

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

**“COMPLEXOS MONOMETÁLICOS DE ZIRCÔNIO (IV) E
ZINCO (II) COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS TIPO
ONN DERIVADAS DA DIAMINOMALEONITRILA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS COMO CATALISADORES
EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO”.**

Lucas dos Santos Mello*

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
* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas dos Santos Mello, realizada em 28/04/2017:

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal
UFSCar

Prof. Dr. Roberto Carlos Felício
UESC

Prof. Dr. Filipe Vieira Rocha
UFSCar

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

“Viver e não ter a vergonha de ser feliz
Cantar e cantar e cantar a beleza de ser um eterno aprendiz
Ah meu deus eu sei, que a vida devia ser bem melhor e será!
Mas isso não impede que eu repita:
É bonita, é bonita e é bonita.”

Gonzaguinha

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família, à minha mãe Creuza, meu pai Abel e meu irmão Icaro. O incentivo, apoio, motivação e amor de vocês são a força motriz que faz seguir em frente e lutar por um mundo melhor;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edward R. Dockal, pela oportunidade, estrutura, convivência, ensinamentos, orientação, paciência e confiança;

A todos os integrantes do LSICC nesse período, pela amizade, boa convivência e colaboração, muito relevantes no processo de amadurecimento científico e amadurecimento pessoal. Dentre tais, agradeço, sobretudo, àquele que me iniciou na ciência, Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior, por especial amizade e orientação;

À Chiara, por sempre me motivar a ser uma pessoa melhor, por me apoiar e me inspirar diariamente e pelo amor e felicidade que compartilhamos;

A todos os meus amigos e colegas de departamento e de São Carlos, que permitiram que toda a minha jornada universitária fosse regada de bons momentos, seja por descontração ou por discussões acadêmico-científicas;

Aos meus amigos da cidade de Mogi das Cruzes e, em especial, ao famigerado Galère;

Aos órgãos de fomento, FAPESP, Capes e, sobretudo, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos concedida, sem a qual este trabalho não seria possível;

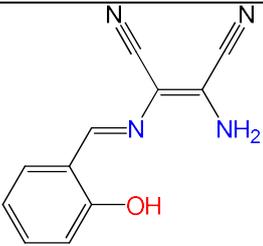
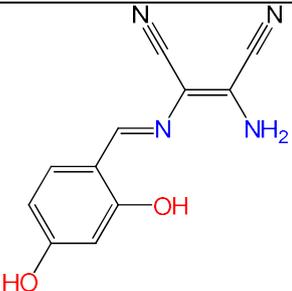
À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao seu Departamento de Química (DQ), juntamente ao seu corpo de funcionários, em função da grande oportunidade de aprendizado e amadurecimento social e acadêmico;

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que o desenvolvimento desse trabalho se desse de forma adequada e que auxiliaram na manutenção de minha sanidade mental, ao longo desse processo.

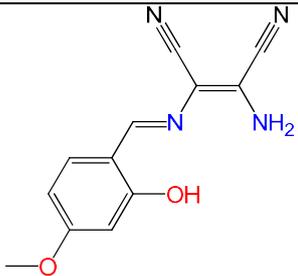
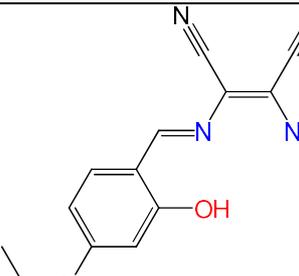
LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Palavra
3,5-DTBC	3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol
3,5-DTBQ	3,5-di- <i>terc</i> -butil- <i>orto</i> -quinona
DAMN	Diaminomaleonitrila
DMF	N,N'-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado
eCO	Enzima <i>Catecol Oxidase</i>
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
TCLM	Transferência de carga ligante - metal
TCML	Transferência de carga metal - ligante
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Λ_m	Condutividade molar
δ	Deslocamento químico

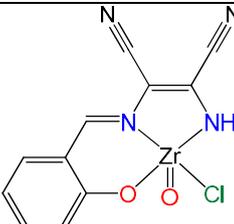
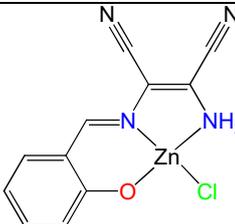
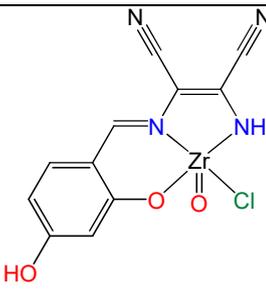
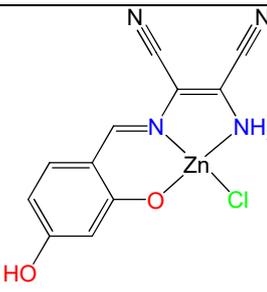
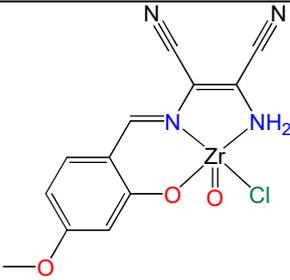
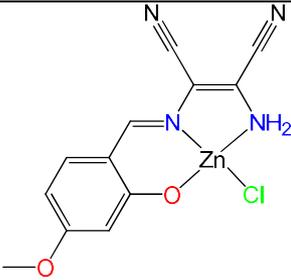
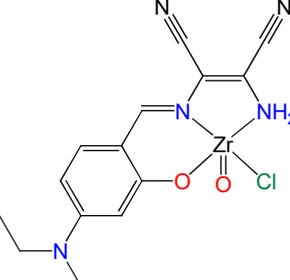
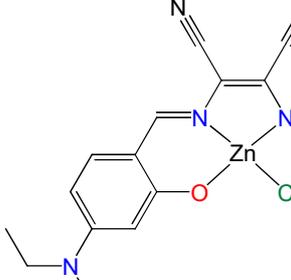
Ligantes

Sigla	Composto	Sigla	Composto
L ₁		L ₂	

Ligantes

L ₃		L ₄	
----------------	---	----------------	---

Complexos

Sigla	Composto	Sigla	Composto
C ₁		C ₅	
C ₂		C ₆	
C ₃		C ₇	
C ₄		C ₈	

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Estruturas propostas e códigos adotados para representação dos complexos de zircônio (IV).	15
TABELA 2.2 - Estruturas propostas e códigos adotados para representação dos complexos de zinco (II).	16
TABELA 4.1 - Dados gerais dos compostos.	22
TABELA 4.2 - Solubilidade dos complexos de zircônio (IV) a temperatura ambiente e em aquecimento (entre parênteses).....	25
TABELA 4.3 - Solubilidade dos complexos de zinco (II) a temperatura ambiente e em aquecimento (entre parênteses).....	25
TABELA 4.4 - Temperatura, em °C, de fusão/degradação dos complexos e dos ligantes livres (entre parênteses).	26
TABELA 4.5 - Condutividade molar, Λ_m , dos complexos em DMSO, em $S \cdot cm^{-2} \cdot mol^{-1}$	28
TABELA 4.6 - Bandas características tentativamente atribuídas para os espectros dos complexos de zircônio e para os ligantes livres, em cm^{-1}	31
TABELA 4.7 - Bandas características tentativamente atribuídas para os espectros dos complexos de zinco e para os ligantes livres, em cm^{-1}	32
TABELA 4.8 - Atribuição dos sinais, em ppm, de deslocamento químico de 1H RMN (multiplicidade).	36
TABELA 4.9 - Relação aproximada entre as áreas de sinal, no RMN 1H , como estimativa de pureza dos produtos majoritários nos compostos obtidos.....	40
TABELA 4.10 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_1 e sinais análogos do ligante livre.	41
TABELA 4.11 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_2 e sinais análogos do ligante livre.....	42
TABELA 4.12 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_3 e sinais análogos do ligante livre.	43
TABELA 4.13 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_4 e sinais análogos do ligante livre.	44
TABELA 4.14 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_5 e sinais análogos do ligante livre.	45
TABELA 4.15 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_6 e sinais análogos do ligante livre.	46
TABELA 4.16 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_7 e sinais análogos do ligante livre.	47
TABELA 4.17 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN 1H do complexo C_8 e sinais análogos do ligante livre.	48
TABELA 4.18 - Atribuições das bandas de absorção na região do UV-Vis, em nm, e absorvidades molares máximas, em $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, dos complexos deste trabalho e dos ligantes livres.....	51
TABELA 4.19 - Faixas de temperatura de degradação para C_1 , C_2 e C_3 e seus ligantes livres.....	53

TABELA 4.20 - Condutividades molares, em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$, para C ₁ , C ₂ e C ₃ ;.....	54
TABELA 4.21 - Absorbância observada e correspondente valor de conversão catalisada de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ após 24 h de reação e seus respectivos catalisadores.....	57
TABELA 4.22 - Absorbâncias e conversões de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ em todos os tempos coletados e seus respectivos catalisadores.....	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Mecanismo mais aceito da reação de formação de uma base de Schiff genérica. ¹	1
FIGURA 1.2 - Visão esquemática da reação de formação do composto salen. ¹⁴	3
FIGURA 1.3 - Visão esquemática de um base de Schiff do tipo "salen", sendo que X se refere à diamina e R _n são os possíveis substituintes nos anéis aromáticos. ^{15,16} ...	3
FIGURA 1.4 - Esquema das possíveis estruturas de ressonância adotadas pelo composto salen. ¹⁷⁻¹⁹	4
FIGURA 1.5 - Esquema de complexos binuclear ¹⁹ e trinuclear ³¹ de cobre com ligante tipo salen.	5
FIGURA 1.6 - Estrutura esquemática da diaminomaleonitrila.	6
FIGURA 1.7 - Estrutura esquemática do catecol (<i>orto</i> -difeno).	10
FIGURA 1.8 - Esquema da reação de conversão enzimática do catecol à <i>orto</i> -quinona, por O ₂	10
FIGURA 1.9 - Centro ativo da enzima <i>Catechol Oxidase</i> de <i>Ipomoeae batatas</i> no estado <i>met</i> (deoxi), extraído de Krebs e colaboradores. ⁸⁵	11
FIGURA 2.1 - Esquema da reação de formação dos complexos almeçados neste trabalho, com M sendo Zn ou ZrO e R representando H, OH, OMe ou N(Et) ₂	15
FIGURA 4.1 - Esquema idealizado da desprotonação do hidrogênio fenólico de um ligante base de Schiff tridentado, pelo uso da base de Lewis trietilamina.	22
FIGURA 4.2 - Esquema de subunidade cristalina presente no sal ZrOCl ₂ .8H ₂ O. ¹⁰⁴ .	24
FIGURA 4.3 - Esquema racional da labilização do ligante cloro e substituição por molécula de solvente.	28
FIGURA 4.4 - Comparação entre espectros de C ₅ -abaixo- (linha vermelha) e seu ligante livre -acima- (linha verde).	30
FIGURA 4.5 - Principais deslocamentos de banda observados no complexo C ₅ em comparação com L ₁	33
FIGURA 4.6 - Sobreposição dos espectros de IV do complexo C ₅ (vermelho) e seu ligante livre, L ₁ (preto), de 240 a 1000 cm ⁻¹	35
FIGURA 4.7 - Estrutura genérica numerada para atribuição dos sinais de RMN de ¹ H dos complexos.	35
FIGURA 4.8 - Sobreposição dos espectros de ¹ H RMN dos complexos C ₃ , em vermelho, e C ₇ , em azul, obtidos em DMSO-d ⁶ , na região de 6 a 9 ppm.	37
FIGURA 4.9 - Comparação dos espectros de RMN ¹ H do C ₈ (superior, em azul) e seu ligante livre, L ₄ (inferior, em vermelho), na região de 5,6 ppm a 8,6 ppm.	38
FIGURA 4.10 - Comparação dos espectros de RMN ¹ H do C ₃ (superior, em azul) e seu ligante livre, L ₃ (inferior, em vermelho), na região de 6,0 a 9,0 ppm.	39
FIGURA 4.11 - Comparação da área dos sinais do produto majoritário e de impureza aparente no espectro de RMN ¹ H do composto C ₃	40
FIGURA 4.12 - Espectro de RMN ¹ H do complexo C ₁ em DMSO-d ⁶ e sua estrutura proposta numerada.	41
FIGURA 4.13 - Espectro de RMN ¹ H do complexo C ₂ em DMSO-d ⁶ e sua estrutura proposta numerada.	42

