complexes". *Inorganic Chemistry Communications* **7**: 274, 2004.

REFAT, M. S.; EL-KORASHY, S. A.; KUMAR, D. N. & AHMED, A. S. "Syntheses and characterization of Ru(III) with chelating containing ONNO donor quadridentate Schiff bases." *Spectrochimica acta A*, **70**: 898, 2008.

ROMERA, S. *Complexos de Cobre(II) e Oxovanádio(IV) com Bases de Schiff Quirais: Preparação, Caracterização e Alguns Ensaios Catalíticos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 126 p.

ROZWADOWSKI, Z. AMBROZIAK, K.; DZIMBOWSKA, T. & KOTIFICA, C. "Interaction between the hydrogen bonds in unsymmetrical di-Schiff bases studied by

means of deuterium isotope affect on  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift". J. Mol. Struct., **643**: 93, 2002.

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". Trans. Met. Chem. **15**: 270, 1990.

SARKAR, S. & DEY, K. "Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$  Schiff base ligand". Spectrochimica Acta A, **62**: 383, 2005.

SANKARALINGAM, M.; SARAVANAN, N.; ANITHA, N.; SURESH, E. & PALANIANDAVAR, M. "Biomimetic iron(III) complexes of facially and meridionally coordinating tridentate 3N ligands: tuning of regioselective extradiol dioxygenase activity in organized assemblies". Dalton Trans., **43**: 6828, 2014.

SANTIAGO, M. O. Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru(II) Contendo Ligantes (X-bipy) (X= -H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 147p.

SCHWEIGERT, N.; ZEHNDER, A. J. B. & EGGEN, R. I. L. "Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic activation in cells, from microorganisms to mammals". Envir. Microb., **3**: 81, 2001.

SEDDON, K. R. "Ruthenium and osmium". Coordination Chemistry Reviews, **35**: 41, 1981.

SEDDON, E. A. & SEDDON, K. R. "The Chemistry of Ruthenium". New York, Elsevier Publishing Company, 1984.

SHABANI, F.; SAGHATFOROUSH, L. A. & GHAMMAMY, S. "Synthesis, characterization and anti-tumour activity of iron(III) Schiff base complexes with unsymmetric tetradentate ligands". Bull. Chem. Soc. Ethiop., **24**: 193, 2010.

SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, E. E. & OLIVA, G. "Synthesis and characterization of aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI)". Polyhedron, **15**: 245, 1996.

SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F. & SOUZA, M. C. B. V. "Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na  $\beta$ -Lapachona e derivados". Quim. Nova, **26**: 407, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3a ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1979. 299 p.

SOLOMON, E. I.; SUNDARAM, U. M. & MACHONKIN, T. E. "Multicopper oxidases and oxygenases". Chem. Rev., **96**: 2563, 1996.

SOLOMON, E. I.; BRUNOLD, T. C.; DAVIS, M. I.; KEMSLEY, J. N.; LEE, S.-K.; LEHNERT, N.; NEESE, F.; SKULAN, A. J.; YANG, Y.-S. & ZHOU, J. "Geometric and

electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes". Chem. Rev., **100**: 235, 2000.

SUKANYA, D.; EVANS, M. R.; ZELLER, M. & NATARAJAN, K. "Hydrolytic cleavage of Schiff bases by  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ ". Polyhedron, **26**: 4314, 2007.

SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J. & MEYER, T. J. "Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium". Inorganic Chemistry, **17**: 3334, 1978.

THANGADURAI, T. D. & NATARAJAN, K. "Tridentate Schiff base complexes of ruthenium(III) containing ONS/ONO donor atoms and their biocidal activities". Transition Metal Chemistry, **26**: 717, 2001.

THANGADURAI, T. D. & IHM, S-K. "Novel bidentate ruthenium(III) Schiff base complexes: synthetic, spectral, electrochemical, catalytic and antimicrobial studies". Transition Metal Chemistry **29**: 189, 2004.

TAUBE, H. "New coordination chemistry of saturated ligands". Coordination Chemistry Reviews, **26**: 33, 1978

TEYSSIE, P. & CHARETTE, J. J. "Physico-chemical properties of coordinating compounds-IV. Solvation equilibria of Schiff bases". Spectrochimica Acta, **20**: 597, 1964.

TOZZO, E.; ROMERA, S.; DOS SANTOS, M. P.; MURARO, M.; SANTOS, R. H. DE A.; LIÃO, L. M.; VIZOTTO, L. & DOCKAL, E. R. "Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of  $\text{N,N}'\text{-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine)H}_2(\text{t-3-tOsAlchxn})$ ". J. Mol. Struct., **876**: 110, 2008.

TURICK, D. E.; TISA, L. S. & CACCAVO, F. "Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by *Shewanella* algae BrY". Appl. Environ. Microbiol., **68**: 2436, 2002.

UCHIDA, T.; SAHA, B. & KATSUKI, T. "Co(II)-salen-catalyzed asymmetric intramolecular cyclopropanation". Tetrahedron Lett., **42**: 2521, 2001.

UENO, K. & MARTELL, A. E. "Infrared study on metal chelates of bis-acetylacetonethylenediimine and related compounds". J. Phys. Chem., **59**: 988, 1955.

ÜNVER, H.; YILDIZ, M.; DÜLGER, B.; ÖZGEN, Ö.; KENDI, E.; DURLU, T. N. "Crystal structures, spectroscopic study and antimicrobial activity of N-(2-Hydroxy-3-methoxybenzalidene)2-aminophenol and N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalen". J. Mol. Struct., **737**: 159, 2005.

VENTURINI, A.; GONZALEZ, J. "A CASPT2 and CASSCF approach to the cycloaddition of ketene and imine: a new mechanistic scheme of the Staudinger reaction". J. Org. Chem., **67**: 9089, 2002.

WANG, M.; MCINTEE, E. J.; CHENG, G.; SHI, Y.; VILLALTA, P. W.; HECHT, S. S. "A Schiff base is a major DNA adduct of crotonaldehyde". Chem. Res. Toxicol., **14**: 423, 2001.

ZAMIAN, J. R. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes". *Trans. Met. Chem.*, **21**: 370, 1996.

## APÊNDICE

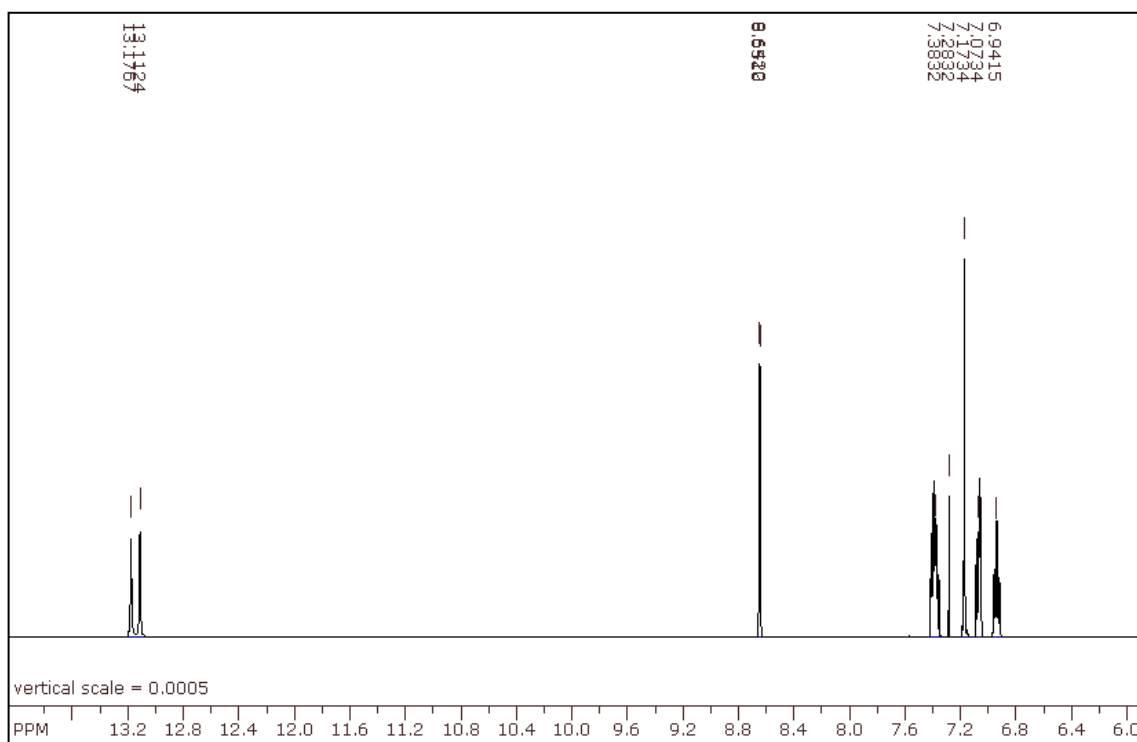


FIGURA AP.1 - Ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante  $\text{CH}_3\text{-Salophen}$ . Solvente  $\text{CDCl}_3$ .

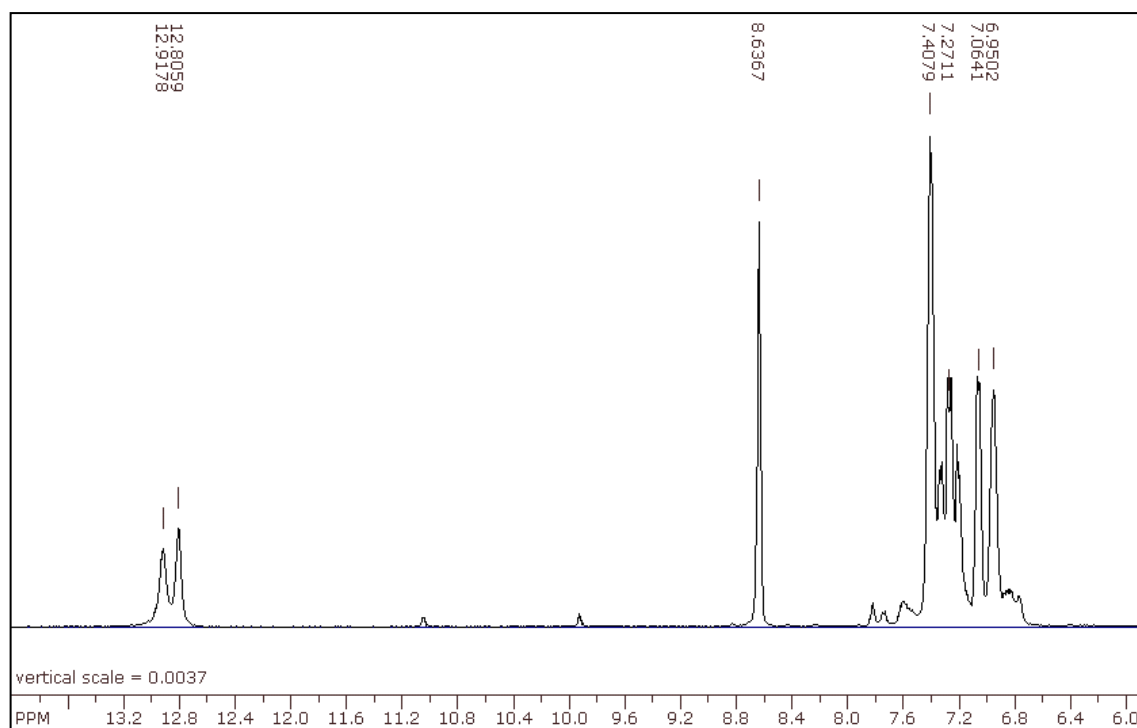


FIGURA AP.2 - Ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante  $\text{Cl-Salophen}$ . Solvente  $\text{CDCl}_3$ .

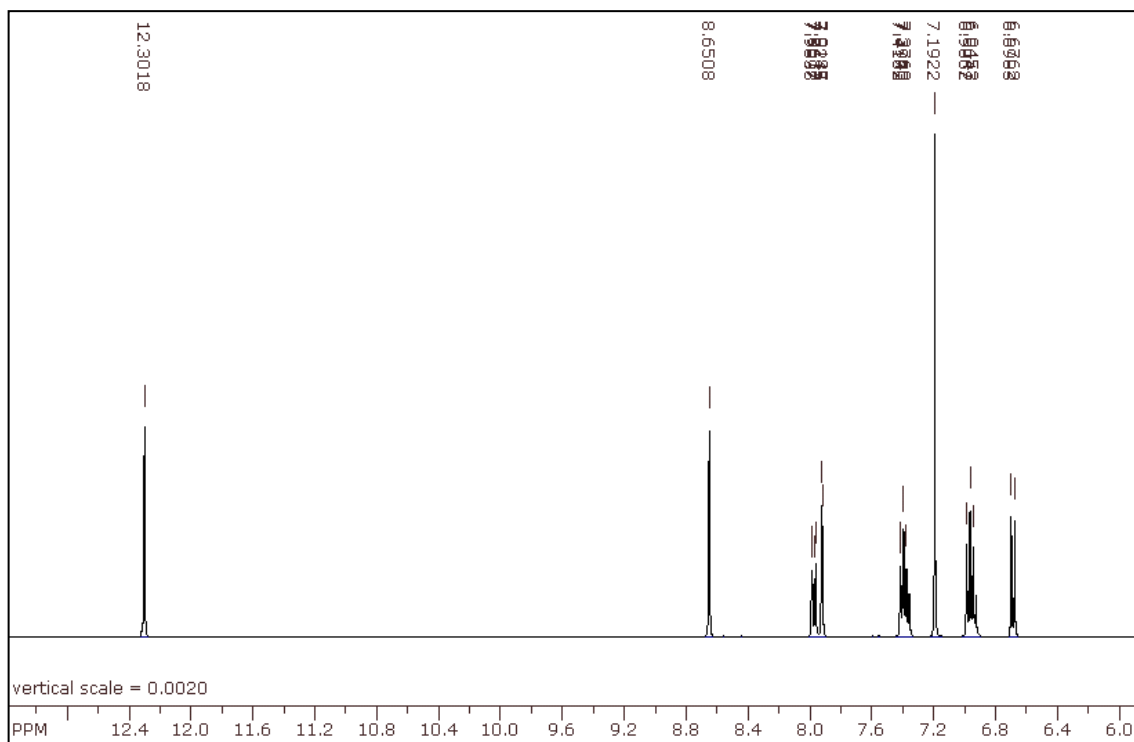


FIGURA AP.3 - Ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante  $\text{NO}_2\text{-Salophen}$ . Solvente  $\text{CDCl}_3$ .