FIGURA 4.14 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_3 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	43
FIGURA 4.15 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_4 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	44
FIGURA 4.16 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_5 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	45
FIGURA 4.17 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_6 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	46
FIGURA 4.18 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_7 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	47
FIGURA 4.19 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_8 em DMSO-d^6 e sua estrutura proposta numerada.	48
FIGURA 4.20 - Espectros de absorção no UV-Vis dos complexos de zircônio, em DMSO , de 270 a 600 nm.	49
FIGURA 4.21 - Espectros de absorção no UV-Vis dos complexos de zinco, em DMSO , de 270 a 700 nm.	49
FIGURA 4.22 - Espectros eletrônicos de C_5 e L_1 na região de 270 a 700 nm com setas indicando a diminuição e surgimento de bandas.	52
FIGURA 4.23 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_1 e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.	54
FIGURA 4.24 - Reação de conversão catalisada do 3,5-di-terc-butilcatecol a 3,5-di-terc-butil-orto-quinona, por dioxigênio.	55
FIGURA 4.25 - Curva analítica de conversão do 3,5-DTBC para 3,5-DTBQ, considerando uma concentração inicial de $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A tabela indica as propriedades do ajuste linear utilizado.	56
FIGURA 4.26 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O_2 , do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C_5 , em DMSO , na proporção 1:100 (catalisador:substrato).	58
FIGURA 4.27 - Curva de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na ausência de catalisador (esquerda) e pontos dessa conversão na presença do complexo C_5 (centro) e C_8 (direita).	60
FIGURA 4.28 - Pontos de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na presença do de complexos de cobre (II), ⁹³ manganês (III), ¹¹² zircônio (IV) e zinco (II) com o ligante L_3 . Último ponto de 24 h acompanhado da conversão percentual total.	61

RESUMO

“COMPLEXOS MONOMETÁLICOS DE ZIRCÔNIO (IV) E ZINCO (II) COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS TIPO ONN DERIVADAS DA DIAMINOMALEONITRILA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO”.

Sabe-se que complexos de metais de transição compõem um grupo de compostos com vasta gama de aplicações, em função, dentre outros aspectos, de sua versatilidade estrutural e sua variabilidade de características eletrônicas. Frente a isso, vários desses compostos possuem funções vitais em organismos vivos, estando presente em enzimas, proteínas e cofatores. Nesse sentido, a potencialidade de tais complexos para a atividade catalítica está relacionada com a presença de possíveis sítios ativos para coordenação de substrato e ocorrência da reação catalisada.

Na procura por compostos inorgânicos que mimetizem a atividade catalítica da enzima *Catecol Oxidase*, neste trabalho sintetizou-se complexos monometálicos de zircônio (IV) e de zinco (II) com bases de Schiff tridentadas, provenientes da condensação entre a diaminomaleonitrila e um equivalente de salicilaldeído ou salicilaldeído substituído na posição 4. Tais compostos foram caracterizados por medidas de testes de solubilidade, determinação de ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e ressonância magnética nuclear de ^1H .

A atividade mimética foi testada com base na reação catalisada de oxidação, por O_2 , do 3,5-di-*terc*-butilcatecol a 3,5-di-*terc*-butil-*orto*-quinona. Os resultados indicam atividade catalítica do complexo de zinco sem substituinte no anel aromático do ligante, com conversão 17 % maior, ao longo de 24 h, do que no teste na ausência de catalisador. Os resultados com os demais complexos sugerem atividade inibitória da reação em estudo, sendo que o complexo de zircônio testado foi aquele cuja a inibição se mostrou mais pronunciada, apresentando valores de conversão da ordem de apenas 5 % do convertido no teste sem catalisador, nas primeiras quatro horas de reação.

ABSTRACT

“MONOMETALLIC ZIRCONIUM (IV) AND ZINC (II) COMPLEXES WITH TRIDENTATE SCHIFF BASES DERIVED FROM DIAMINOMALEONITRILE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDIES AS CATALYSTS IN OXIDATION REACTIONS”.

It is known that transition metal complexes are compounds with a wide range of applications, due to, for example, its structural versatility and variability of electronic properties. A wide range of these compounds have vital functions in living organisms, being found in enzymes, proteins and cofactors. So, the potentiality of such complexes for the catalytic activity is related to the presence of possible active sites for substrate coordination and the occurrence of the catalyzed reaction.

In search for inorganic compounds that act as mimetic models for the enzyme *Catechol Oxidase*, there were synthesized monometallic zirconium (IV) and zinc (II) complexes. The ligands used were tridentate Schiff base originated by the reaction between diaminomaleonitrile and salicylaldehyde, or 4-substituted salicylaldehyde. Those compounds were characterized through techniques such as solubility tests, melting point tests, molar conductivity measures, vibrational and electronic spectroscopies and ^1H nuclear magnetic resonance.

The complexes were tested for its functional mimetic activity for the enzyme *Catechol Oxidase* by conducting the reaction between 3,5-di-*tert*-butylcatechol and O_2 , to form 3,5-di-*tert*-butyl-*ortho*-quinone. It was found that in 24 h the zinc complex without substituent on the aromatic ring of the ligand has a catalytic behavior, resulting in a conversion 17 % higher than that observed in the test without catalyst. The results for all other complexes suggested inhibitory activity and the tested zirconium complex was the one which the inhibition effect was more pronounced. In the first four hours of reaction it presented conversions of 5 % of the converted in the test without catalyst.

SUMÁRIO

1 - Introdução.....	1
1.1 - Bases de Schiff, bases de Schiff do tipo Salen e seus complexos.	1
1.2 - Diaminomaleonitrila (DAMN).....	6
1.3 - Zircônio	7
1.4 - Zinco	8
1.5 - Catecóis e a enzima Catecol Oxidase.....	9
1.6 - Oxidação de substratos orgânicos.....	12
1.7 - Justificativa do trabalho.....	13
2 - Objetivos.....	15
2.1 - Objetivos gerais	15
2.2 - Objetivos específicos	16
3 - Experimental.....	17
3.1 - Sínteses.....	17
3.1.1 - Reagentes.....	17
3.1.2 - Metodologia sintética.....	17
3.2 - Caracterizações e aplicações	18
3.2.1 - Testes de solubilidade.....	18
3.2.2 - Determinação do ponto de fusão	18
3.2.3 - Medidas de condutividade iônica	18
3.2.4 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho	19
3.2.5 - Ressonância magnética nuclear	19
3.2.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível	19
3.2.7 - Ensaio catalítico	20
4 - Resultados e discussão	22
4.1 - Dados dos complexos.....	22
4.1.1 - Testes de solubilidade.....	24
4.1.2 - Determinação do ponto de fusão	26
4.1.3 - Medidas de condutividade iônica	27
4.1.4 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho	29
4.1.5 - Ressonância magnética nuclear	35
4.1.5.1 - RMN ¹ H - C ₁	41
4.1.5.2 - RMN ¹ H - C ₂	42
4.1.5.3 - RMN ¹ H - C ₃	43
4.1.5.4 - RMN ¹ H - C ₄	44
4.1.5.5 - RMN ¹ H - C ₅	45

4.1.5.6 - RMN ^1H - C_6	46
4.1.5.7 - RMN ^1H - C_7	47
4.1.5.8 - RMN ^1H - C_8	48
4.1.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível	49
4.1.7 - Discutindo a obtenção dos compostos propostos	53
4.1.8 - Ensaio catalítico	55
5 - Considerações finais	63
5.1 - <i>Conclusões</i>	63
5.2 - <i>Perspectivas futuras</i>	64
6 - Referências bibliográficas.....	65
Apêndices	74

1 - Introdução

1.1 - Bases de Schiff, bases de Schiff do tipo Salen e seus complexos.

Bases de Schiff (também conhecidas como iminas ou azometinas) são produtos tipicamente preparados pela condensação de uma amina primária e um composto que possua um grupo carbonílico ativo, assim, sendo caracterizados pela presença de ligação dupla entre carbono e nitrogênio (-N=CR-).¹ Esse tipo de reações foi descrita inicialmente por Hugo Schiff, em 1864.²

A reação de formação de bases de Schiff é classicamente realizada sob catálise ácida, o que não significa que não ocorra em ausência de ácido, embora a velocidade reacional seja geralmente lenta no último caso.¹ O mecanismo mais aceito de reação envolve o ataque nucleofílico da amina ao carbono nucleofílico da carbonila, com formação de intermediário hemiaminal (carbinolamina) que, após desidratação, fornece o produto base de Schiff,¹ genericamente ilustrado na FIGURA 1.1. Apesar disso, outras metodologias sintéticas para obtenção de bases de Schiff são reportadas na literatura.³

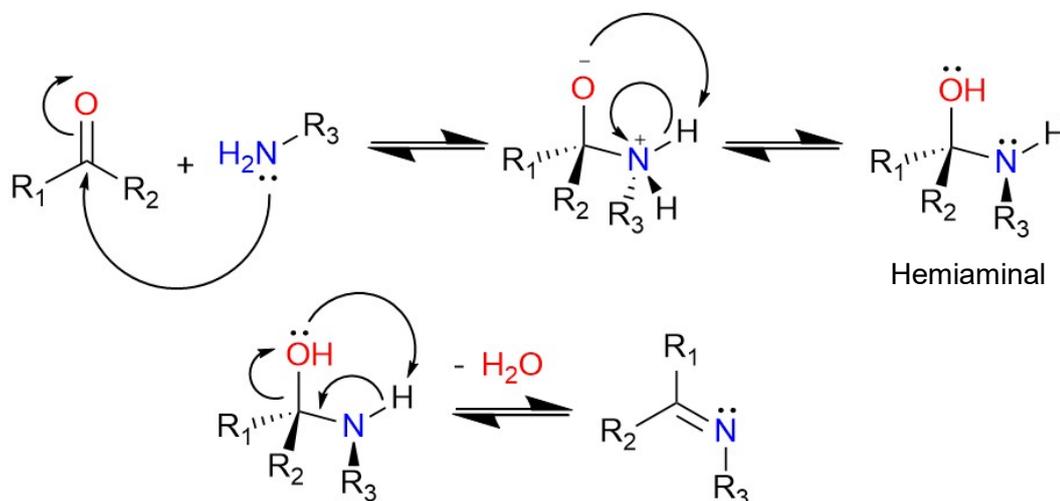


FIGURA 1.1 - Mecanismo mais aceito da reação de formação de uma base de Schiff genérica.¹

O pH ideal para ocorrência da reação está entre 4-6, uma vez que abaixo de pH=4 há possibilidade de protonação da amina, dificultando o processamento do ataque nucleofílico, e acima de pH=6 a protonação do

intermediário hemiaminal fica comprometida.¹ Apesar disso, as condições reacionais exatas variam em função dos precursores envolvidos na reação de interesse.⁴

A ligação C=N garante que a ligação imina das bases de Schiff seja estável e a escolha adequada de aminas e precursores carbonilados permite a racionalização de estruturas para as bases de Schiff de interesse, conferindo potencial versatilidade no que se refere às suas propriedades estereas e eletrônicas.⁵