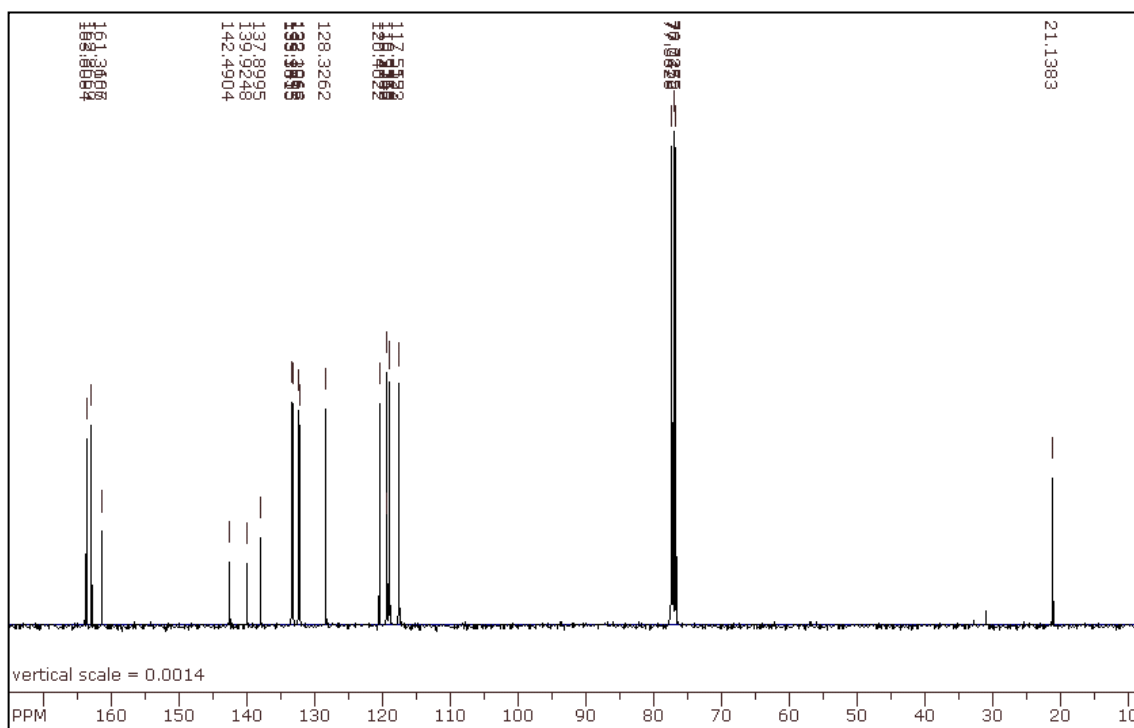


FIGURA AP.4 - Ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  do ligante  $\text{CH}_3\text{-Salophen}$ . Solvente  $\text{CDCl}_3$ .



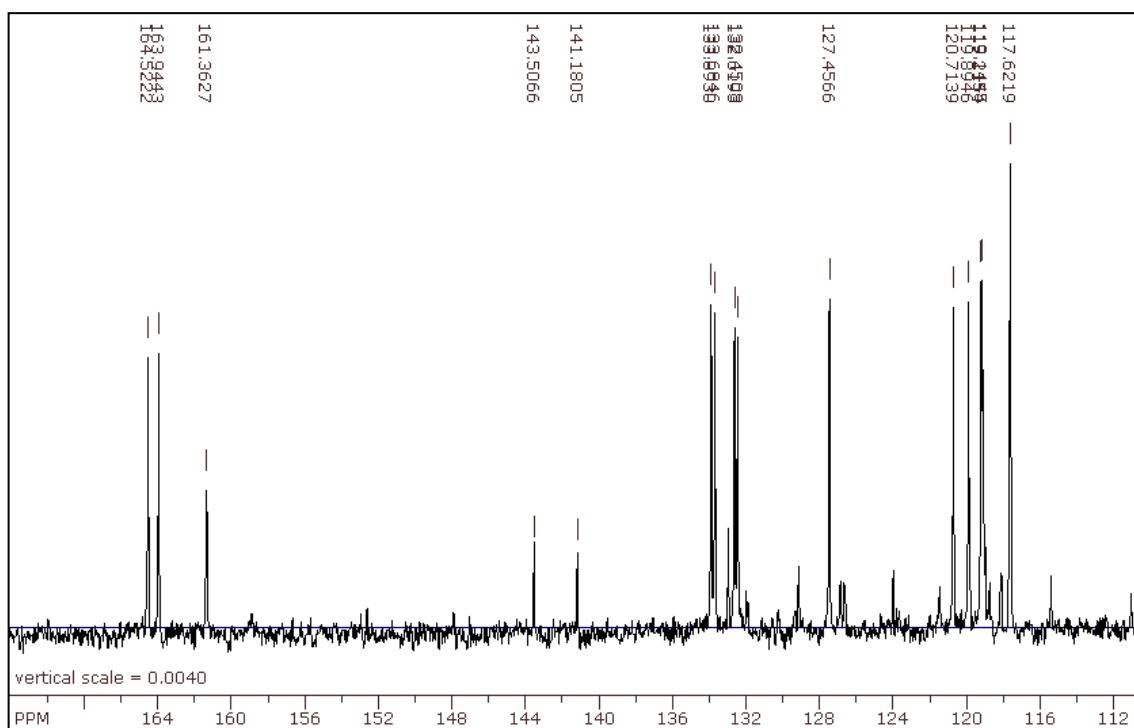


FIGURA AP.5 - Ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  do ligante Cl-Salphen. Solvente  $\text{CDCl}_3$ .

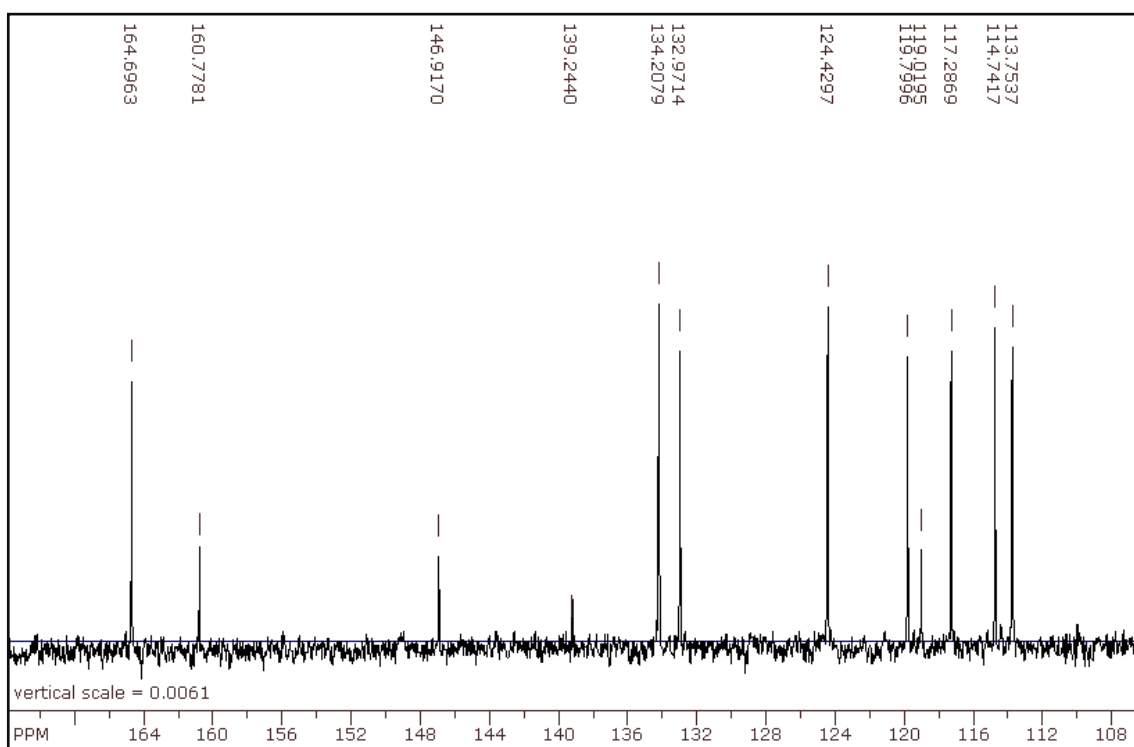


FIGURA AP.6 - Ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  do ligante  $\text{NO}_2$ -Salphen. Solvente  $\text{CDCl}_3$ .

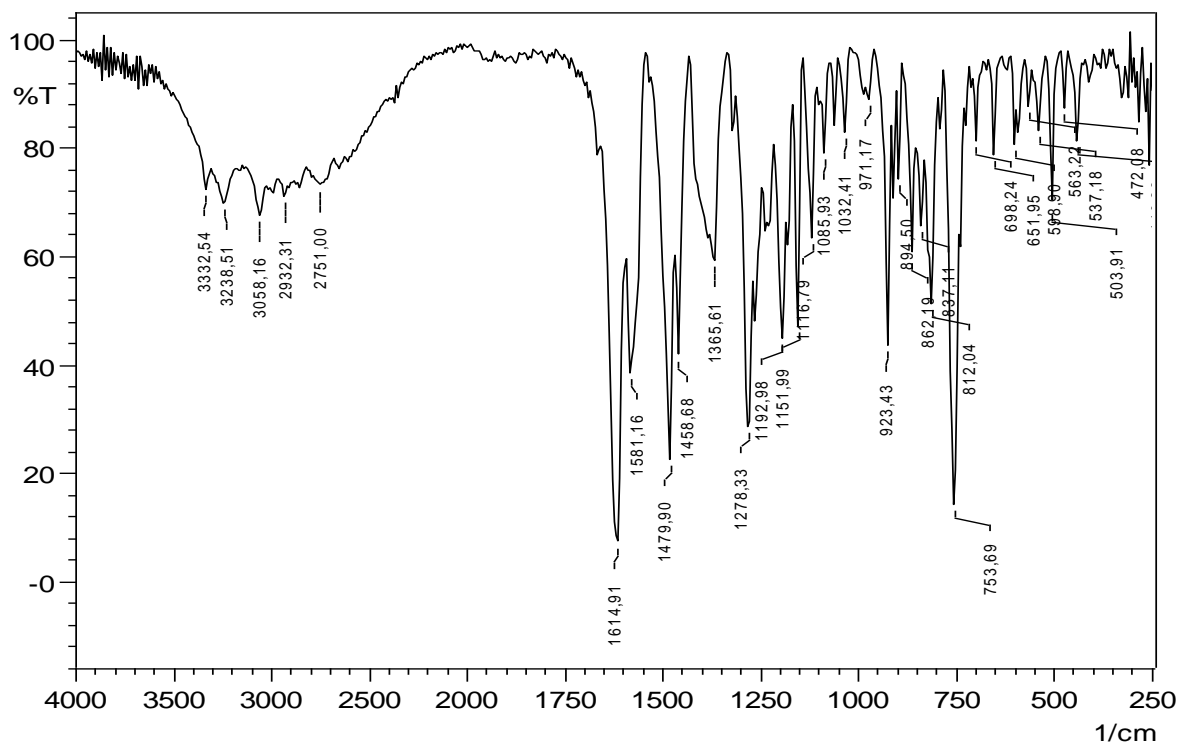


FIGURA AP.7 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante Cl-Salophen, obtido em pastilhas de Csl.

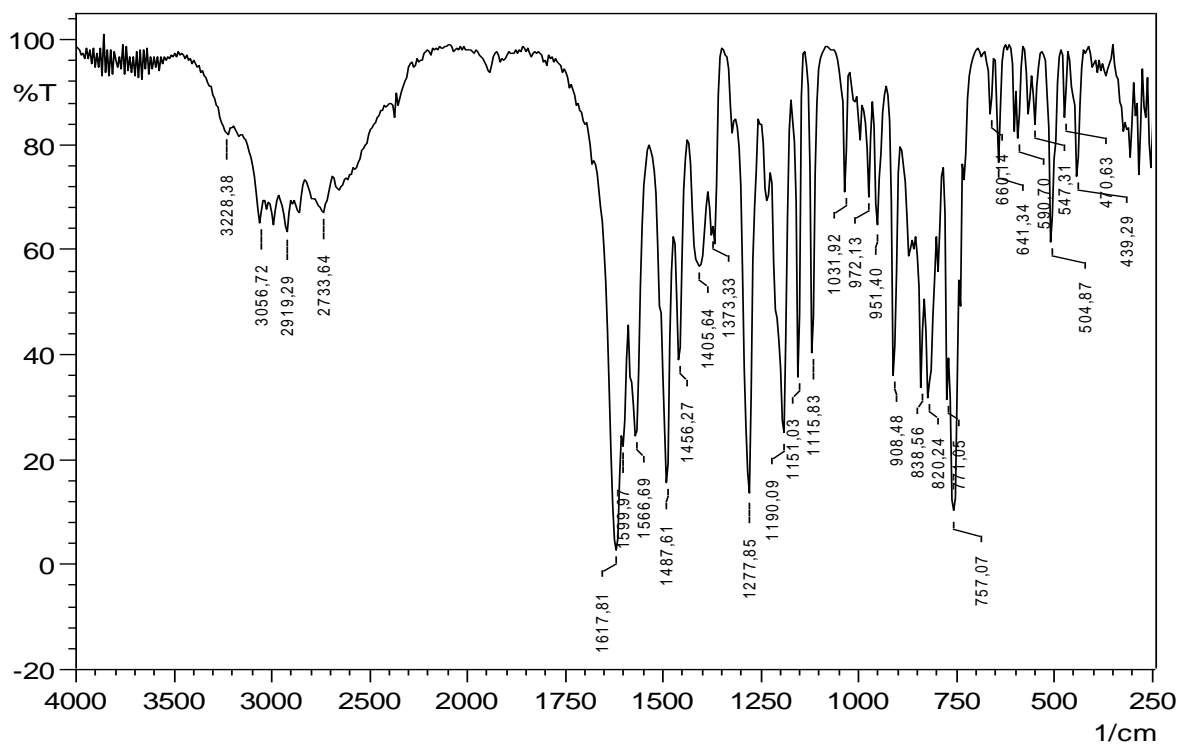


FIGURA AP.8 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante  $\text{CH}_3$ -Salophen, obtido em pastilhas de Csl.

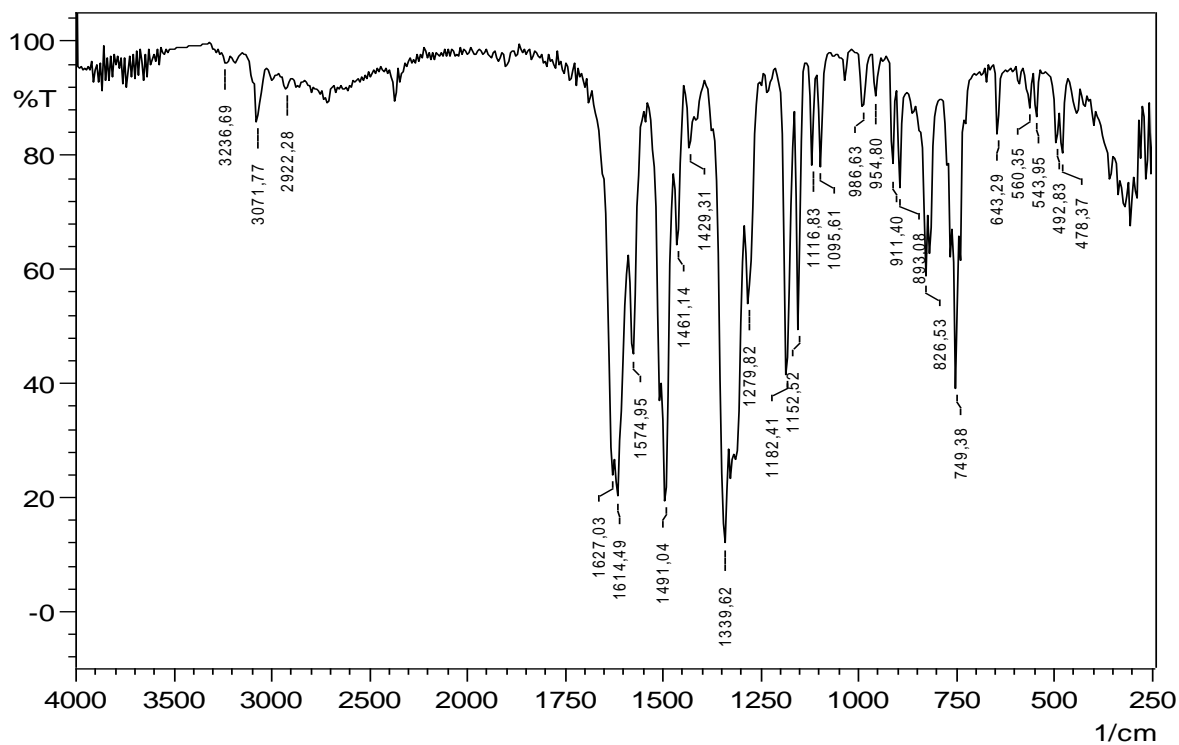


FIGURA AP.9 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante NO<sub>2</sub>-Salophen, obtido em pastilhas de Csl.

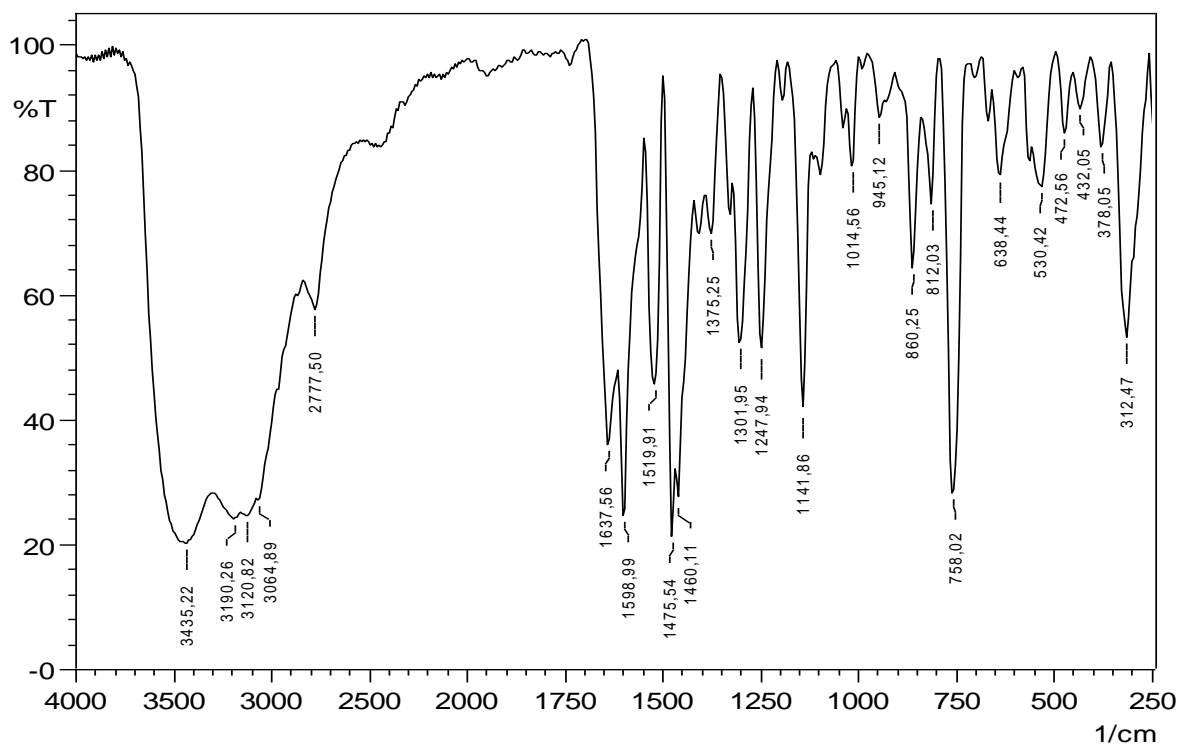


FIGURA AP.10 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo K[Ru(Salophen)], obtido em pastilhas de Csl

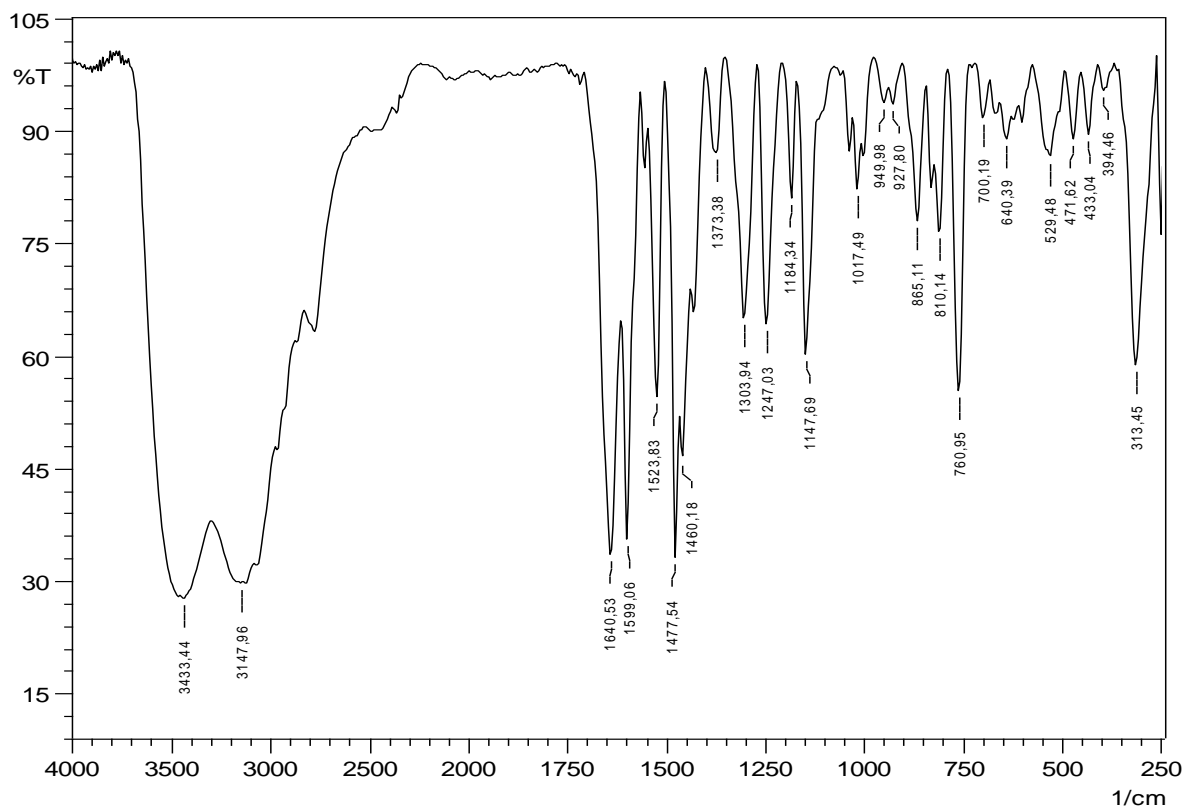


FIGURA AP.11 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo  $K[Ru(CH_3\text{-Salophen})]$ , obtido em pastilhas de CsI.

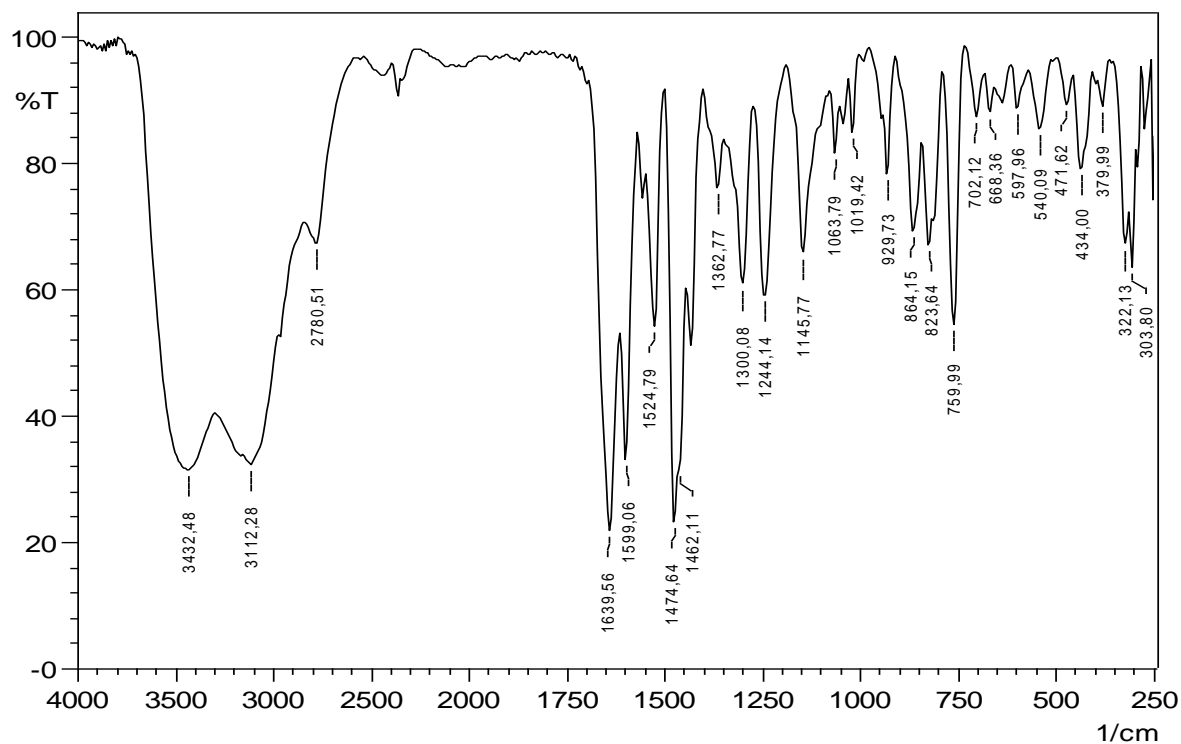


FIGURA AP.12 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo  $K[Ru(Cl\text{-Salophen})]$ , obtido em pastilhas de CsI.

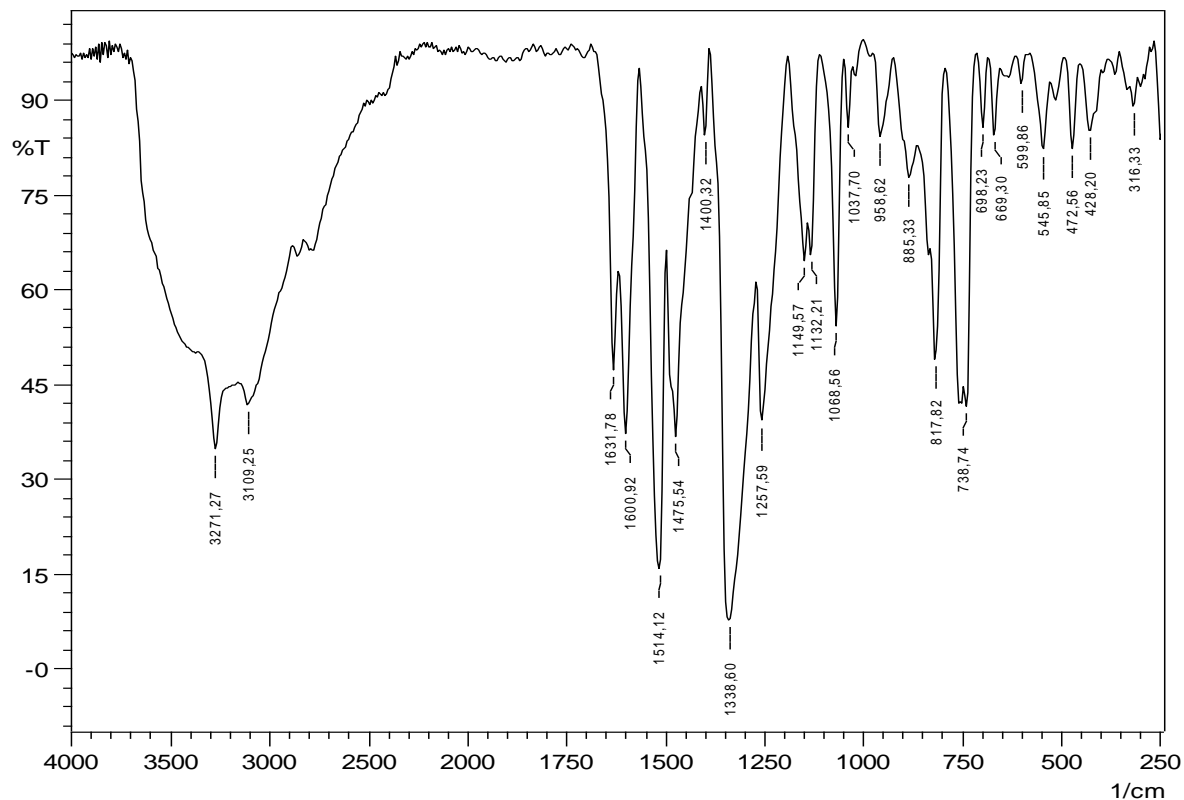


FIGURA AP.13 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo  $K[Ru(NO_2\text{-salophen})]$ , obtido em pastilhas de CsI.

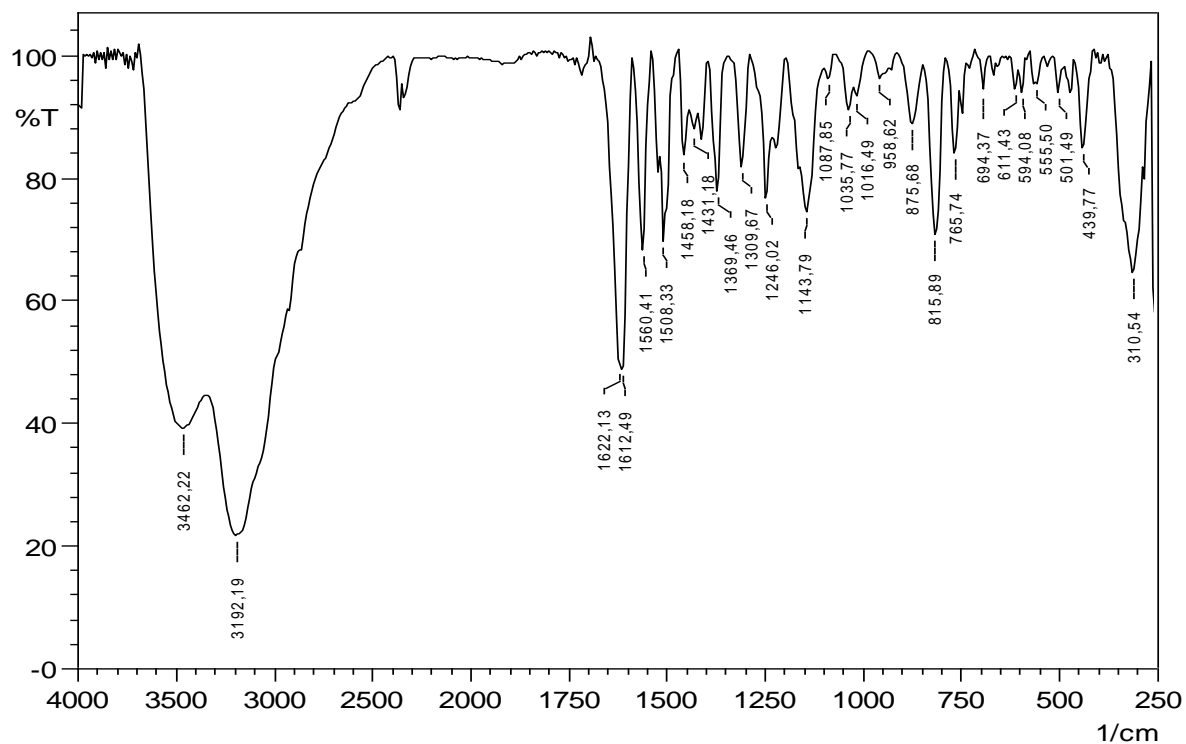


FIGURA AP.14 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo  $[Ru(ri)(CH_3\text{-Salophen})]$ , obtido em pastilhas de CsI.