Bases de Schiff são comumente utilizadas como reagentes analíticos, em função do fácil preparo e do baixo custo agregado às suas sínteses e à identificação de diversas substâncias, tanto orgânicas como inorgânicas. Nesse contexto, tanto a formação de compostos orgânicos coloridos, fluorescentes ou insolúveis, quanto a formação de compostos de coordenação frente a íons metálicos permitem a identificação de diferentes substâncias.⁵ Esses compostos também podem ser encontrados em aplicações biológicas,³ apresentando resultados expressivos para atividades antifúngica,^{6,7} antiviral,^{6,7} antibacteriana^{6,7} e antitumoral.⁸

Em síntese orgânica é relatado que as bases de Schiff são precursores de alguns compostos típicos, passando por reações dos tipos hétero-Diels-Alder, de adição e redução de Staudinger para fornecer heterocíclicos de nitrogênio, aminas secundárias α -substituídas e amidas tetracíclicas, respectivamente³. Já em processos biológicos, as bases de Schiff podem ser encontradas como intermediários em processos de transaminação e na produção de biomarcadores.³

No que se refere à química de coordenação das Bases de Schiff, esses compostos são considerados “ligantes privilegiados”, já que são capazes de se coordenar a metais de transição por meio do par de elétrons não-ligante de seu nitrogênio imínico e por outros grupamentos básicos e/ou nucleofílicos previamente presentes na estrutura de seus precursores, estabilizando íons de metais de transição⁹ nos mais variados estados de oxidação, na forma de complexos,¹⁰ sendo inclusive encontrados realizando importantes papéis em sistemas biológicos.¹¹ Os complexos formados, por sua vez, são potenciais catalisadores para os mais variados processos químicos, em função da presença de sítio ativo para ocorrência de reação catalisada.¹⁰ Efeitos estereoquímicos e a seletividade de tais sistemas podem ser potencializados pela introdução de um ou mais centros quirais a esfera

de coordenação e pela introdução de grupos estereamente volumosos.¹² Dessa maneira, o interesse em complexos metálicos de bases de Schiff vai além de suas propriedades estruturais e eletrônicas, que resultam em suas várias aplicações industriais.¹³

Uma classe de iminas bastante relevantes para a química de coordenação são as bases de Schiff do tipo salen.

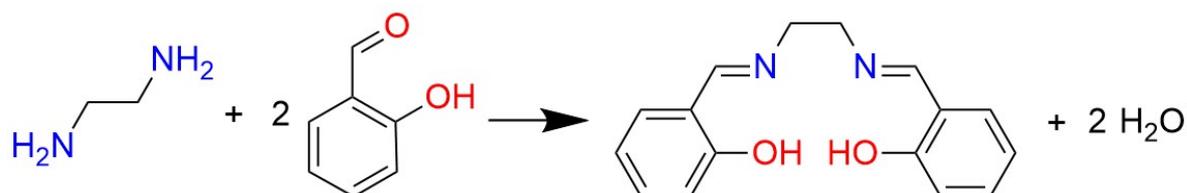


FIGURA 1.2 - Visão esquemática da reação de formação do composto salen.¹⁴

Originalmente, o nome “salen” se referia somente à base de Schiff tetradentada produto da reação entre um equivalente de etilenodiamina e dois equivalentes de salicilaldeído (FIGURA 1.2), no entanto, generalizou-se o termo “tipo salen” para se referir às bases e Schiff tetradentadas bis-iminadas do tipo ONNO,¹⁰ ilustradas genericamente na FIGURA 1.3.



FIGURA 1.3 - Visão esquemática de um base de Schiff do tipo "salen", sendo que X se refere à diamina e R_n são os possíveis substituintes nos anéis aromáticos.^{15,16}

Estruturalmente, é importante ressaltar que na década de 1950 descobriu-se a possibilidade de ocorrência de um isomerismo clássico envolvendo as bases de Schiff do tipo Salen, entre as formas ceto-imina e enol-imina.^{17,18} A formação de ligação de hidrogênio intramolecular permite a formação de anel

ressonante vicinal ao anel benzênico,^{17,18} resultando nas possíveis estruturas de ressonância apresentadas na FIGURA 1.4.

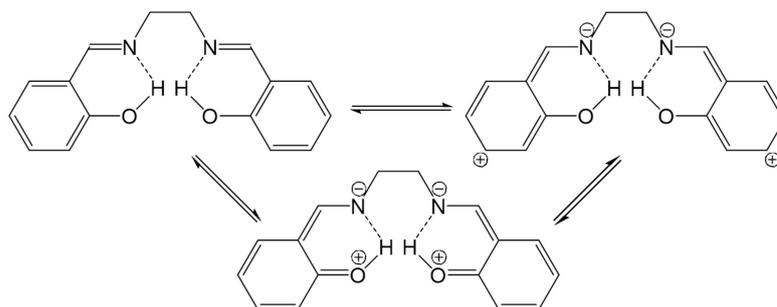


FIGURA 1.4 - Esquema das possíveis estruturas de ressonância adotadas pelo composto salen.¹⁷⁻¹⁹

Tais bases de Schiff são consideradas agentes quelantes em função da presença de grupos fenólicos na posição *orto* aos grupamentos iminas, caracterizando quatro sítios de coordenação coplanares, o que permite que os sítios axiais de coordenação estejam livres para, por exemplo, a coordenação de outros ligantes ou ainda caracterizando pontos de instauração coordenativa, requisito importante para potencial aplicação catalítica dos complexos formados.¹⁰ Dessa forma, as bases de Schiff do tipo salen são consideradas uma das mais importantes classes de ligantes sintéticos da atualidade, sobretudo se tratando de aplicações em catálise assimétrica.²⁰

Em termos históricos, a síntese do primeiro complexo metálico de compostos tipo-salen é controversa. De acordo com Holm e colaboradores,²¹ Ettlín e colaboradores reportaram a obtenção do $[\text{Cu}(\text{II})(\text{salicilaldiiimina})_2]$ no ano de 1840. Canali²⁰ atribui a Combes²², que reportou, em 1889, que, durante um estudo de diaminas e dicetonas, obteve o complexo de cobre(II) com uma base de Schiff produto da condensação entre um equivalente de etilenodiamina e dois equivalentes de acetilacetona²². Baleizão²³ atribui a síntese primitiva a Pfeiffer, que reportou a obtenção do composto $\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})$, em 1933. Independente da origem, fica evidente que os complexos metálicos do tipo Salen são estudados há mais de cem anos e possuem relevância químico-científica.

Dentre aspectos destacáveis de complexos do tipo Salen, na década de 1940 foi descoberta a capacidade do complexo $\text{Co}(\text{Salen})$ de transportar

oxigênio. Nesse sentido, mais recentemente, no início da década de 1990, os grupos de pesquisa de Jacobsen e Katsuki, separadamente, relataram o uso de complexos de manganês(III) com ligantes tipo salen para reações de epoxidação assimétrica de olefinas.^{24,25} A enantiosseletividade ímpar de tais catalisadores e os consequentes refinamentos realizados por esses grupos de pesquisa nos anos seguintes^{12,26–28} fizeram com que esses pesquisadores se tornassem referências em catálise assimétrica e na síntese e aplicação de complexos de ligantes do tipo-salen.^{29,30}

Uma propriedade notável desses compostos é o fato de que seu grupo hidróxido se coordena, tipicamente, na forma desprotonada, caracterizando ligações M-O fortemente polarizadas, o que permite que o grupo fenóxido se coordene a mais um centro metálico.¹⁵ Essa característica permite a racionalização de complexos mono, di e até trinucleares com bases de Schiff do tipo salen.¹⁵ A FIGURA 1.5 a seguir apresenta exemplos de complexos bi e trinuclear de cobre com ligantes do tipo salen recentemente estudados em nosso grupo.^{19,31}

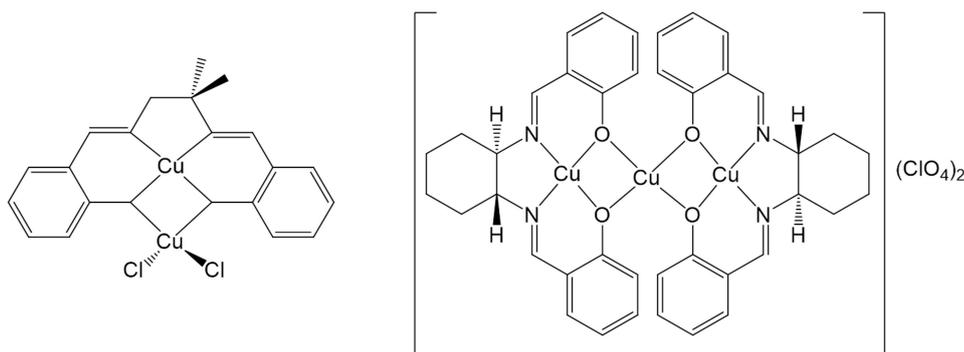


FIGURA 1.5 - Esquema de complexos binuclear¹⁹ e trinuclear³¹ de cobre com ligante tipo salen.

Uma vertente menos estudada³² de bases de Schiff se trata dos compostos “meio-salen”, que são assim denominados por serem análogos aos compostos “salen”, no entanto, sendo compostos mono-iminados. São tipicamente tridentados das formas ONN ou ONO, produtos da condensação entre de um equivalente de salicilaldeído e um equivalente de diamina ou amino-álcool. Apesar disso, podem apresentar mais pontos de coordenação e outros átomos coordenantes. Complexos de tais ligantes podem apresentar potencial versatilidade, no que se refere a suas propriedades catalíticas, quando comparados aos análogos do tipo “salen”, uma vez que viabilizam a aproximação de ligantes e substratos por

mais um sítio de coordenação. Complexos metálicos de zinco e de alumínio com ligantes meio-salen tem sido amplamente estudados como catalisadores no preparo de polímeros polilactídeos.³³ Há relatos também de complexos “meio salen” frente a atividade catalítica em reações de Suzuki-Miyaura (paládio).³⁴

1.2 - Diaminomaleonitrila (DAMN)

A diaminomaleonitrila (2,3-diamino-*cis*-butenodinitrila) é um composto orgânico que é um tetrâmero do cianeto de hidrogênio, obtido a partir de soluções de HCN em condições alcalinas.³⁵ Embora a racionalização da distribuição atômica molecular da DAMN sugira uma estrutura simétrica, estudos cristalográficos indicam que, no estado sólido, esta se organiza de forma assimétrica,³⁶ e ainda, a depender do sistema químico a que está exposto, o composto e seus derivados podem se apresentar e atuar de forma assimétrica,³⁷ como em vários processos reacionais orgânicos e em complexos metálicos.³⁸ Sua estrutura é representada na FIGURA 1.6.

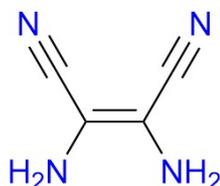


FIGURA 1.6 - Estrutura esquemática da diaminomaleonitrila.