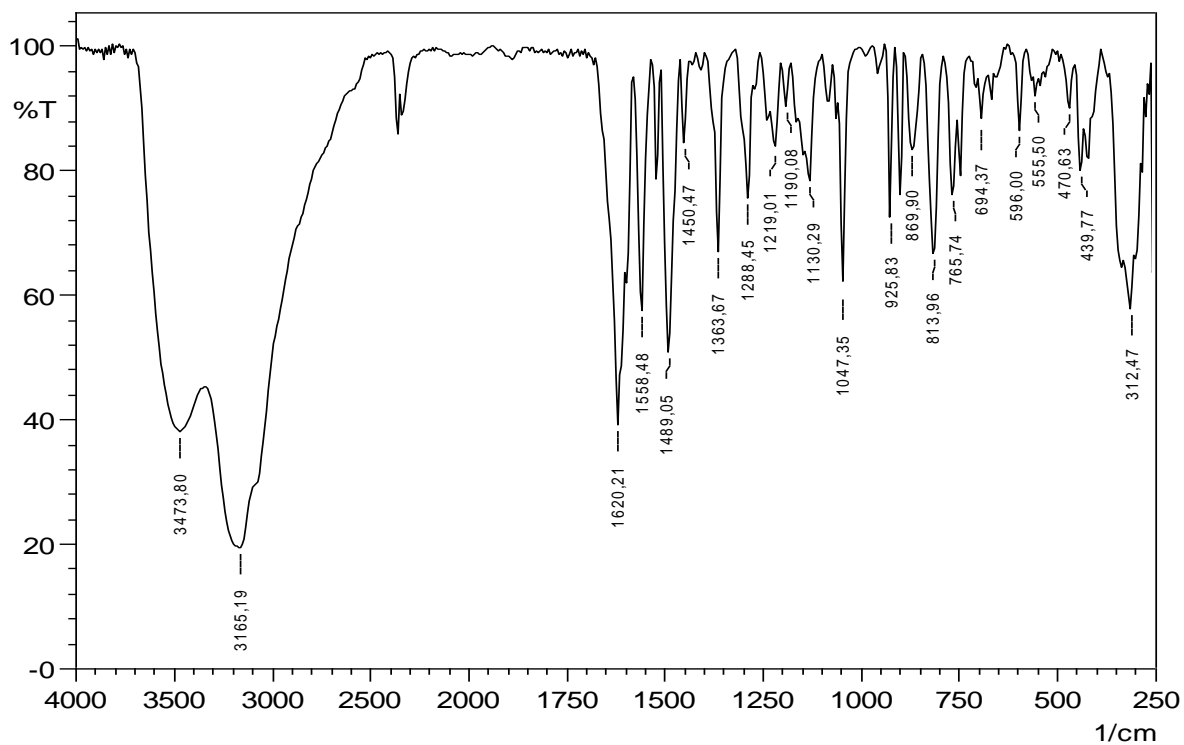


FIGURA AP.15 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Ru(III)(Cl-Salophen)], obtido em pastilhas de CsI.

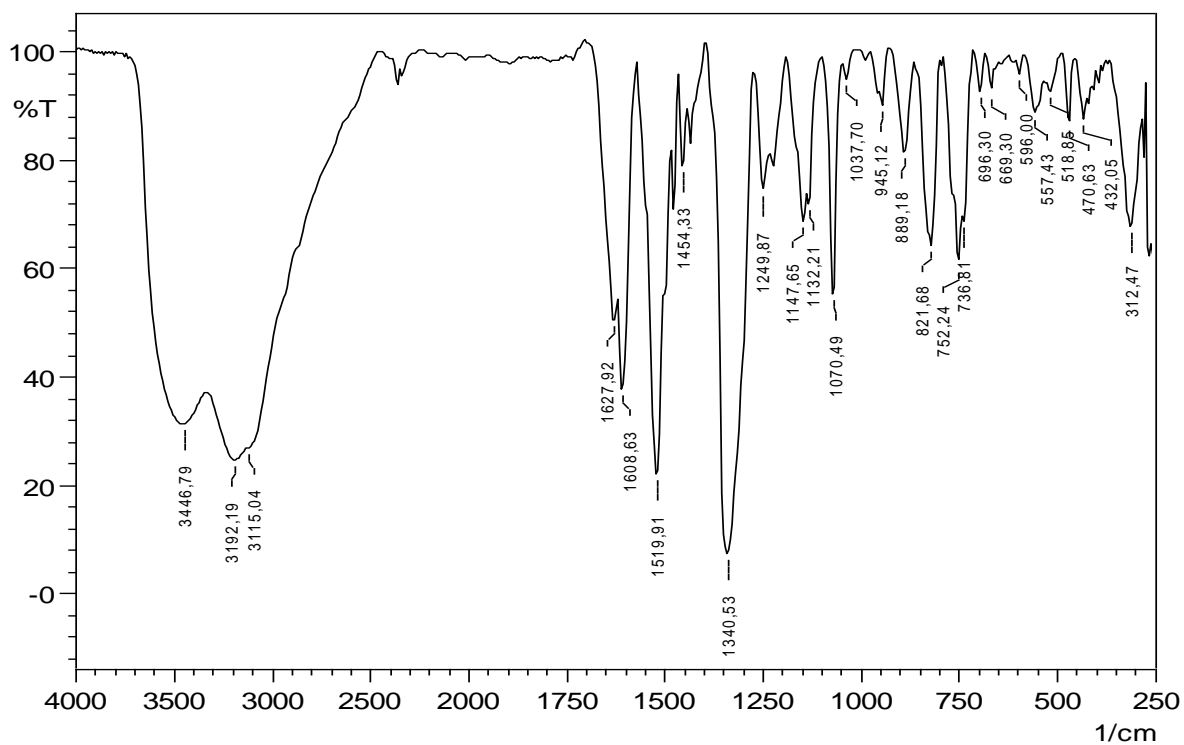


FIGURA AP.16 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Ru(III)(NO<sub>2</sub>-Salophen)], obtido em pastilhas de CsI.

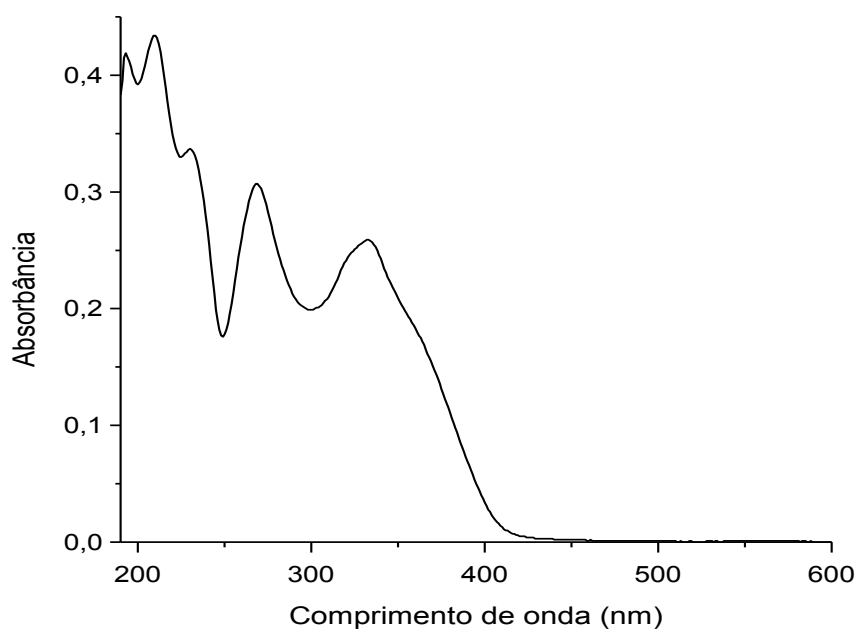


FIGURA AP.17 - Espectro eletrônico do ligante CH<sub>3</sub>-Salophen; Concentração:  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; Solvente: Acetonitrila.

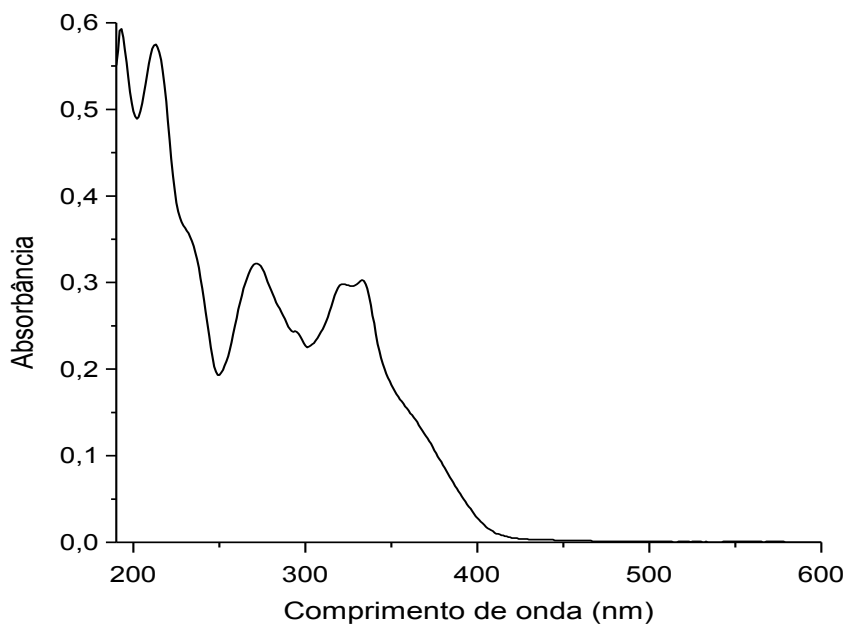


FIGURA AP.18 - Espectro eletrônico do ligante Cl-Salophen; concentração:  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; solvente: acetoneitrila.

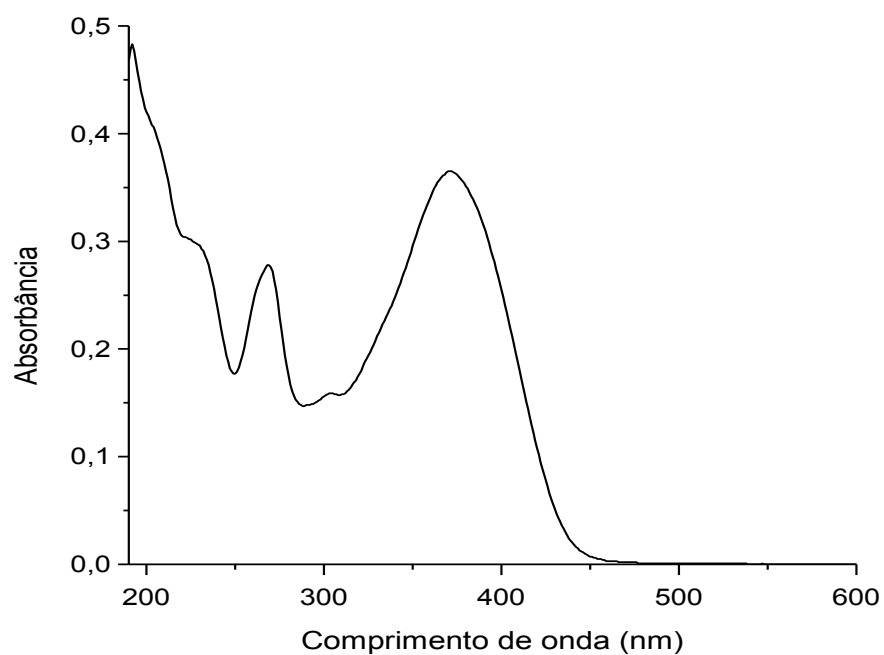


FIGURA AP.19 - Espectro eletrônico do ligante NO<sub>2</sub>-Salophen; concentração:  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; solvente: acetonitrila.

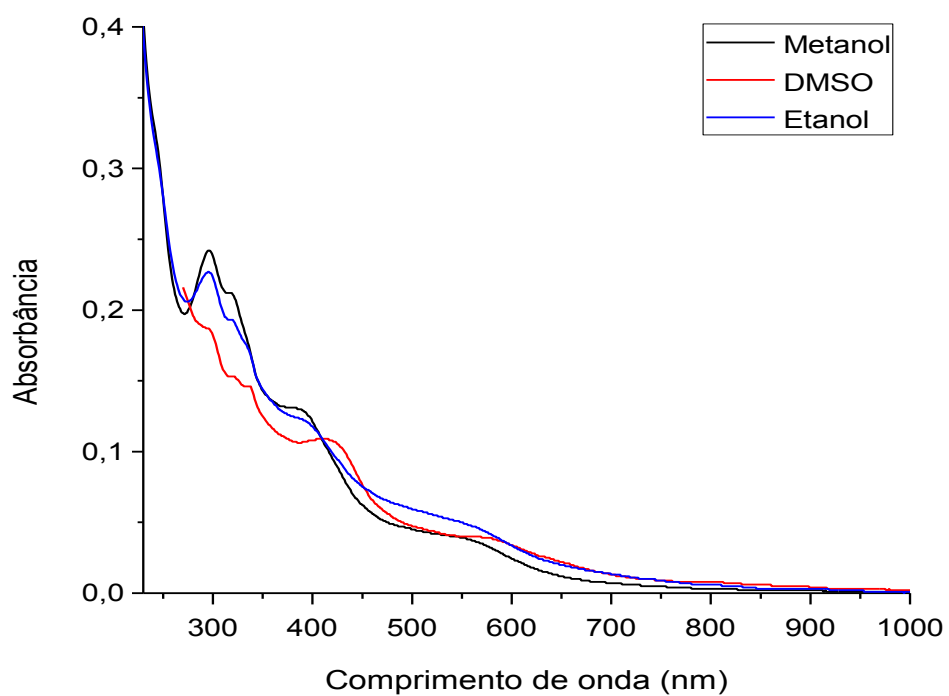


FIGURA AP.20 - Espectros eletrônicos do complexo K[Ru(CH<sub>3</sub>-Salophen)]; concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.



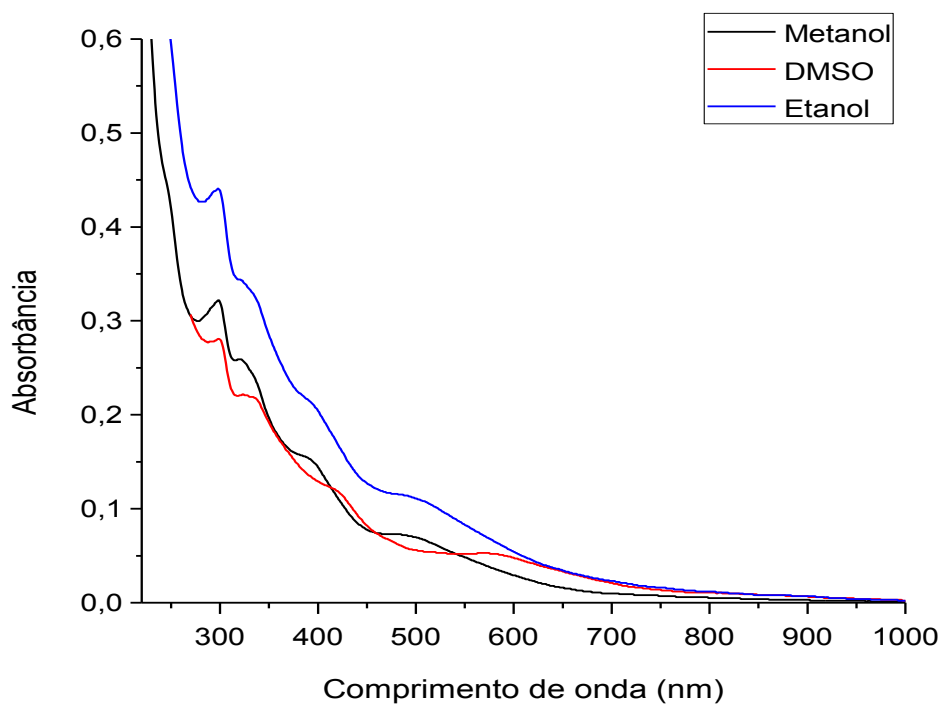


FIGURA AP.21 - Espectros eletrônicos do complexo K[Ru(Cl-Salophen)];  
concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

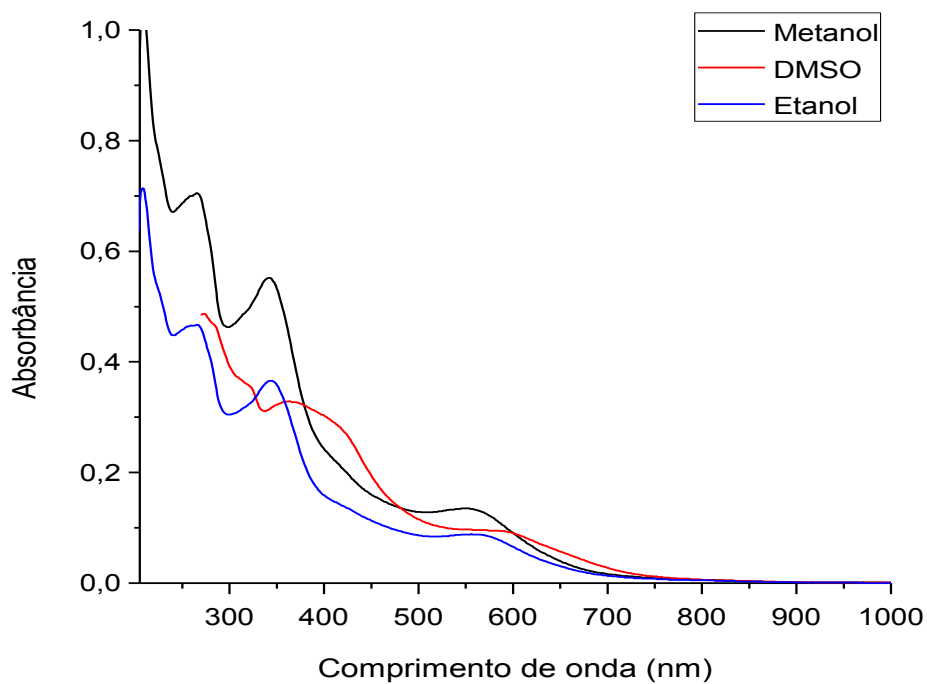


FIGURA AP.22 - Espectros eletrônicos do complexo K[Ru(NO<sub>2</sub>-Salophen)];  
concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

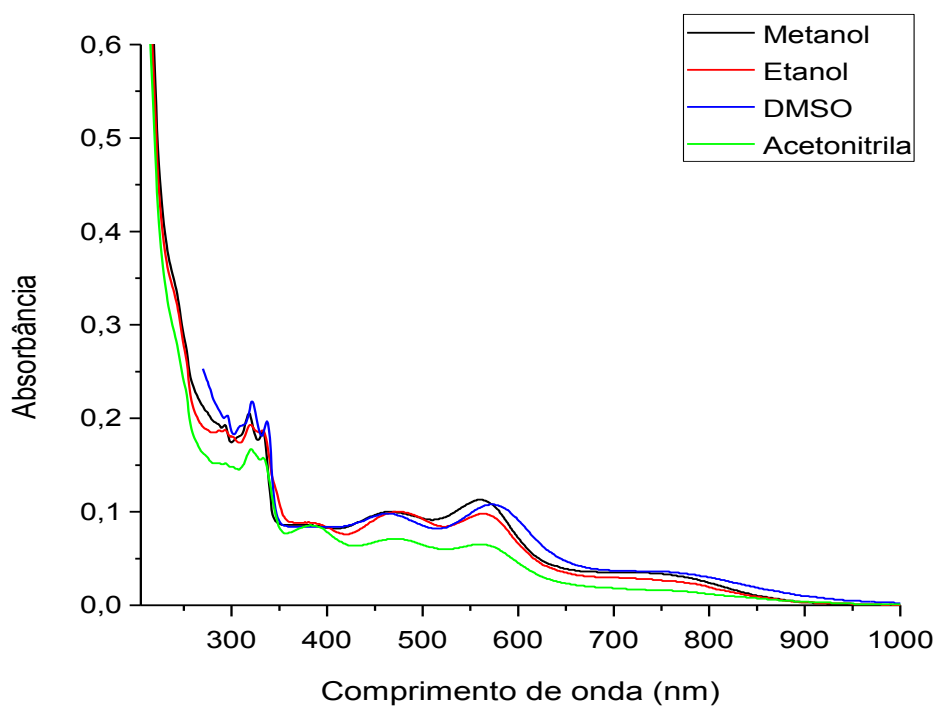


FIGURA AP.23 - Espectros eletrônicos do complexo [Ru(ri)(CH<sub>3</sub>-Salophen)];  
concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

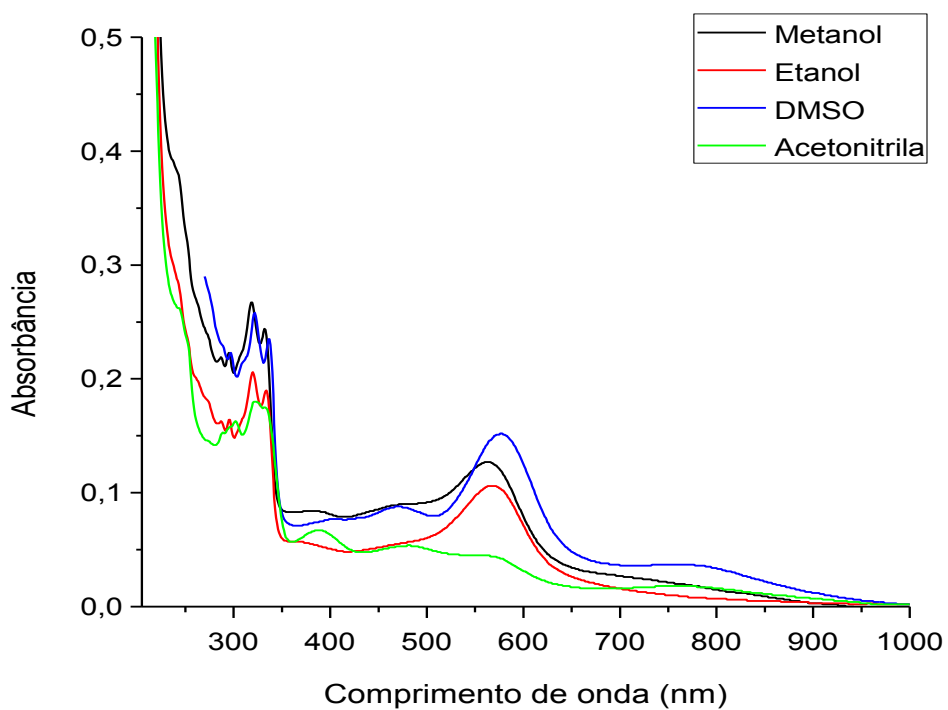


FIGURA AP.24 - Espectros eletrônicos do complexo [Ru(ri)(Cl-Salophen)];  
concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

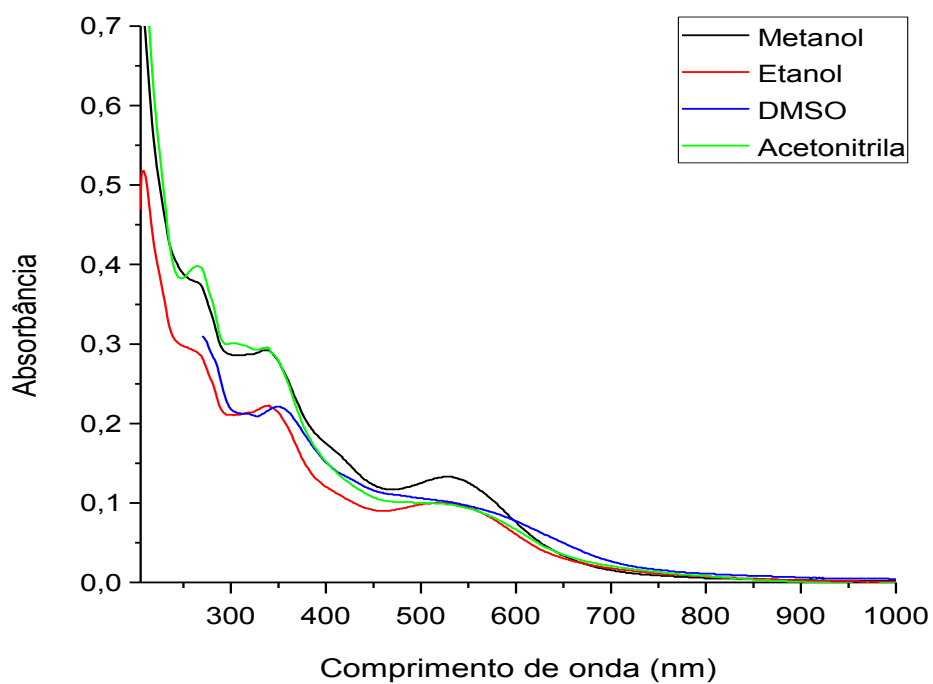


FIGURA AP.25 - Espectros eletrônicos do complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)]; concentração:  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

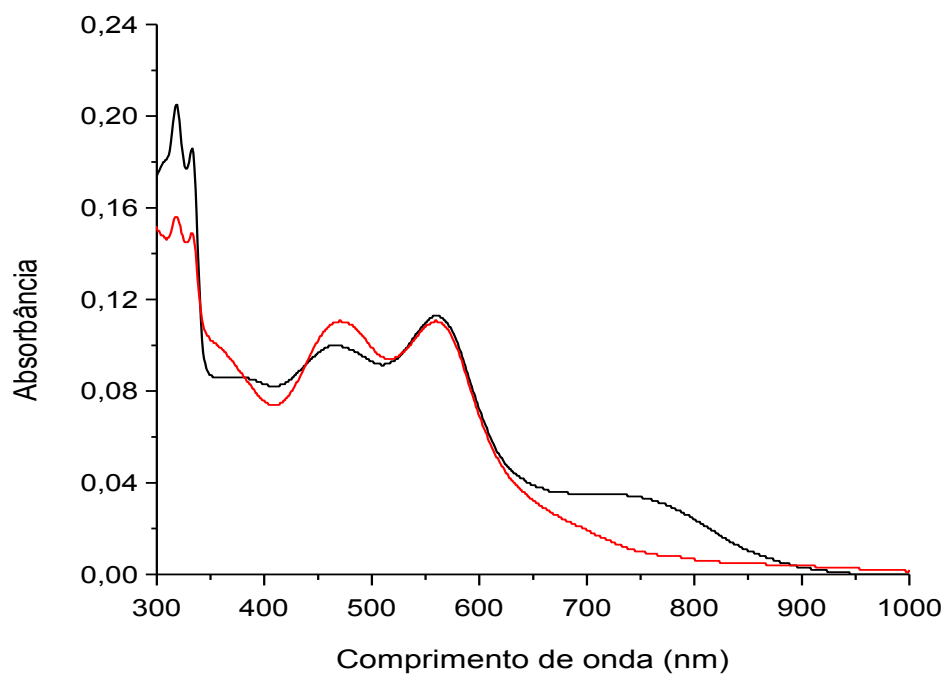


FIGURA AP.26 - Espectros eletrônicos do complexo [Rutri(CH<sub>3</sub>-Salophen)] na concentração  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> ; em preto: primeiro dia do preparo da solução; em vermelho: sete dias após o preparo da solução; solvente: metanol.

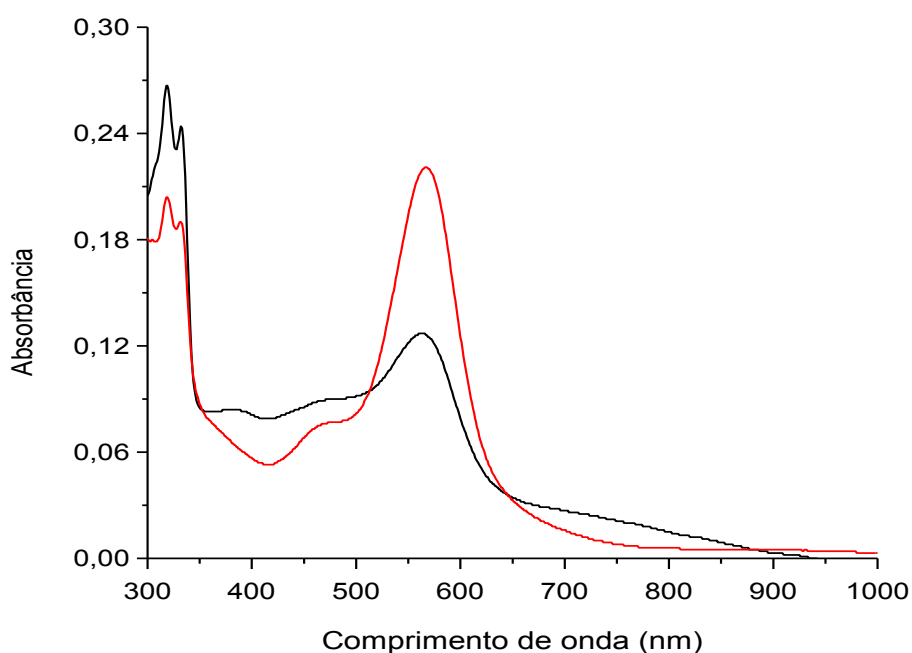


FIGURA AP.27 - Espectros eletrônicos do complexo [Rutri(Cl-Salophen)] na concentração  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; em preto: primeiro dia do preparo da solução; em vermelho: sete dias após o preparo da solução; solvente: metanol.