A densidade de insaturações na estrutura do composto permite se classificar a DAMN como um composto rico em elétrons.³⁹ Apesar disso, os grupamentos nitrila conjugados aos grupos amina exercem um efeito elétron-retirador, resultando na baixa nucleofilicidade e baixa basicidade das aminas, mesmo possuindo pares de elétrons não ligantes.⁴⁰ Tais propriedades eletrônicas afetam intensamente a reatividade química da diaminomaleonitrila.⁴⁰

Na década de 1970 foi evidenciado que a DAMN é uma precursora de compostos heterocíclicos de nitrogênio,⁴¹⁻⁴⁵ sendo precursora de uma série de compostos biológicos em diversas metodologias sintéticas,⁴⁶ inclusive bases

nitrogenadas da classe das purinas, podendo ser relevante para o desenvolvimento da vida na terra.⁴⁷ Além disso, das conhecidas aplicações de derivados de DAMN que podem ser encontradas na literatura, pode-se citar síntese de corantes,⁴⁸⁻⁵¹ a produção de materiais para ótica não-linear,^{52,53} receptores de íons fluoreto,⁵⁴ ligantes polidentados^{38,39} e quimiossensores de Al(III)⁵⁵ Cu(II)⁵⁶ e Hg(II).⁵⁷

Uma vertente de derivados da DAMN que chama a atenção são os produtos da condensação entre a diamina e aldeídos e cetonas, produzindo bases de Schiff mono e bis-iminadas, embora, em função da baixa nucleofilicidade de seus grupamentos amina, a reação ocorra preferencialmente na proporção 1:1, mesmo em excesso do composto carbonílico, formando produtos mono-iminados.^{37,38} A obtenção de complexos bases de Schiff bis-iminadas exige condições reacionais severas, como o uso de peneiras moleculares ou de ácido sulfúrico.⁴⁰ Dessa maneira, a reação direta da DAMN com salicilaldeídos pode fornecer bases de Schiff do tipo-salen, já referenciados na literatura como “damnsal”,³⁸ embora o produto preferencial seja do tipo “meio-salen”

Nesse sentido, complexos metálicos contendo ligantes do tipo salen derivados da diaminomaleonitrila foram reportados inicialmente por Iwamoto e colaboradores no final a década de 1970, envolvendo centros metálicos de cobre(II), níquel(II), paládio(II), ferro(II) e manganês(II).^{38,39} Recentemente os complexos metálicos de ligantes do tipo salen derivados da DAMN mais reportados são os tetradentados,⁵⁸ embora haja exemplos de complexos tridentados do tipo “meio-salen”,⁵² e as aplicações mais comuns são no estudo de propriedades ópticas⁵⁹ e luminescentes.⁶⁰

1.3 - Zircônio

O zircônio é um metal da segunda série dos elementos do bloco d, possuindo configuração eletrônica [Kr] 4d²5s², sendo que o estado de oxidação mais comum e estável é Zr(IV).⁶¹ Esse íon é marcado pela ausência de elétrons d, o que garante que a geometria de seus complexos não seja regulada pela estabilização do campo cristalino,⁶² garantindo que o zircônio(IV) possua versatilidade quanto à geometria adotada por seus complexos.⁶² Somando-se a isso, o seu tamanho médio e sua carga alta caracterizam o íon como um ácido duro (no que diz respeito à teoria

ácido-base de Pearson) que possui capacidade de assumir números de coordenação elevados.⁶² Nesse sentido, o íon Zr^{4+} tem grande afinidade por ligantes que possuem átomos doadores nitrogênio e oxigênio, que por sua vez são bases de Pearson duras.⁶³ Tais características permitem a racionalização de complexos de zircônio(IV) com bases de Schiff como potenciais catalisadores, homo e heterogêneos, para variados processos químicos.⁶³

Considerando que o íon zircônio(IV) usualmente está associado ao ligante oxo (ZrO^{2+}), é relevante observar que complexos de oxo-metais são compostos de interesse em química de coordenação e nos seus possíveis papéis mecanísticos em síntese orgânica,⁶⁴ uma vez que têm potencial para atuar como transferidores de átomos de oxigênio para os substratos de interesse.⁶⁵

Complexos de zircônio com bases de Schiff dos tipo “salen” e “meio-salen” derivadas da diaminomaleonitrila podem ser encontrados na literatura,³³ no entanto, em números quase inexpressivos. A ausência de dados experimentais motiva o estudo desse tipo de complexos.

1.4 - Zinco

O Zinco é o último metal da primeira série dos elementos do bloco d, cuja configuração eletrônica é $[Ar]3d^{10}4s^2$, sendo que no estado iônico é encontrado, sobretudo, na forma de $Zn(II)$.⁶¹ No que tange à química de coordenação do íon Zn^{2+} , os seus complexos são geralmente tetracoordenados e tetraédricos.^{61,66} Apesar disso, o íon divalente do zinco possui geometria de coordenação bastante versátil.⁶⁷ Isso se dá em função de sua configuração eletrônica d^{10} , que caracteriza que as geometrias de coordenação não sejam dependentes da energia de estabilização do campo cristalino.⁶⁸

É conhecido que o zinco é um elemento essencial, sendo relativamente abundante em tecidos biológicos,⁶⁹ exercendo relevantes e variadas funções nos sistemas enzimáticos de diversos organismos vivos.⁶⁸ Metaloproteínas de zinco que são bem conhecidas e caracterizadas incluem Cu-Zn Superóxido dismutase, anidrase carbônica, álcool desidrogenase, diversas hidrolases⁶⁹ e carboxipeptidase.⁶¹

Embora seja comum que o centro metálico presente em metaloenzimas e metaloproteínas seja recorrentemente importante em função de suas propriedades redox, a presença do zinco está, em geral, relacionada à conformação do composto e disponibilização e design do sítio ativo,⁶⁹ assim, contribuindo para as estruturas secundárias/terciárias das proteínas e para execução de atividade enzimática.⁶⁸ Algumas características do íon zinco(II) são indicadas na literatura como possíveis motivações para ocorrência dessa espécie em metaloproteínas: (a) flexibilidade da geometria de coordenação; (b) labilidade, permitindo troca rápida de ligantes; (c) acidez de Lewis, que permite ativação dos substratos coordenados; (d) polarizabilidade intermediária (permitindo coordenação de átomos doadores mais moles, como enxofre e de espécies mais duras, como nitrogênio e oxigênio); e (e) estabilidade frente a reações redox. Tais características qualificam o zinco como um elemento atrativo,⁶⁷ sendo esse o metal de transição mais comumente encontrado em proteínas.⁶⁸

Complexos de zinco com ligantes do tipo salen podem ser encontrados na literatura como catalisadores em reações de alquilação assimétrica de aldeídos,^{70,71} adição enantiosseletiva de fenilacetileno acetonas e aldeídos,⁷² na fixação de dióxido de carbono em epóxidos para produção de policarbonatos.⁷³⁻⁷⁵

Complexos de zinco com ligantes base de Schiff derivados a diaminomaleonitrila são encontrados na literatura, sobretudo, em aplicações fotoquímicas e de ótica não linear.^{59,60,76,77}

1.5 - Catecóis e a enzima *Catecol Oxidase*

O catecol (FIGURA 1.7), também chamado pirocatecol ou 1,2-diidroxibenzeno é um composto orgânico de ocorrência natural⁷⁸ que juntamente com seus análogos substituídos constituem a classe dos catecóis. Esse composto é utilizado nas mais variadas aplicações, como a produção de plásticos e borracha, como reagentes para fotografia, na produção de corantes, cosméticos e indústria farmacêutica,⁷⁹ por exemplo.

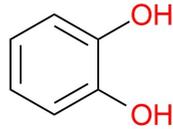


FIGURA 1.7 - Estrutura esquemática do catecol (*orto*-difeno).

Os catecóis são produtos ou intermediários de processos biológicos, sendo identificados, em mamíferos, como metabólitos de benzeno, estrógeno, neurotransmissores, adrenalina, noradrenalina, dopamina e L-DOPA,⁸⁰ além de serem intermediários da degradação de compostos aromáticos por microorganismos.⁸¹ Ainda nesse sentido, a insalubridade dos catecóis é reconhecida para diversas formas de vida, sendo que estudos indicam a toxicidade desses compostos para pulgas d'água, peixe-zebra, trutas, coelhos, gatos e inclusive linhagens de células humanas.⁸⁰ Frente a isso, é razoável supor que os organismos vivos desenvolveram, evolutivamente, a capacidade de conversão dessas moléculas a compostos menos nocivos. Por exemplo, mecanismos bastantes conhecidos envolvem as metaloenzimas de cobre *polifenol oxidase*, como a *catecol oxidase* e a *tirosinase*.⁸⁰

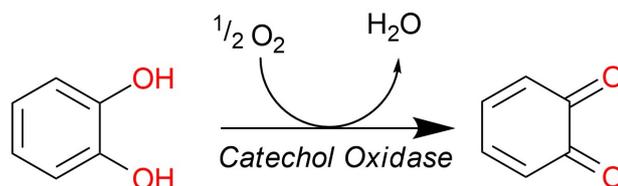


FIGURA 1.8 - Esquema da reação de conversão enzimática do catecol à *orto*-quinona, por O₂.

Pode-se dizer enzimas de cobre são classificadas em três tipos em função de suas características espectroscópicas, sendo que: as do tipo 1 (azuis) tem cobre do sítio ativo ligado a dois nitrogênios e dois enxofres provenientes a resíduos de aminoácidos; as do tipo 2 (normais) tem características espectroscópicas similares à complexos de coordenação típicos de cobre; e as do tipo 3 são bimetalicas com dois centros de cobre no sítio ativo, ligados a três nitrogênios de resíduos de histidina cada.⁸² Assim sendo, a *catecol oxidase* (eCO) é uma

metaloenzima binuclear de cobre do tipo 3 que pode ser encontrada no tecido de plantas,⁸³ crustáceos⁸² e fungos.⁸⁴ Essa enzima faz parte de uma classe de enzimas chamadas *polifenol oxidase*.⁸⁵ Ela é responsável por catalisar a oxidação, por dioxigênio, de *orto*-catecóis a suas respectivas *orto*-quinonas, numa atividade denominada *catecolase*.⁸² Essa atividade tem um papel indispensável na biossíntese de diversos produtos naturais polifenólicos e, especialmente em plantas, na biossíntese de melaninas,⁸⁶ que são produtos da polimerização das quinonas e que estão envolvidos no processo de proteção de plantas feridas contra insetos e potenciais patógenos.^{83,87}

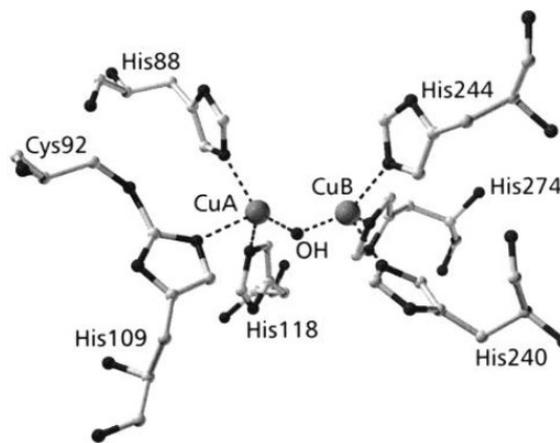


FIGURA 1.9 - Centro ativo da enzima *Catechol Oxidase* de *Ipomoeae batatas* no estado *met* (deoxi), extraído de Krebs e colaboradores.⁸⁵

O estudo estrutural e funcional da *eCO* é comumente realizado por meio de complexos de cobre e outros metais frente ao substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC), que é um substrato modelo conveniente⁸⁶ em função da sua maior estabilidade térmica e fotoquímica quanto comparada com o catecol, além do impedimento estérico causado pelos grupos volumosos *terc*-butil.⁸⁸ Nesse sentido, a literatura indica que é adequado acompanhar o processo reacional de conversão do 3,5-DTBC a 3,5-di-*terc*-butil-*orto*-quinona (3,5-DTBQ), catalisado por complexos de metais de transição, por espectrofotometria na região UV-Vis, uma vez que a 3,5-DTBQ possui banda de absorção característica na região dos 400 nm.⁸⁹ O respectivo catecol não possui transições que abranjam significativamente essa região do espectro e a concentração traço (catalítica) do complexo de metal de transição não influenciará expressivamente na composição das banda.⁸⁹

1.6 - Oxidação de substratos orgânicos

É designado oxidação todo processo químico no qual ocorre perda de elétrons por um substrato. Por definição é parte de um processo de oxidorredução, sendo assim, é acompanhada por um processo de redução.⁶⁶

Reações de oxidação são processos de suma importância na natureza e na química sintética, uma vez que são responsáveis pela criação ou mudança de grupos funcionais em uma molécula de interesse.⁹⁰ Assim, a funcionalização de óleos e derivados do petróleo é dada em função de processos de oxidação e é indispensável para a química fina atual.⁹¹

Embora tradicionalmente a oxidação de compostos orgânicos seja realizada por reagentes estequiométricos como (di)cromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ ou K_2CrO_4) ou permanganato de potássio ($KMnO_4$),⁹² houve e há uma pressão social para desenvolvimento de tecnologias e metodologias de oxidação sustentáveis e ambientalmente não agressivas.⁹⁰ Em função disso, há uma demanda crescente para o desenvolvimento de metodologias de oxidação que envolvam dióxigênio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes, por intermédio de catalisadores.^{90,91}

O uso de dióxigênio e de peróxido de hidrogênio tem pontos positivos e negativos: ambos não produzem lixo químico, visto que subproduto obtido se resume quase sempre a água; o dióxigênio tem baixo custo, no entanto o seu uso laboratorial e industrial exige cuidados; e o peróxido de hidrogênio tem baixo custo, no entanto, pode se decompor em água e dióxigênio por mecanismo radicalar.⁹⁰

Apesar dos benefícios do uso do dióxigênio e embora o processo de oxidação de matéria orgânica por dióxigênio seja termodinamicamente bastante favorável, há uma grande barreira energética para a transferência eletrônica do substrato para o oxidante, criando um problema cinético.⁹³ Isso se dá por que o estado eletrônico fundamental do dióxigênio é tripleto com dois elétrons desemparelhados em orbitais degenerados,⁶¹ enquanto a matéria orgânica, fundamentalmente, se apresenta no estado singleto,⁹³ resultando em uma reação proibida por spin, sendo, assim, cineticamente impedida.

Dessa forma, em uma análise superficial, o oxigênio seria a escolha racional e imediata para um bom oxidante.⁹⁴ No entanto, a barreira cinética exige

dispêndio, eventualmente, excessivo de energia, com riscos, inclusive, de explosões. Nesse sentido, a literatura indica que o uso de complexos de metais de transição potencialmente auxilia os processos de ativação do oxigênio e do substrato de interesse, permitindo a interação direta entre o oxigênio tripleto e os substratos orgânicos singletos, ou seja, a coordenação de dioxigênio e do substrato à esfera de coordenação do metal é de grande importância e pode promover grande eficiência em processos de oxidação.⁹¹

1.7 - Justificativa do trabalho

Estudos realizados previamente indicam que para complexos, ao menos com centro metálico de cobre (II), com bases de Schiff derivadas da diaminomaleonitrila e salicilaldeído ou análogo substituído, a atividade catalítica é mais pronunciada no caso dos ligantes tridentados,⁹⁵ quando comparada com a atividade catalítica dos complexos com ligantes tetradentados análogos.⁹⁶ Ainda sob essa óptica, pode-se observar que dentre os complexos tridentados, aqueles cujo centro metálico era de manganês (III) apresentaram capacidade catalítica mais pronunciada do que os análogos complexos tridentados de cobre (II).⁹⁷ Dessa maneira, o interesse em se utilizar ligantes bases de Schiff tridentados advém da maior versatilidade desses compostos frente aos análogos tetradentados, já que, considerando uma geometria quadrado planar ou próxima, há mais um sítio de coordenação disponível para aproximação de variados outros ligantes.

Ainda com base em estudos prévios, agora sobre os ligantes de interesse,^{95,96} pode-se observar a presença de bandas referentes a transições eletrônicas, na região do visível, com valores de absorvidade molar da ordem de $30000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sob esse aspecto, as características eletrônicas de tais ligantes motivaram o estudo de seus complexos com centros metálicos que não possuem transições internas do metal (d-d), ou seja, centros metálicos com configuração eletrônica d^0 e d^{10} . Assim, o uso de monóxozircônio (IV) e zinco (II) como centros metálicos permitirão o estudo da influência de características eletrônicas provenientes dos ligantes nos espectros eletrônicos e na capacidade catalítica de cada um dos complexos. Sob essa mesma óptica, espera-se que no caso dos complexos de zircônio (IV) as transições de transferência de carga do ligante para o

metal (TCLM) sejam observáveis nos espectros de UV-Vis. Em contraposição, espera-se que nos complexos de zinco, as transições de transferência de carga do metal para o ligante (TCML) possam ser observadas. E ainda, o uso de diferentes substituintes no anel aromático das bases de Schiff influencia de maneira diferencial as propriedades ácido/base de Lewis dos ligantes, o que por sua vez, altera as propriedades eletrônicas do centro metálico e do complexo como um todo.

2 - Objetivos

2.1 - Objetivos gerais

O projeto visou à síntese e a caracterização de quatro complexos monometálicos de zircônio (IV) e quatro de zinco (II) com ligantes bases de Schiff do tipo ONN derivados da condensação entre a diaminomaleonitrila e salicilaldeídos. Os aldeídos utilizados foram: salicilaldeído; 4-hidroxi-salicilaldeído, 4-metoxi-salicilaldeído e 4-dietilamino-salicilaldeído. Tais ligantes foram sintetizados ao longo de projetos anteriores.^{95,96} As reações genéricas que representam as sínteses de complexação desejadas são apresentadas nos esquemas da seguir:

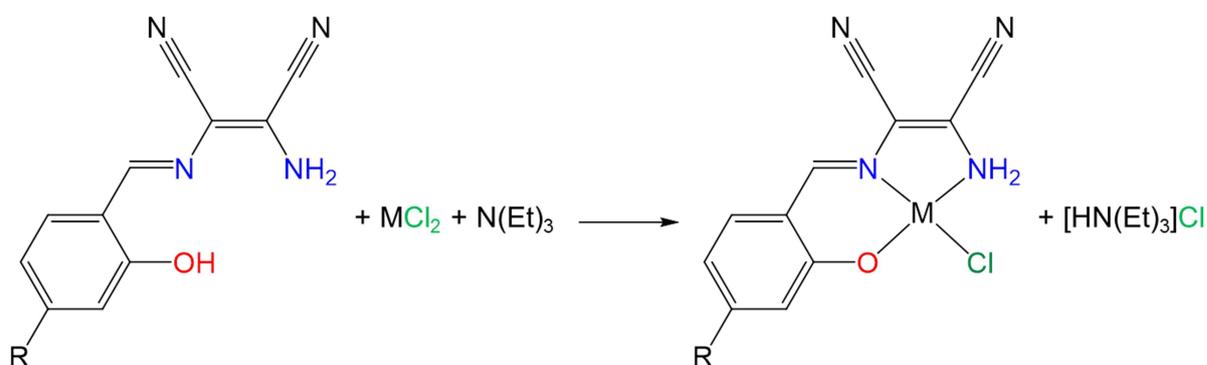


FIGURA 2.1 - Esquema da reação de formação dos complexos almeçados neste trabalho, com M sendo Zn ou ZrO e R representando H, OH, OMe ou $N(Et)_2$.

As TABELAS 2.1 e 2.2 a seguir organizam as estruturas propostas para os complexos de zircônio e zinco, respectivamente, além dos códigos adotados ao longo desse trabalho.

TABELA 2.1 - Estruturas propostas e códigos adotados para representação dos complexos de zircônio (IV).

C ₁	C ₂	C ₃	C ₄

TABELA 2.2 - Estruturas propostas e códigos adotados para representação dos complexos de zinco (II).

C ₅	C ₆	C ₇	C ₅

Por fim, tais complexos serão testados como modelos miméticos funcionais da enzima *Catecol Oxidase*, ou seja, como catalisadores na oxidação, por dióxigênio (O₂), do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol a sua respectiva quinona, de modo a estudar, sobretudo, a influência das propriedades eletrônicas dos ligantes nas propriedades catalíticas do complexo

2.2 - Objetivos específicos

Os compostos obtidos foram caracterizados por testes de solubilidade em variados solventes, determinação do ponto de fusão, condutividade e métodos espectroscópicos, tais como espectrofotometria de absorção na região do UV-visível, espectrometria de absorção na região do Infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H. Os testes de conversão catalisada na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol foram realizados sob monitoramento por espectrofotometria na região do UV-vis, em 400 nm.

3 - Experimental

3.1 - Sínteses

3.1.1 - Reagentes

Para as sínteses, utilizou-se cloreto de monoxozircônio (IV) octaidratado com pureza 96% provindo da BDH CHEMICALS, cloreto de zinco (II) obtido da ACROS ORGANICS, possui pureza 97% e a trietilamina proveniente da VETEC com pureza de 99%, todos utilizados sem prévia purificação. Os solventes foram obtidos de marcas comerciais (SYNTH, NEON, QUEMIS, QUEMCO e ALDRICH) e utilizados sem tratamento.

Os ligantes foram sintetizados e caracterizados durante a vigência de projetos anteriores (iniciação científica), com uso de diaminomaleonitrila proveniente da ALDRICH, com pureza 98%, e salicilaldeído da proveniente da ALDRICH, com pureza 98%, 4-hidroxi-salicilaldeído provindo da ALDRICH, com pureza 98%, 4-metoxi-salicilaldeído advindo da ALDRICH, com pureza 98% e 4-dietilamino-salicilaldeído da ALDRICH, com pureza 98%. Nenhum dos reagentes acima foi previamente purificado.

Para realização dos testes catalíticos, utilizou-se 3,5-di-*terc*-butilcatecol da ALDRICH 98% e para construção da curva de calibração, 3,5-di-*terc*-butil-*orto*-quinona da ALDRICH 98%.

3.1.2 - Metodologia sintética

Os procedimentos sintéticos foram adaptados da literatura.^{98,99} A um copo de béquer de 150 mL contendo 40 mL de metanol, adicionou-se 0,5 mmol de ligante base de Schiff tridentado e 1,5 mmol (240 µL) de trietilamina, com auxílio de pipeta automática de 1000 µL, agitando-se a mistura, sob aquecimento (≈50 °C), com auxílio de agitador magnético e barra magnética até completa dissolução do sólido adicionado. A um outro copo de béquer de a 150 mL contendo 40 mL de metanol, adicionou-se o sal de metal de interesse (1 mmol de cloreto de monoxozircônio (IV) -322 mg- ou grande excesso de cloreto de zinco (II) ->500 mg-) e sonicou-se até completa dissolução do sólido. Assim, transferiu-se a solução de sal de metal para um funil de adição de 60 mL, adicionando-a à solução de ligante

base de Schiff, gota-a-gota, numa fração aproximada de uma gota por segundo. Após a adição, o sistema foi tampado com vidro de relógio e mantido sob agitação e aquecimento ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), durante 24 h. O volume do solvente foi então reduzido a 10 mL e o sistema refrigerado em *freezer* por 24 h. A suspensão obtida foi filtrada em funil de placa sinterizada de 10 mL sob vácuo, com quinze sucessivas lavagens com 10 mL água e três com 2 mL álcool etílico gelado. Assim, o funil com o sólido foi alocado em dessecador, sob vácuo, durante uma semana.

3.2 - Caracterizações e aplicações

3.2.1 - Testes de solubilidade

Testou-se a solubilidade dos compostos obtidos, de maneira qualitativa, em diversos solventes, tais como, metanol, etanol, acetona, acetonitrila, clorofórmio, DMSO, DMF, THF, hexano e água, sob a proporção aproximada de 1 mg de amostra para 1 mL de solvente. Utilizou-se tubo de ensaio e as suspensões foram sonicadas durante um minuto. Os testes sob aquecimento foram realizados com auxílio de manta aquecedora e copo de béquer contendo água, sendo a água aquecida até a ebulição, com submersão dos tubos de ensaio durante um minuto.