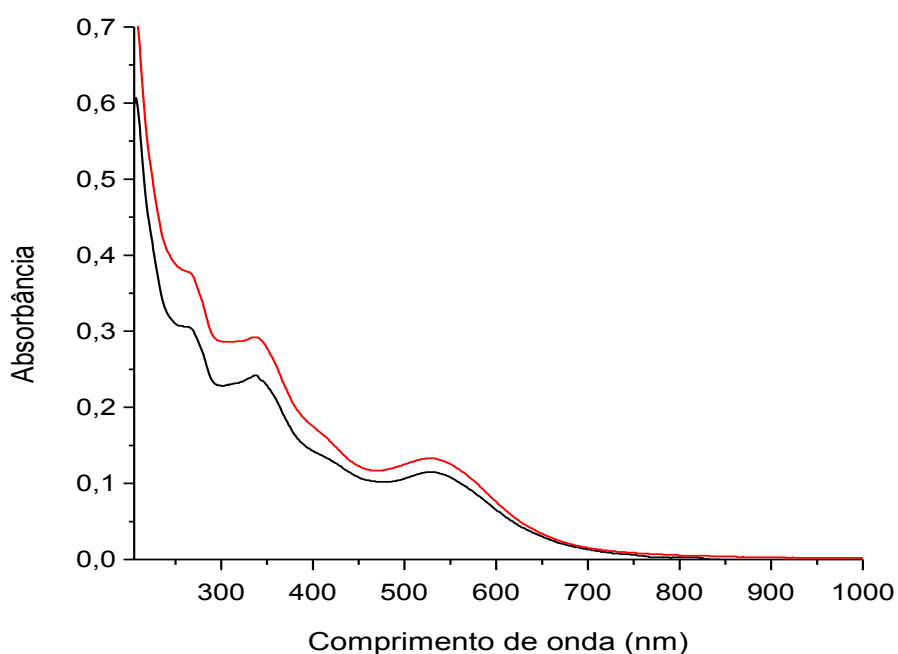


FIGURA AP.28 - Espectros eletrônicos do complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)] na concentração  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; em preto: primeiro dia do preparo da solução; em vermelho: sete dias após o preparo da solução; solvente: metanol.

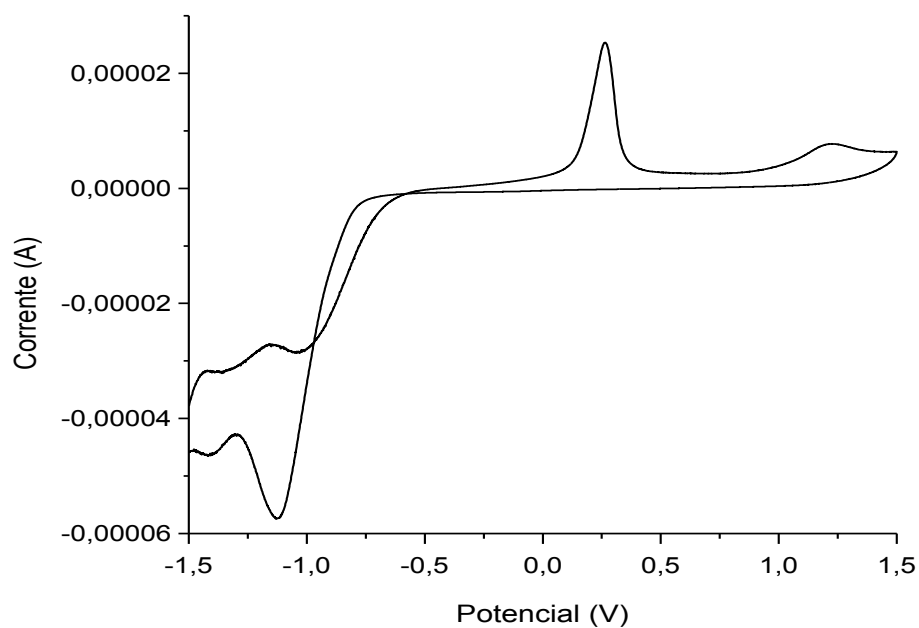


FIGURA AP.29 - Voltametria cíclica do ligante CH<sub>3</sub>-Salophen; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl, velocidade de varredura: 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

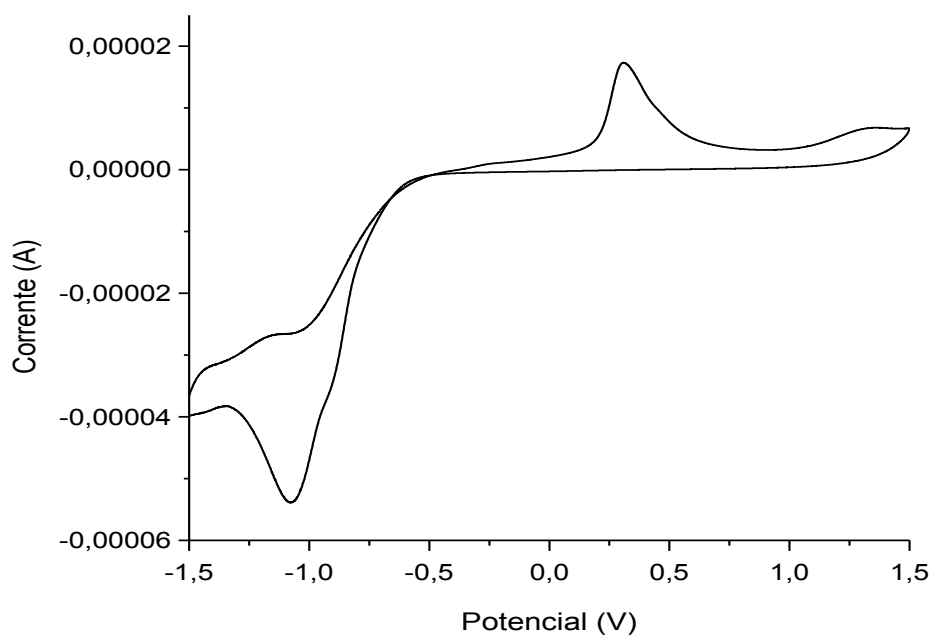


FIGURA AP.30 - Voltametria cíclica do ligante Cl-Salophen; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura: 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

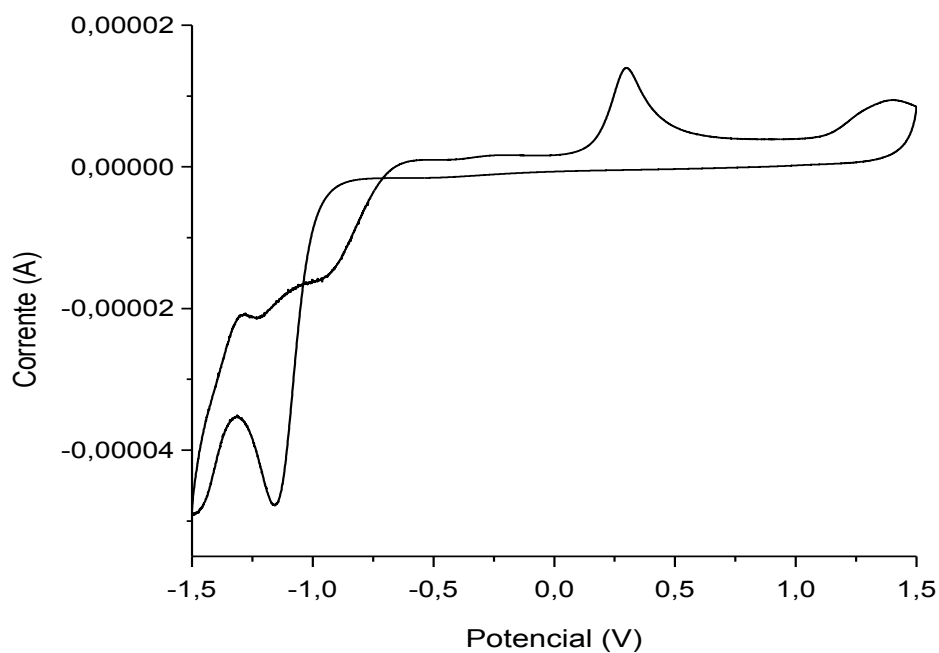


FIGURA AP.31 - Voltametria cíclica do ligante  $\text{NO}_2$ -Salophen eletrólito  $\text{TBA}(\text{PF}_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; velocidade de varredura:  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

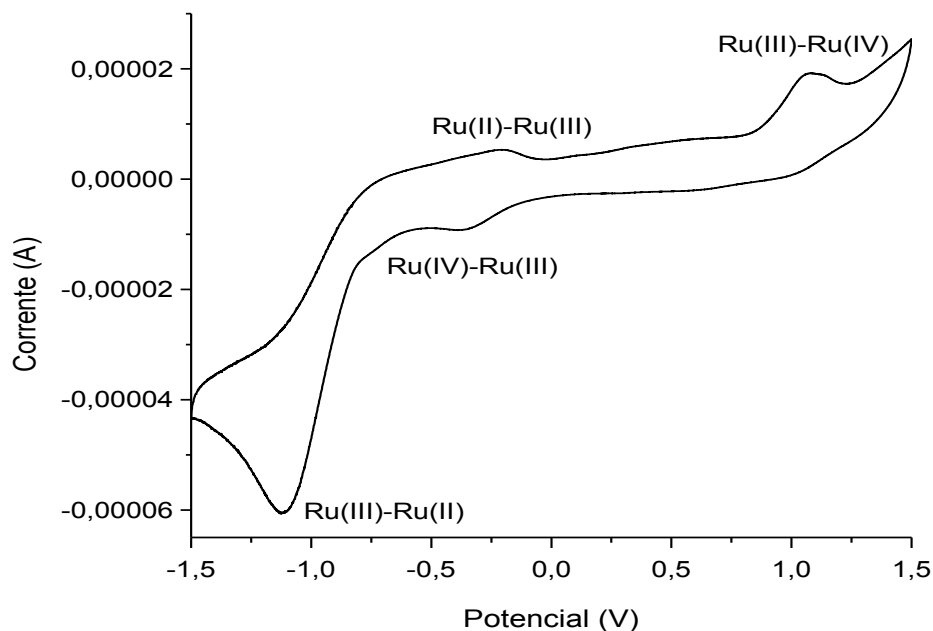


FIGURA AP.32 - Voltametria cíclica do complexo  $\text{K}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{-Salophen})]$ ; eletrólito  $\text{TBA}(\text{PF}_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; velocidade de varredura  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

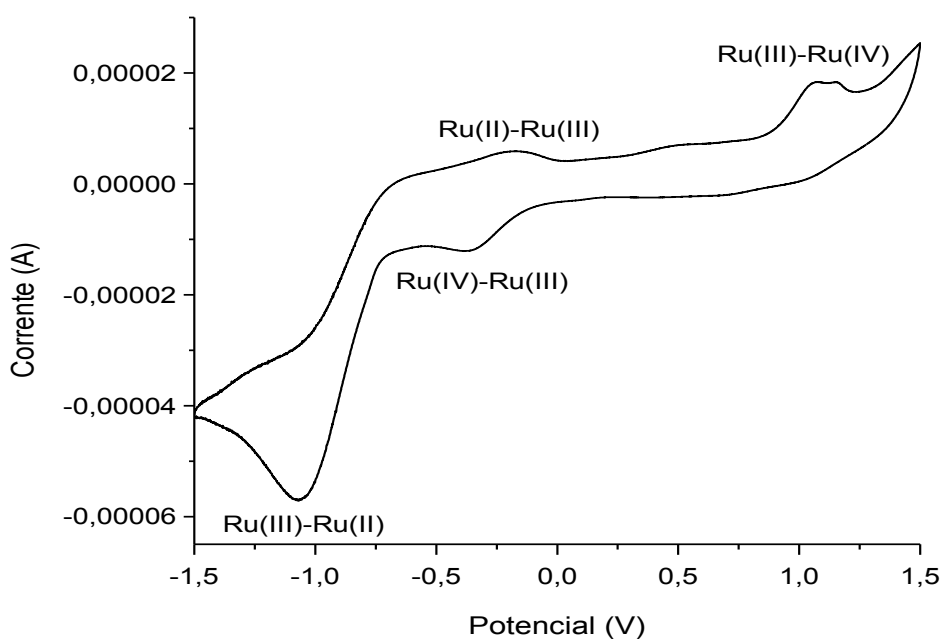


FIGURA AP.33 - Voltametria cíclica do complexo  $K[Ru(Cl-Salophen)]$ ; eletrólito  $TBA(PF_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $Ag/AgCl$ ; velocidade de varredura  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

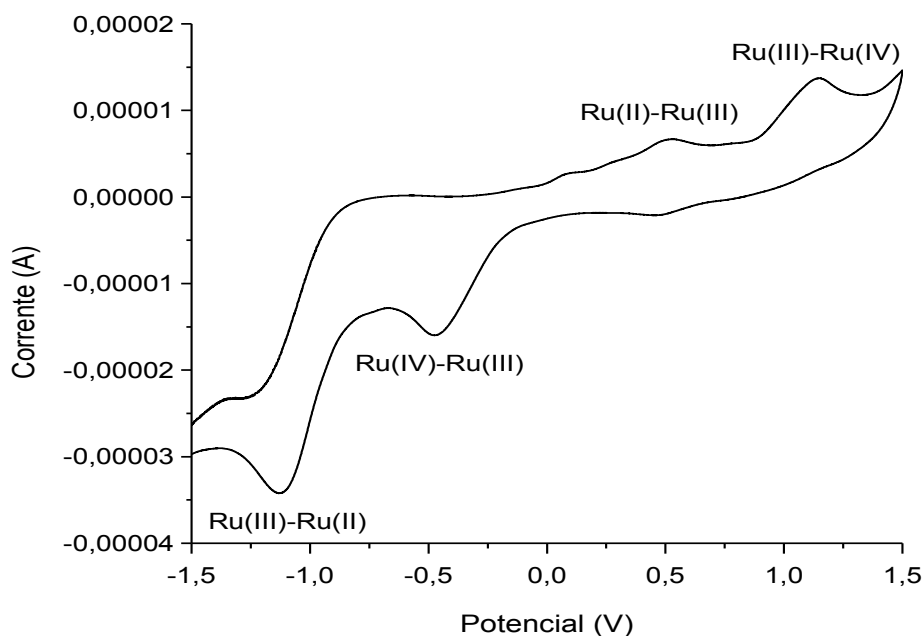


FIGURA AP.34 - Voltametria cíclica do complexo  $K[Ru(NO_2-Salophen)]$ ; eletrólito  $TBA(PF_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $Ag/AgCl$ ; velocidade de varredura  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

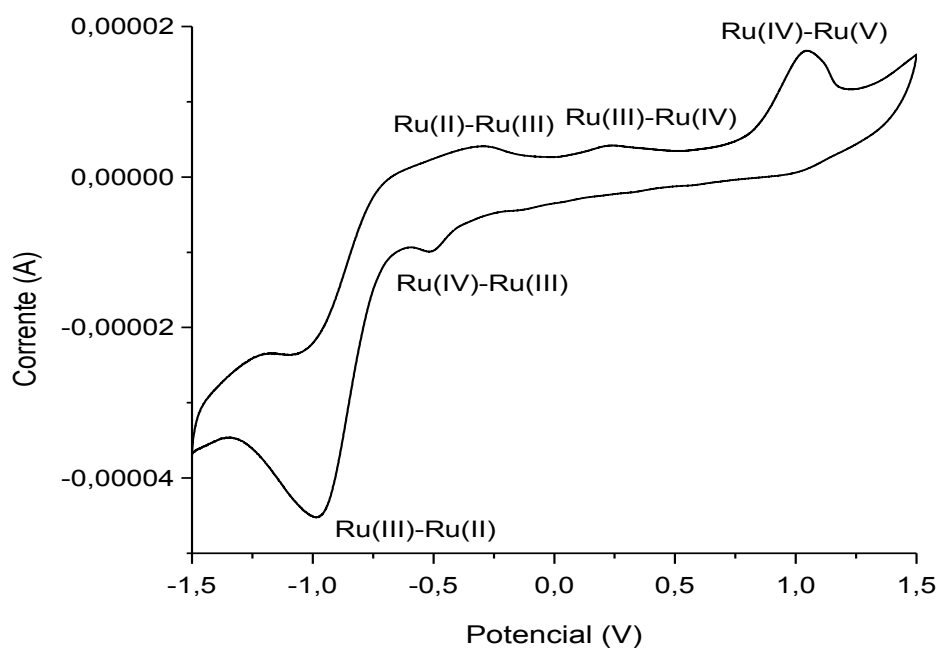


FIGURA AP.35 - Voltametria cíclica do complexo [Ru(III)(CH<sub>3</sub>-Salophen)]; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