3.2.2 - Determinação do ponto de fusão

As medidas de ponto de fusão foram sucedidas em equipamento MARCONI NA 301, após compilação da amostra macerada em capilar fechado, os sistemas foram aquecidos até a temperatura padrão estabelecida de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 - Medidas de condutividade iônica

As medidas de condutividade foram sucedidas com condutímetro MARCONI modelo MA 521, em que se utilizaram soluções, em DMSO, de cada um dos complexos com concentração $1 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O branco foi obtido pela adição de DMSO a um béquer de 10 mL e introdução dos eletrodos à solução. A condutividade iônica das amostras foi obtida pela adição da solução a um copo de

béquer de 10 mL e introdução dos eletrodos ao sistema. Os valores de condutividade iônica dos complexos foram obtidos pela subtração do valor da condutividade do solvente puro da condutividade bruta das soluções das amostras. As medidas foram realizadas no momento de confecção da solução e após uma semana.

3.2.4 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho

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

3.2.5 - Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrometro BRUKER ARX 9,4T do Departamento de Química (DQ) da UFSCar. As amostras foram preparadas com adição de 10 mg de composto a tubo de 5 mm com posterior adição de 600 μL de DMSO- d^6 . Os espectros de ^1H foram obtidos com frequência 400 MHz. O solvente DMSO- d^6 foi obtido da Cambridge Isotopic Laboratories – CIL. Os dados foram interpretados e tratados com os programas SpinWorks 3 e MestReNova 6.0.2-5475.

3.2.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Após a obtenção da linha de base em DMSO, utilizou-se soluções de cada um dos compostos, em DMSO, a 25°C, de

concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e a região de varredura se resumiu de 1100 a 190 nm. O Software utilizado para obtenção e interpretação de espectros foi fornecido pela Shimadzu e chama-se UVProbe 2.21 e os dados foram tratados com auxílio do software Origin 8.0.

3.2.7 - Ensaio catalítico

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

A curva analítica foi preparada a partir de soluções de 3,5-DTBQ em DMSO. A um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 0,12 mmol (26,4 mg) de 3,5-DTBQ e completou-se o volume do balão até o menisco. Após a solubilização do sólido, transferiu-se alíquotas, com auxílio de pipeta automática de 1000 μL , para balões volumétricos de 5 mL, até se obter soluções, relativas à concentração $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de concentrações de 3,5-DTBQ de 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 %. Obteve-se espectros de absorção na região de 500 a 300 nm de todas as soluções.

As etapas utilizadas para realização dos testes catalíticos estão listadas a seguir:

(i) Preparou-se solução estoque do substrato de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em balão volumétrico de 5 mL, em DMSO desaerado com argônio;

(ii) Preparou-se também solução dos complexos, de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em DMSO, em balão volumétrico de 10 mL;

(iii) Obteve-se o *Baseline* no Software UVProbe com o uso de duas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico preenchidas com 3 mL de DMSO cada;

(iv) Preparou-se solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo para uso na cubeta de referência ao longo dos testes catalíticos com a adição de 2,970 mL de DMSO aerado e 30 μL de solução do complexo a uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico;

(iii) À cela reacional de 5 mL, cuja temperatura foi estabilizada em $25,0 \pm 0,1$ °C com auxílio de banho termostatzado (BANHO ULTRA, Cienlab, Ca-110/10), adicionou-se 4,450 mL de DMSO previamente oxigenado, 50 µL da solução de complexo e 500 µL da solução estoque do substrato;

(iv) Nesse momento, coletou-se 3 mL da solução recém preparada e transferiu-se para cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, para retirada do espectro referente ao ponto zero da reação, o que se procedeu utilizando-se uma solução 1×10^{-5} mol·L⁻¹ do complexo, em DMSO, na cubeta de referência;

(v) Em seguida, a solução reacional foi devolvida ao reator e iniciou-se o aborbulhamento de oxigênio. Foram obtidos espectros semelhantes a cada hora durante as primeiras 5 h e um último na 24^a hora.

Em linhas gerais, a catálise foi realizada com concentração de 3,5-di-*terc*-butilcatecol $c=1 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, de complexo $c=1 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, ou seja, em proporção 100:1 (substrato:catalisador).

4 - Resultados e discussão

4.1 - Dados dos complexos

Dentre os compostos propostos, ao menos cinco deles foram obtidos com sucesso, sendo que quatro deles com pureza estimada acima dos 80 %. Os dados gerais dos compostos são apresentados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - Dados gerais dos compostos.

Composto	Fórmula Molecular	Massa molar (g/mol)	Coloração do sólido	Rendimento
C ₁	C ₁₁ H ₇ CIN ₄ O ₂ Zr	353,88	Amarelo claro	42 %
C ₂	C ₁₁ H ₇ CIN ₄ O ₃ Zr	369,88	Amarelo	41 %
C ₃	C ₁₂ H ₉ CIN ₄ O ₃ Zr	383,90	Amarelo	85 %
C ₄	C ₁₅ H ₁₆ CIN ₅ O ₂ Zr	425,00	Verde musgo	36 %
C ₅	C ₁₁ H ₇ CIN ₄ OZn	312,06	Vermelho alaranjado	60 %
C ₆	C ₁₁ H ₇ CIN ₄ O ₂ Zn	328,06	Laranja avermelhado	96%
C ₇	C ₁₂ H ₉ CIN ₄ O ₂ Zn	342,09	Amarelo	98%
C ₈	C ₁₅ H ₁₆ CIN ₅ OZn	383,18	Roxo escuro	93,4 %

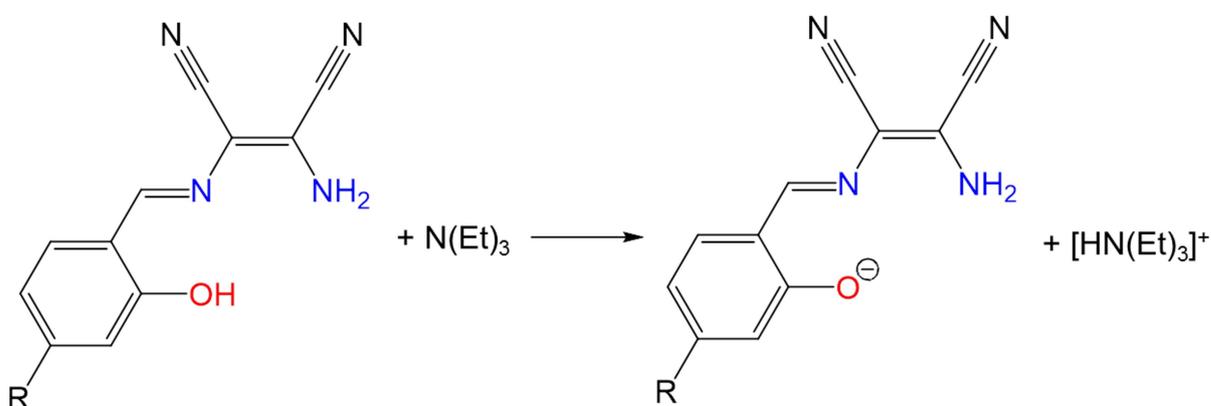


FIGURA 4.1 - Esquema idealizado da desprotonação do hidrogênio fenólico de um ligante base de Schiff tridentado, pelo uso da base de Lewis trietilamina.

A obtenção dos complexos exigiu inúmeras sínteses, uma vez que misturas bastante complexas de produtos eram obtidas.

No que se refere a metodologia de síntese adotada para os complexos de zinco, a literatura indica que utilização de $\text{ZnCl}_2/\text{N}(\text{Et})_3$ comumente fornece misturas de ligante e complexo de zinco.¹⁰ Juntamente a isso, o cloreto de zinco é um sal fortemente deliquescente,⁷⁹ o que dificulta o emprego de equivalentes bem conhecidos. Nesse sentido, a literatura indica o uso, por exemplo, de organometálicos de zinco,¹⁰ como $\text{Zn}(\text{Me})_2$ e $\text{Zn}(\text{Et})_2$, ou $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.¹⁰⁰ Apesar disso, as sínteses de zinco foram bem sucedidas quando realizadas em metanol, com o uso de três equivalentes de trietilamina como agente desprotonante e em excesso pronunciado de zinco, não quantificado em função da alta taxa de absorção de água do ZnCl_2 .

A respeito da problemática com relação às sínteses dos complexos de zircônio, a primeira dificuldade experimental observada diz respeito à solubilidade do sal de zircônio utilizado, que é dito solúvel em água, mas insolúvel em solventes orgânicos.¹⁰¹ Observou-se que a solubilidade do sal em metanol é razoável, desde que a suspensão seja colocada em sonicador. A agitação da suspensão de $\text{ZrOCl}_2/\text{MeOH}$ sob aquecimento durante 24h não resultou em solubilização do sal, enquanto sonicá-la leva à solubilização em 10 minutos. A proporção utilizada de reagentes para a síntese dos complexos de zircônio em metanol foi de 1 equivalente do ligante base de Schiff, 1,5 equivalente de cloreto de zirconila octaidratado e 3 equivalentes de trietilamina como agente desprotonante. Ao final, a obtenção dos complexos fica ainda mais dificultada em função da estrutura e comportamento em solução do sal de zircônio. Isso se dá por que o $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ não possui a ligação $\text{Zr}=\text{O}$ ¹⁰², já que a sua unidade cristalina básica que contém o íon Zr^{4+} é dada por, como mostrado na FIGURA 4.2, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$,^{79,103,104} e a literatura indica que o íon ZrO^{2+} não existe em solução.¹⁰⁵

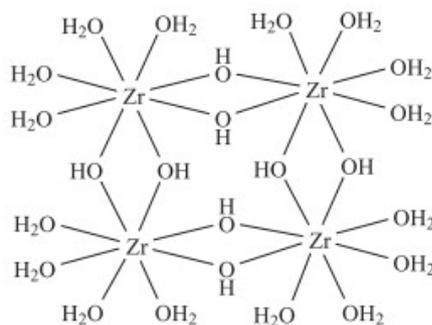


FIGURA 4.2 - Esquema de subunidade cristalina presente no sal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.¹⁰⁴

O cloreto de moxozircônio ainda apresenta mais um complicador para realização de síntese dos complexos, uma vez que ele comumente passa por processos de coprecipitação, podendo se precipitar na forma de óxido de zircônio.¹⁰⁶

4.1.1 - Testes de solubilidade

Testar a solubilidade de compostos obtidos em diversos solventes é uma metodologia clássica de caracterização de produtos inéditos e é uma ferramenta útil para dar indícios de pureza de compostos, já que se houver solubilidade diferencial entre reagente e produto, tal aspecto pode ser observado nos testes. Determinar a solubilidade de um composto permite ainda que se estude a sua polaridade, baseando-se na polaridade do solvente utilizado.

A realização dos testes permitiu que se observasse que, dentre os parâmetros adotados, os solventes THF, DMSO e DMF foram aqueles mais capazes de solubilizar os compostos sintetizados. Apesar disso, pôde-se observar que os complexos têm baixa solubilidade independente do solvente. Observa-se também que o substituinte metóxi causa diminuição da solubilidade quando comparado com os compostos análogos com outros substituintes. As TABELAS 4.2 e 4.3 organizam os dados sistematicamente de acordo com a solubilidade dos complexos de zircônio e zinco, respectivamente

TABELA 4.2 - Solubilidade dos complexos de zircônio (IV) a temperatura ambiente e em aquecimento (entre parênteses).

Solvente	C₁	C₂	C₃	C₄
Metanol	S (S)	S (S)	PoS (PaS)	S (S)
Etanol	S (S)	S (S)	PaS (PaS)	PaS (S)
Acetona	S (S)	S (S)	PoS (PoS)	S (S)
Acetonitrila	PaS (PaS)	PaS (S)	PoS (PoS)	S (S)
Clorofórmio	PoS (PaS)	PoS (PaS)	PoS (PoS)	S (S)
DMSO	S (S)	S (S)	PaS (PaS)	S (S)
DMF	PaS (PaS)	S (S)	PaS (PaS)	S (S)
THF	S (S)	S (S)	PaS (PaS)	S (S)
Água	I (I)	I (PoS)	I (I)	I (PoS)
Hexano	I (I)	I (I)	PoS (PoS)	I (PoS)

Legenda: I – Insolúvel; PoS – Pouco Solúvel; PaS – Parcialmente Solúvel; S – Solúvel; (X) – À quente

TABELA 4.3 - Solubilidade dos complexos de zinco (II) a temperatura ambiente e em aquecimento (entre parênteses).

Solvente	C₅	C₆	C₇	C₈
Metanol	-	PaS (PaS)	PoS (PaS)	PoS (PoS)
Etanol	-	PaS (PaS)	PoS (PoS)	PoS (PoS)
Acetona	-	PaS (PaS)	PoS (PoS)	PoS (PoS)
Acetonitrila	-	PaS (PaS)	PoS (PaS)	PoS (PoS)
Clorofórmio	-	I (PoS)	PoS (PoS)	PoS (PoS)
DMSO	S	S (S)	PaS (S)	PaS (S)
DMF	S	S (S)	PaS (S)	PoS (PaS)
THF	S	S (S)	PoS (PoS)	PaS (S)
Água	-	PoS (PoS)	I (PoS)	I (I)
Hexano	-	I (I)	I (I)	I (I)

Legenda: I – Insolúvel; PoS – Pouco Solúvel; PaS – Parcialmente Solúvel; S – Solúvel; (X) – À quente

No que diz respeito a polaridade, os compostos foram solúveis em solventes orgânicos polares. Conclui-se que os complexos possuem polaridade intermediária, já que foram insolúveis em hexano e em água. Os últimos solventes citados são exemplos extremos de solventes apolares e polares, respectivamente.

4.1.2 - Determinação do ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão pode dar indícios de pureza de compostos, uma vez que quanto menor a faixa de temperatura de fusão, maior a tendência de se tratar de uma amostra pura. Isso se dá por que o aumento na complexidade da composição da amostra aumenta a possibilidade de existência de compostos com pontos de fusão diferentes, causando alongamento da faixa de temperatura de fusão observada.

Observou-se com os testes que todos os compostos degradaram, sendo que de modo geral os complexos de zinco degradam em temperaturas maiores do que os análogos de zircônio. Os resultados estão sumarizados na TABELA 4.4, juntamente com os valores de temperatura aproximada de degradação dos ligantes livres, entre parênteses

TABELA 4.4 - Temperatura, em °C, de fusão/degradação dos complexos e dos ligantes livres (entre parênteses).

Ligante	Temperatura de degradação (°C)	Temp. Degrad. Lig Livre (°C)
C₁	235 – 242	222
C₂	253 – 257	252
C₃	250 – 254	235
C₄	229 – 232	229
C₅	310 – 314	222
C₆	270 – 278	252
C₇	350 – 355	235
C₈	328 – 332	229

Dentre os complexos de zircônio, todos exceto C₁ e C₃, tem faixas de temperaturas de degradação similares às daquelas dos ligantes livres. Embora possa ser coincidência, esse aspecto pode indicar que tais complexos não tenham sido obtidos. Apesar disso, tal afirmação exige análise conjunta de todos os dados de caracterização.

No grupo de complexos de zinco, as faixas de temperatura de degradação se apresentam acima dos 300 °C, exceto para C₆. Excluindo-se a exceção, as faixas de degradação dos complexos aumentam na mesma ordem entre complexos de zinco e ligantes livres, sendo: PF_{4OMe} > PF_{4Net} > PF_H. Tipicamente, espera-se que, nesse tipo de compostos, aqueles cujos substituintes possuem átomos de oxigênio tenham faixas de degradação maiores do que os com substituinte com átomos de nitrogênio, sendo ambas maiores do que a daquele sem substituinte.

4.1.3 - Medidas de condutividade iônica

Determinar a condutividade molar de um composto, sobretudo inorgânico, é primordial para se estimar sua estrutura e seu comportamento em solução, eventualmente dando indícios da obtenção de produtos propostos.

O uso de soluções de concentração $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ garante que os resultados de condutividade iônica fornecidos pelo aparelho, em $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$, sejam numericamente iguais às condutividades molares das amostras, com unidade $\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Os valores referentes às condutividades molares dos complexos, em DMSO, estão alocados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 - Condutividade molar, Λ_m , dos complexos em DMSO, em $S \cdot cm^{-2} \cdot mol^{-1}$.

Complexo	Λ_m	Λ_m (após uma semana)
C₁	0,03	0,25
C₂	0,11	0,61
C₃	0,60	3,06
C₄	0,77	1,03
C₅	3,12	-
C₆	0,40	4,10
C₇	0,36	7,30
C₈	2,52	3,65

Todos os complexos se enquadraram na faixa de condutividade molar $0 \leq \Lambda_m \leq 5 S \cdot cm^{-2} \cdot mol^{-1}$, o que os caracteriza como não eletrólitos, uma vez que a literatura indica que, em DMSO, compostos não eletrólitos apresentam condutividade molar na faixa $0 \leq \Lambda_m \leq 20 S \cdot cm^{-2} \cdot mol^{-1}$.¹⁰⁷ Esse resultado é esperado, uma vez que as estruturas propostas correspondem a complexos neutros.

Sabe-se que o ligante cloro trata-se de uma espécie lábil, ou seja, a sua saída na forma de íon cloreto não apresenta barreira energética que configure impedimento cinético. Dessa maneira, como nos testes de condutividade utilizou-se um ligante com caráter coordenante, realizou-se medidas de condutividade molar após uma semana de confecção da solução, como apresentado na TABELA 4.5. A possibilidade de troca do ligante cloro pelo solvente DMSO é ilustrado na FIGURA 4.3 a seguir.

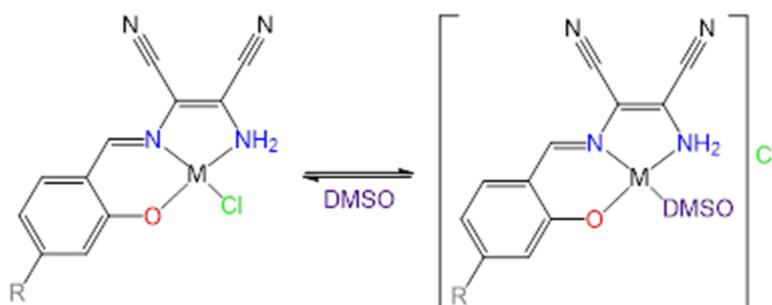


FIGURA 4.3 - Esquema racional da labilização do ligante cloro e substituição por molécula de solvente.

Pode-se observar que os complexos de zinco têm um incremento maior de condutividade no que se refere às medidas realizadas após uma semana da confecção da solução em comparação com as medidas realizadas no momento de confecção. Os complexos de zircônio tem aumentos ínfimos, com exceção do C₃. Este comportamento indica que o zinco (II) tem um comportamento mais lábil do que o zircônio (IV) em tais complexos e pode ter correlação com a análise a seguir.

De modo geral, os complexos de zinco possuem condutividades molares maiores do que as dos análogos complexos de zircônio. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato do zinco (II) possuir polarizabilidade intermediária⁶⁷, ou seja, ser um centro metálico mais rico em elétrons do que o zircônio (IV), já que o primeiro possui configuração de subcamada eletrônica d¹⁰ e o último possui configuração 4d⁰. A maior população eletrônica no zinco (II) pode ser responsável por maior labilização do ligante cloro, em função do maior repulsão eletrostática entre os elétrons presentes nos orbitais d ocupados do metal e os elétrons nos orbitais de valência do ligante.

4.1.4 - Espectrometria vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho permitiram conclusões preliminares e qualitativas sobre a possível obtenção dos compostos propostos, uma vez que viabilizam a comparação dos dados obtidos com aqueles previamente relatados na literatura.

Apresenta-se, na FIGURA 4.4, a comparação dos espectros do complexo C₅ e seu respectivo ligante livre ao passo que o estudo de todos os espectros permitiu a construção das TABELAS 4.6 e 4.7 contendo algumas bandas características. Apesar do sistemático uso de iodeto de cério como solvente na confecção das pastilhas sólidas, em função da sua invisibilidade em números de onda abaixo de 400 cm⁻¹, o estranho comportamento observado em números de onda abaixo de 300 cm⁻¹ é atribuído à não estabilização da lâmpada do equipamento ou falhas no detector em tão baixos valores de frequência. Dessa forma, foi realizada análise de bandas significativas nessa região, uma vez que, eventualmente, os estiramentos de ligações M-Cl se apresentam nessa região, no entanto, com ressalvas sobre sua validade.

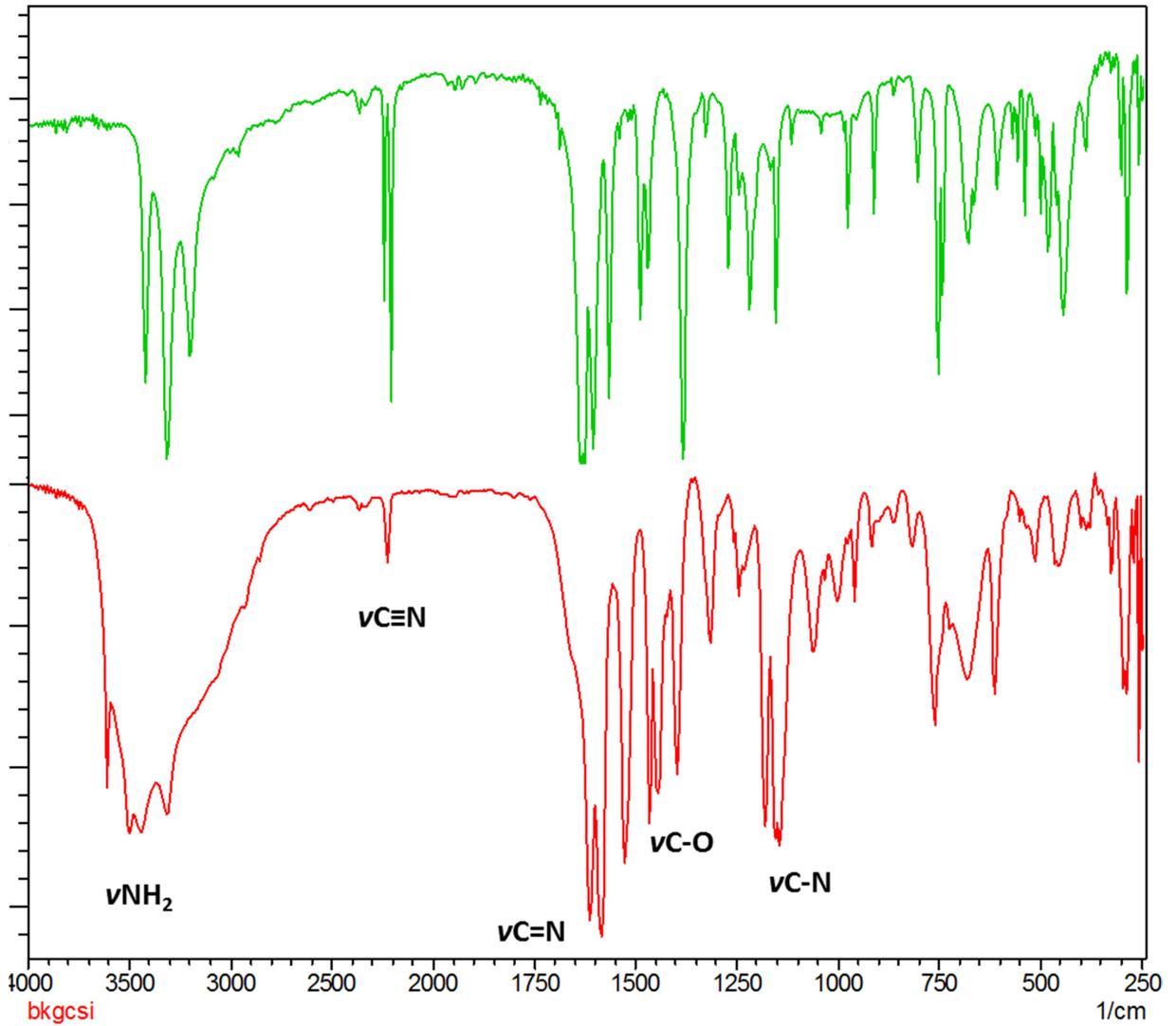


FIGURA 4.4 - Comparação entre espectros de C_5 -abaixo- (linha vermelha) e seu ligante livre -acima- (linha verde).