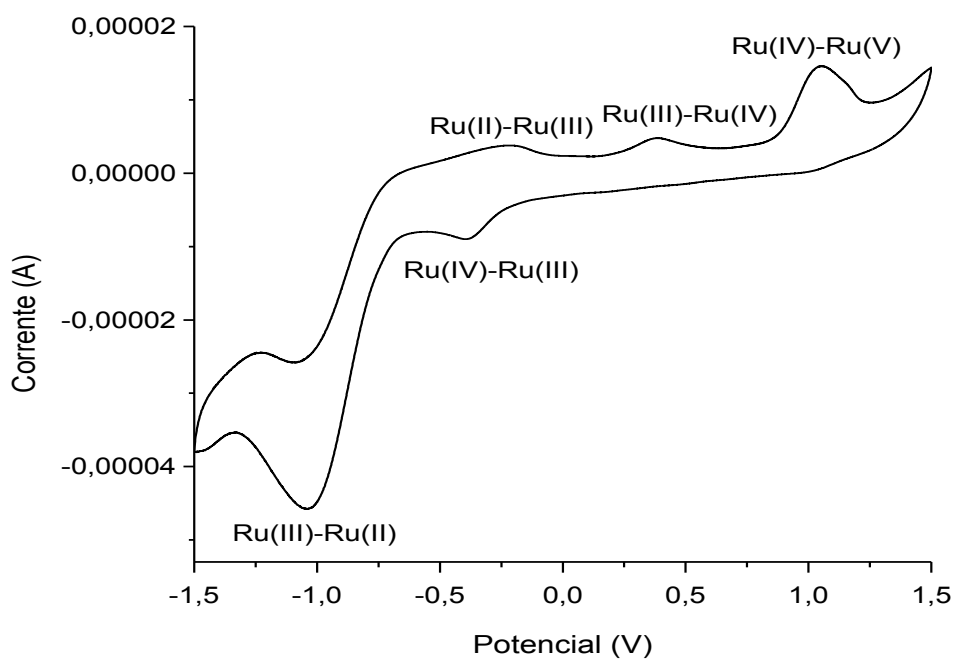


FIGURA AP.36 - Voltametria cíclica do complexo [Ru(III)(Cl-Salophen)]; eletrólito TBA(PF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s<sup>-1</sup>.



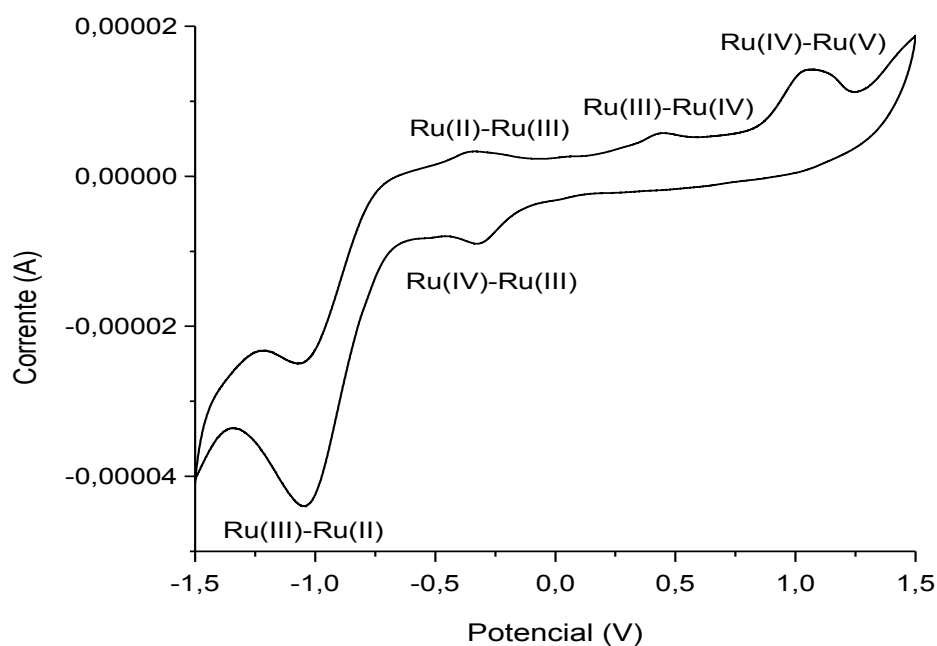


FIGURA AP.37 - Voltametria cíclica do complexo  $[\text{Ru}(\text{NO}_2\text{-Salophen})]$ ; eletrólito  $\text{TBA}(\text{PF}_6)$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; velocidade de varredura  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

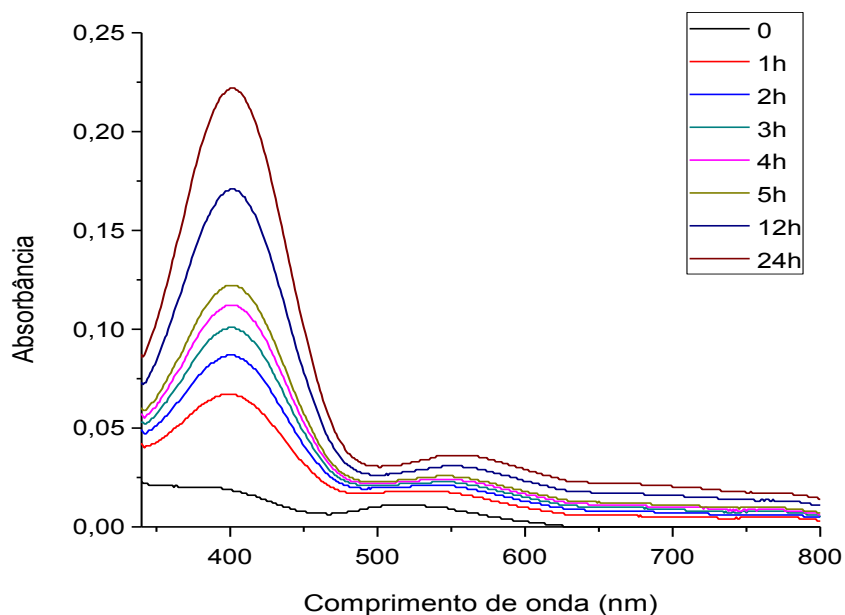


FIGURA AP.38 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol catalisada pelo complexo  $\text{K}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{-Salophen})]$ , por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

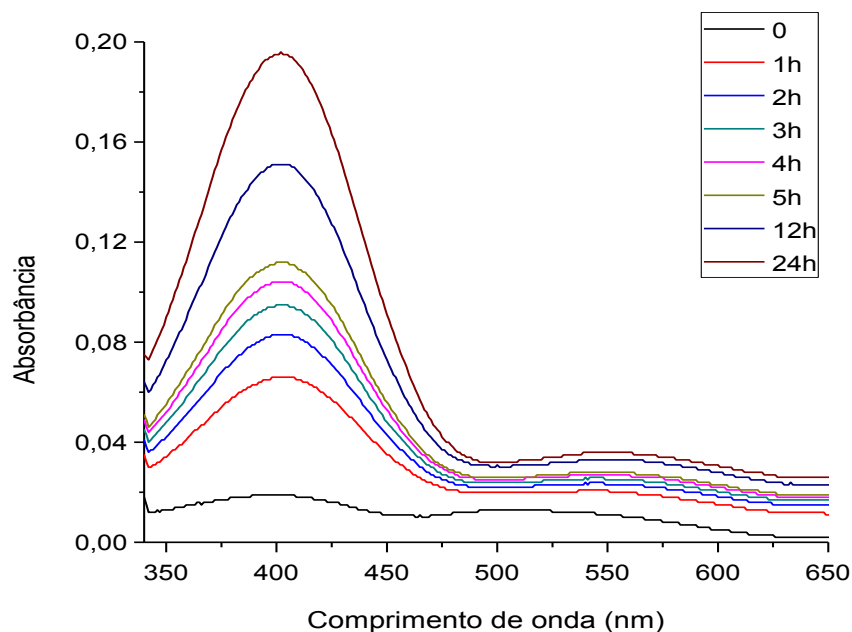


FIGURA AP.39 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo K[Ru(Cl-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

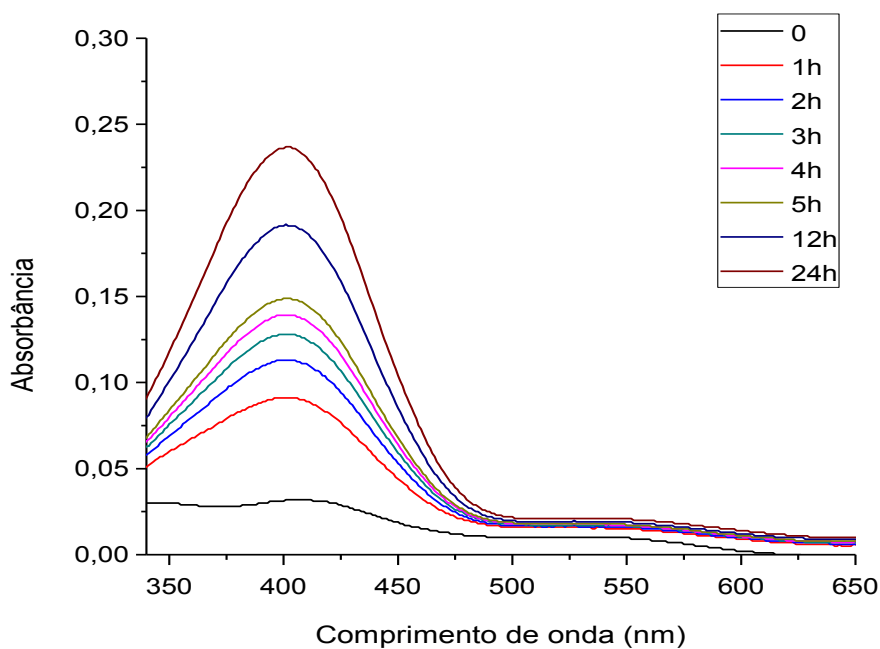


FIGURA AP.40 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo K[Ru(NO<sub>2</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

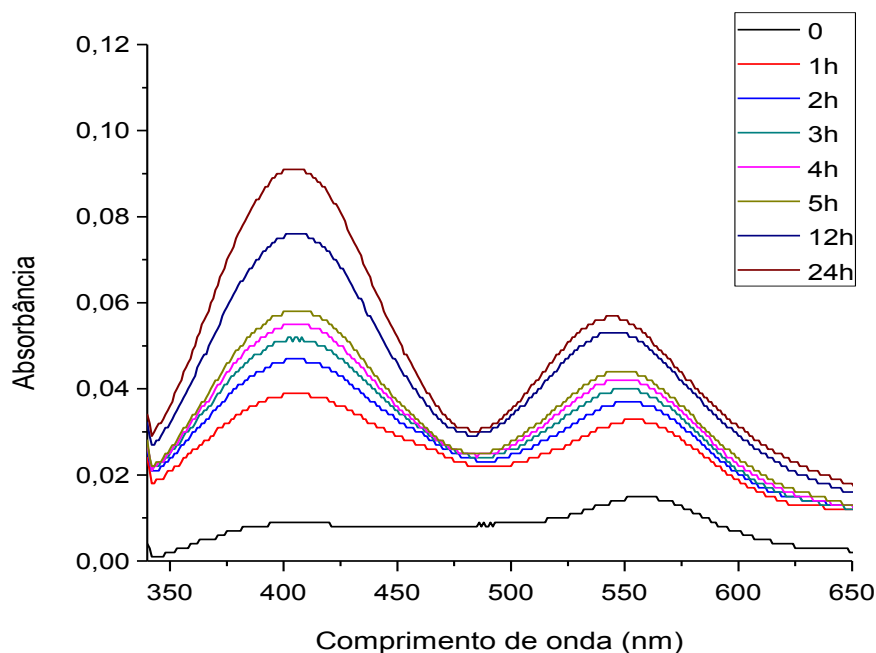


FIGURA AP.41 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:100.

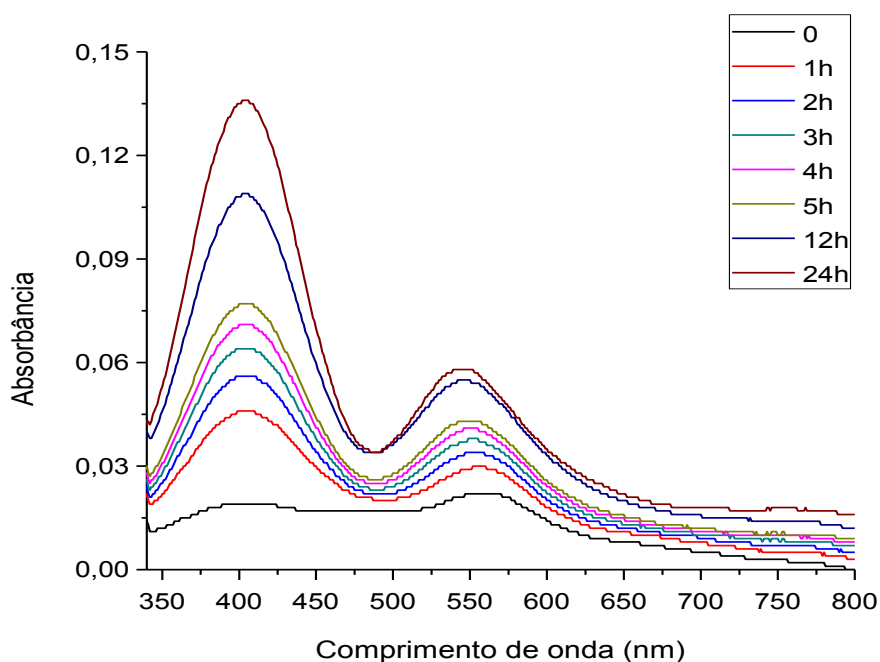


FIGURA AP.42 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:150.

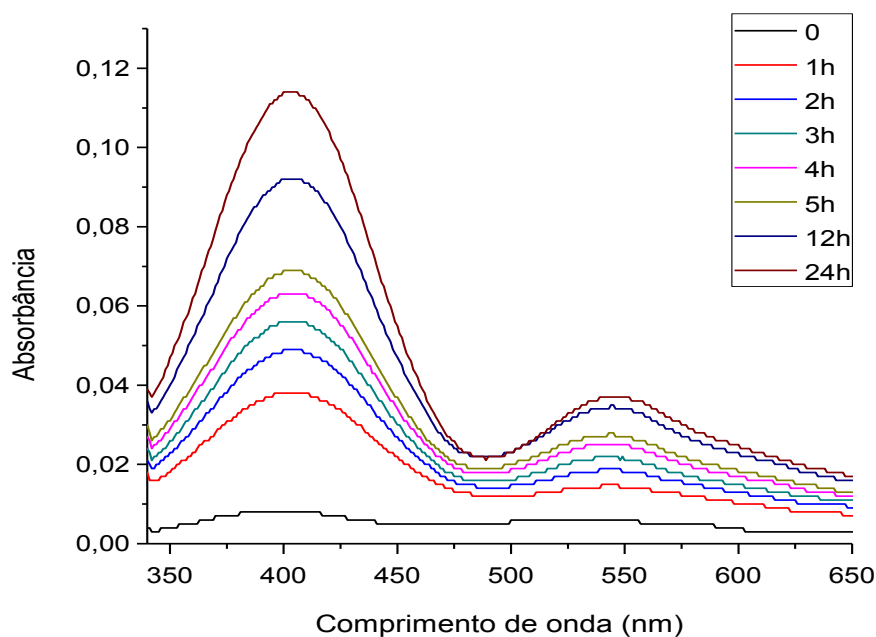


FIGURA AP.43 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(CH<sub>3</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:100.

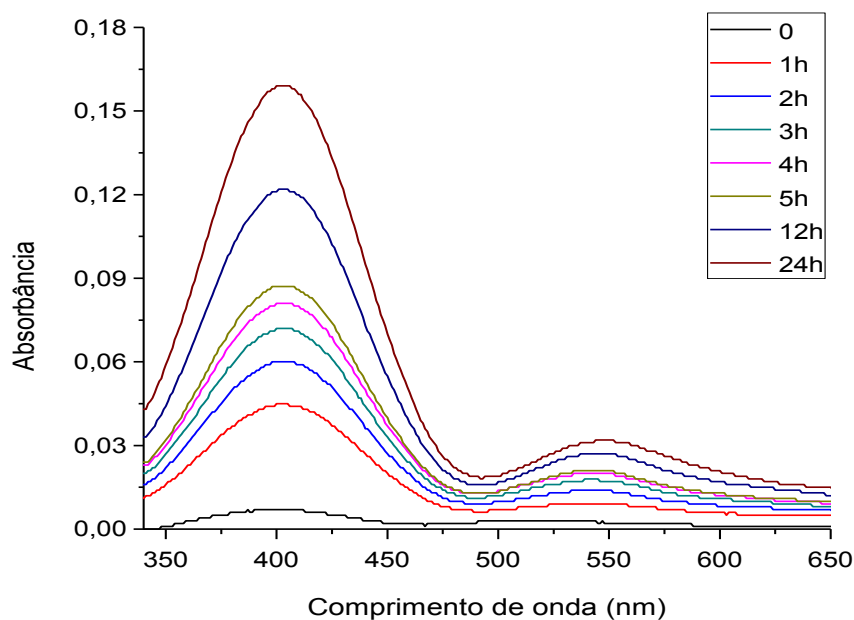


FIGURA AP.44 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(CH<sub>3</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:150.

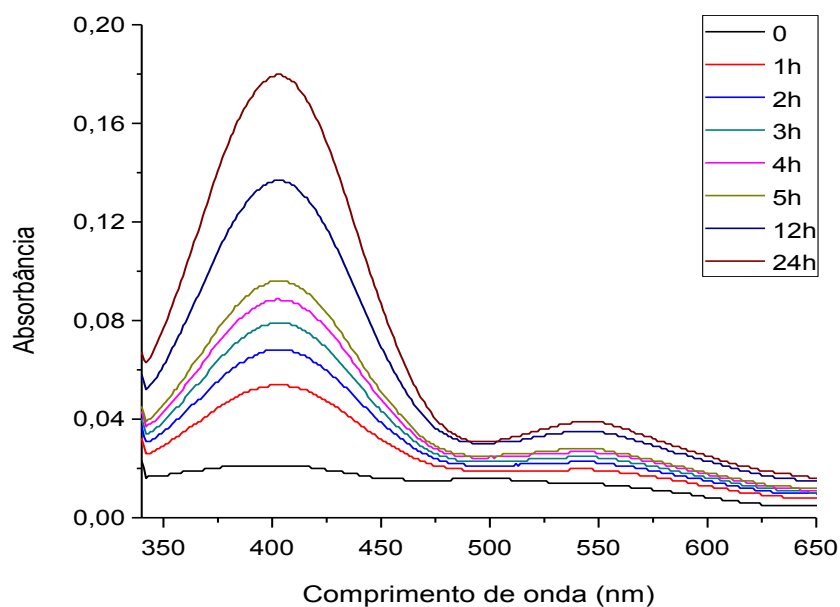


FIGURA AP.45 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(CH<sub>3</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

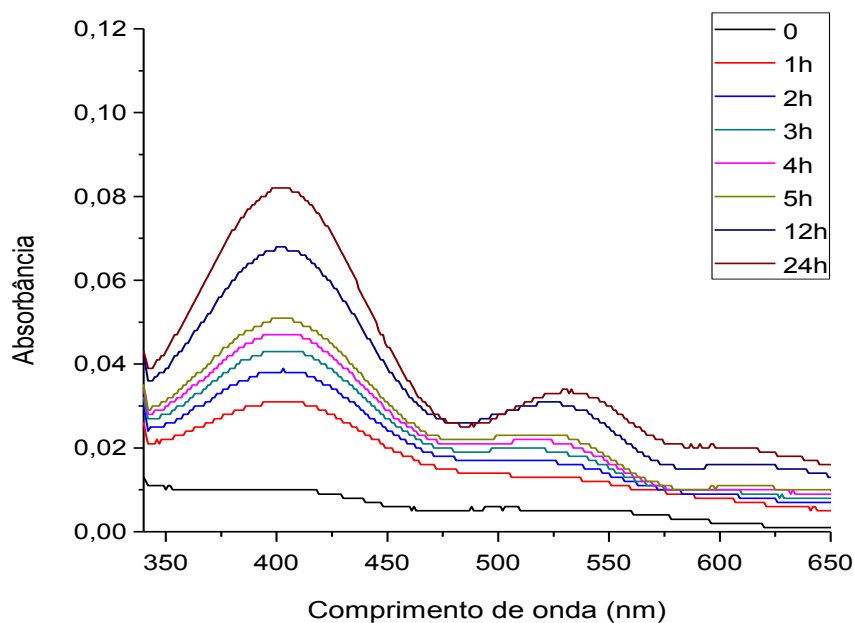


FIGURA AP.46 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(Cl-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:100.

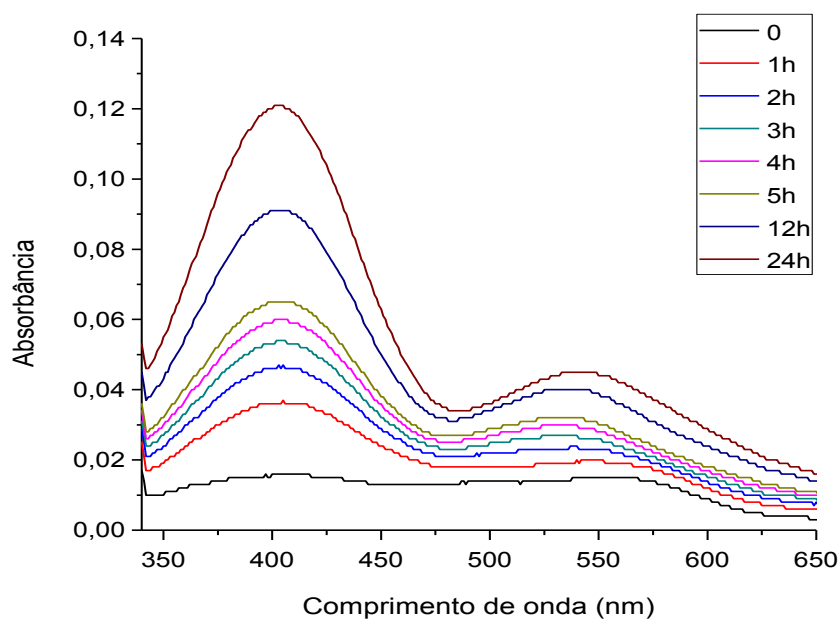


FIGURA AP.47 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(Cl-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:150.

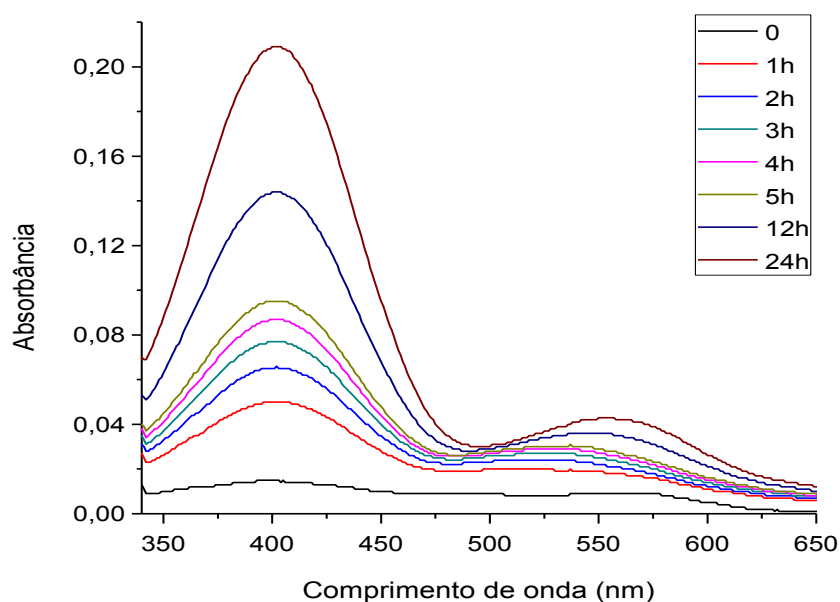


FIGURA AP.48 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(III)(Cl-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.

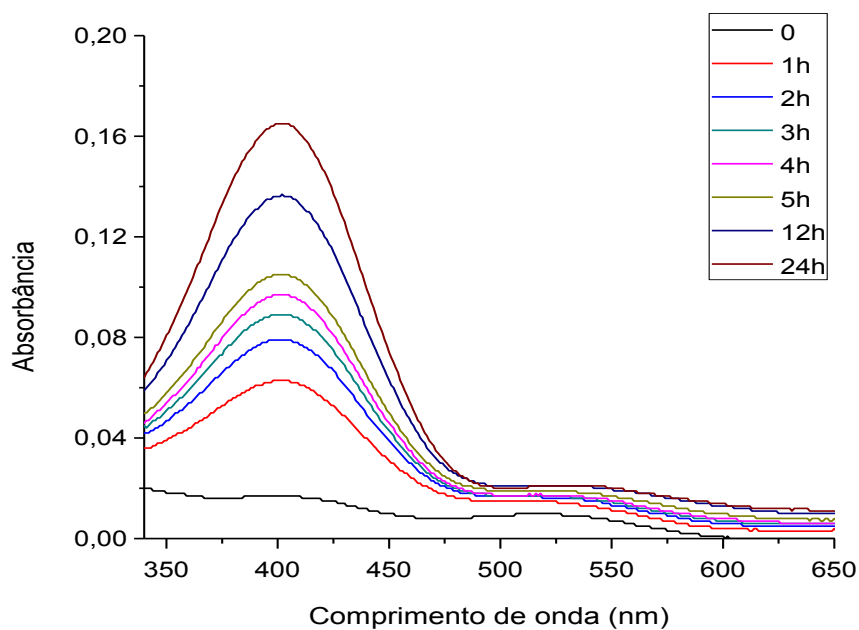


FIGURA AP.49 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(II)(NO<sub>2</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:100.

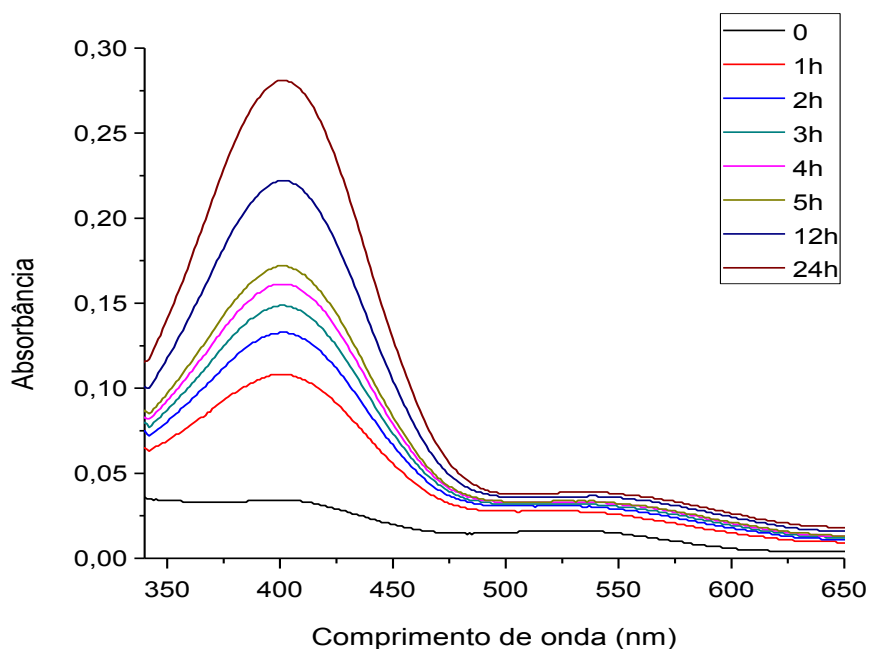


FIGURA AP.50 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Ru(II)(NO<sub>2</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:150.

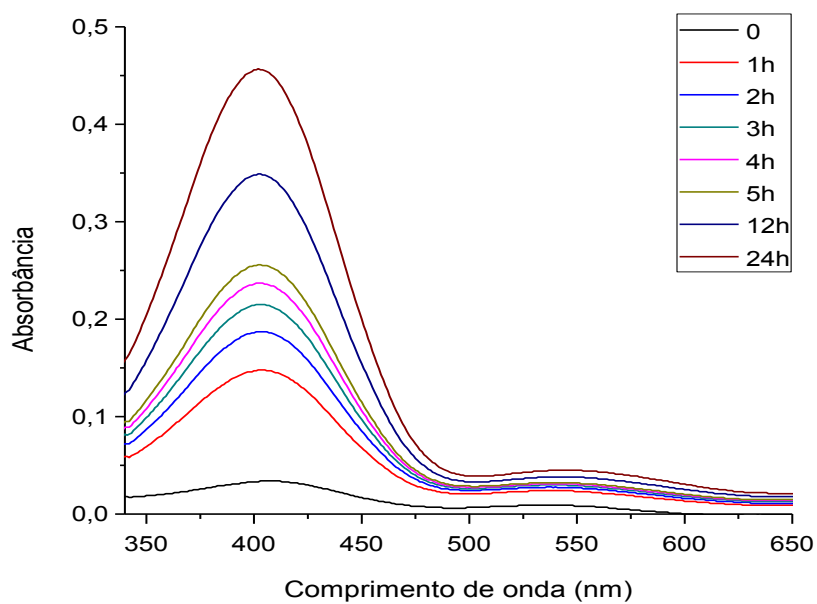


FIGURA AP.51 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Rutri(NO<sub>2</sub>-Salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Oxidante: UHP; solvente: metanol; cat:subst:oxi = 1:100:200.