TABELA 4.6 - Bandas características tentativamente atribuídas para os espectros dos complexos de zircônio e para os ligantes livres, em cm^{-1} .

Vibração	L ₁	C ₁	L ₂	C ₂	L ₃	C ₃	L ₄	C ₄	Literatura
vNH₂	3417	3417	3404	3409	3401	3403	3419	3421	3500-3000
v_aNH₂	3309	3312	3309	3314	3310	3313	3317	3318	3250-3050 ¹⁰⁸ 3400 ¹⁰⁹
v_{as}NH₂	3195	3197	3219	3219	3201	3201	3205	3209	3353-3150 ¹⁰⁸ 3500 ¹⁰⁹
vC-N	1151	1151	1126	-	1024	1024	1134	1135	1250-1020 ¹⁰⁹ 1410-1350 ⁹⁹
vC=N	1635	1634	1628	1632	1623	1623	1632	1634	1650-1600 1638-1532 ⁹⁹
vC=C	1564	1564	1511	1510	1560	1560	1574	1573	-
vC-O	1268	1268	1230	-	1290	1290	1258	1258	1260-1000 ¹⁰⁹ 1340-1290 ⁹⁹ 1315 ⁹⁸
vC≡N	2235 2206	2235 2206	2240 2212	2236 2211	2238 2211	2238 2211	231 2206	2233 2207	2260-2222 ¹⁰⁹
vZr-N_p	-	-	-	543	-	668 548	-	-	550-560 ⁹⁸
vZr-O	-	-	-	323	-	397 375 397	-	-	400-385 ⁹⁸
vZr-Cl	-	272	-	281	-	328 335	-	-	350 ⁹⁸
vZr=O	-	-	-	-	-	965	-	-	1100-900 ¹⁰⁸ 950-970 ⁹⁸ 982-990 ⁶⁵

TABELA 4.7 - Bandas características tentativamente atribuídas para os espectros dos complexos de zinco e para os ligantes livres, em cm^{-1} .

Vibração	L ₁	C ₅	L ₂	C ₆	L ₃	C ₇	L ₄	C ₈	Literatura
vNH₂	3417	3496	3404	3407	3401	3342	3419	3501	3500-3000
v_aNH₂	3309	3309	3309	3314	3310	-	3317	3352	3250-3050 ¹⁰⁸ 3400 ¹⁰⁹
v_{as}NH₂	3195	3433	3219	3215	3201	-	3205	3446	3353-3150 ¹⁰⁸ 3500 ¹⁰⁹
vC-N	1151	1145	1126	1125	1024	1198	1134	1179	1250-1020 ¹⁰⁹ 1410-1350 ⁹⁹
vC=N	1635	1610	1628	1628	1623	1603	1632	1613	1650-1600 1638-1592 ⁹⁹
vC=C	1564	1525	1511	1574	1560	1534	1574	1513	1550 ¹¹⁰
vC-O	1268	1315	1230	1230	1290	1294	1258	1306	1260-1000 ¹⁰⁹ 1340-1290 ⁹⁹ 1315-1310 ¹¹¹
vC≡N	2235 2206	2220	2240 2212	2240 2213	2238 2211	2163	231 2206	2210	2260-2222 ¹⁰⁹
vZn-N_p	-	320 375	-	322 350	-	321	-	328 355	300 ¹⁰⁸ 325 ⁵⁹
vZn-O	-	454 511	-	459 461	-	618	-	532 664	527-540 451 ¹¹²
vZn-Cl	-	290	-	253 302	-	-	-	278 305	-

O estudo dos espectros permitiu observar bandas características que corroboram para a hipótese de obtenção dos complexos. De modo geral, pode-se dizer que os espectros dos complexos de zircônio sofrem poucas mudanças em comparação com os espectros dos ligantes livres, enquanto os complexos de zinco apresentam deslocamentos significativos de bandas características.

Os estiramentos observados próximos a 2350 cm^{-1} referem-se as excitação de moléculas de CO_2 adsorvidas no sólido e presentes na atmosfera onde se realizou as práticas. Espera-se que a concentração de CO_2 aumente quão maior for o tempo de trabalho do experimentador no ambiente, dessa maneira, é esperado

que a obtenção dos espectros das amostras seja realizada em atmosfera com maior concentração de CO_2 quando comparado ao espectro de linha base (Csl puro). Efeito similar é esperado para a presença de água, já que Csl é um sal higroscópico. Como consequência, há a possibilidade de alargamentos e de sobreposição de bandas na região que abrange de 3500 a 3000 cm^{-1} .

Estiramentos médios característicos do grupamento amina puderam ser encontrados na região que abrange dos 3197 aos 3501 cm^{-1} . Pode-se observar que nos complexos de zinco há deslocamento dessas bandas para maiores números de onda, quando comparados aos espectros dos ligantes puros, enquanto nos complexos de zircônio, não há deslocamento apreciável.

Os estiramentos fracos característicos das nitrilas foram atribuídos a bandas que abrangeram as regiões de 2163 a 2240 cm^{-1} e pode-se observar que enquanto na maior parte dos complexos de zinco essas bandas são singulares, nos complexos de zircônio há desdobramento.

Bandas intensas que abrangeram de 1603 a 1634 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos da ligação $\text{C}=\text{N}$, que nos complexos de zinco se encontram deslocadas para números de onda menores com relação às mesmas bandas encontradas nos espectros dos ligantes livres ou dos complexos de zircônio.

Nesse sentido, os principais deslocamentos observados nos complexos de zinco em bandas características são ilustrados na FIGURA 4.5.

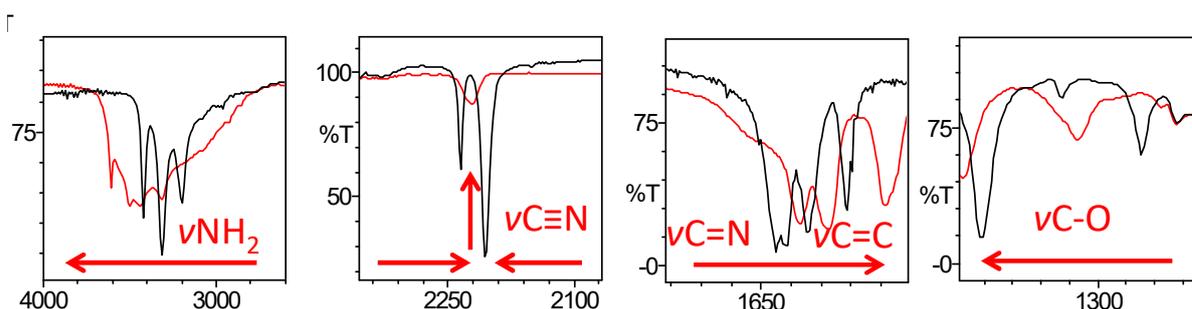


FIGURA 4.5 - Principais deslocamentos de banda observados no complexo C_5 em comparação com L_1 .

O deslocamento das bandas referentes ao estiramento νNH_2 para regiões de maior energia é um resultado contra intuitivo, uma vez que espera-se que, com a coordenação do par de elétrons não ligante do nitrogênio, haja

diminuição da densidade eletrônica ao redor deste átomo, resultando no aumento da polarização das ligações N-H e conseqüente diminuição da força dessa ligação.

No que se refere às alterações observadas no estiramento $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, a diminuição da intensidade da banda é esperada em função da diminuição da proporção molar do grupo quando compara-se o complexo ao ligante livre. No entanto, é razoável esperar que a banda continue desdobrada, caracterizando que as duas nitrilas são quimicamente diferentes.

O deslocamento das bandas referentes aos estiramentos $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$ para regiões de menor energia é esperado, já que a coordenação é responsável pela coordenação de pares de elétrons não ligantes, diminuindo a densidade eletrônica nas vizinhanças dos átomos doadores. O resultado observado no estiramento do grupo imina é análogo àquele esperado para o grupamento amina. Já a respeito das ligações olefínicas, o número de ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ na estrutura racional dificulta uma análise mais pormenorizada.

Por fim, no que se refere ao deslocamento dos estiramentos $\nu\text{C}-\text{O}$ para regiões de maior energia, há indícios de que a ligação O-Zn do complexo é menos polarizada do que a ligação O-H do ligante. Assim o oxigênio fenólico encontra-se com maior densidade eletrônica, permitindo menor polarização da ligação C-O e resultando no aumento da força de ligação.

A atribuição de bandas referentes a ligações metal-ligante é dificultada pelas contradições encontradas na literatura, sobretudo no que diz respeito as ligações M-N e M-O, uma vez que autores indicam ocorrência de acoplamento entre $\nu\text{M}-\text{N}$ e $\nu\text{M}-\text{O}$ para compostos parecidos.¹¹³ De modo geral, essas bandas são observadas na região que vai de 700 a 300 cm^{-1} , sendo aqui atribuídas à ligações M-N as transições de menor energia de a M-O as de maior para os complexos de zinco, e o contrário para os complexos de zircônio, concordando com a literatura indicada nas TABELAS 4.6 e 4.7. A ligação M-Cl é tipicamente responsável por bandas em regiões de 200 a 350 cm^{-1} ,^{98,108} sendo que bandas entre 253 e 335 cm^{-1} foram atribuídas às transições envolvendo essas ligações. A FIGURA 4.6 a seguir apresenta um corte na região de 240 a 1000 cm^{-1} dos espectros sobrepostos de L₁ e C₅.

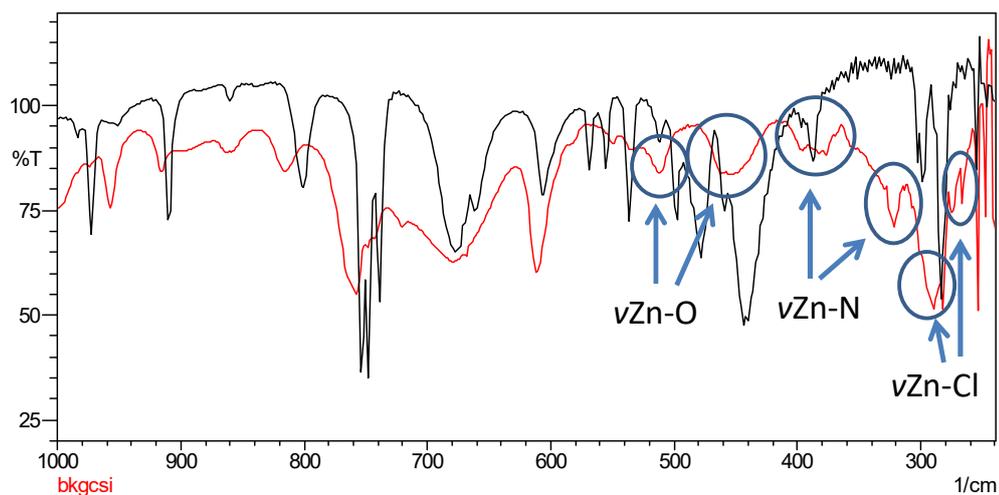


FIGURA 4.6 - Sobreposição dos espectros de IV do complexo C_5 (vermelho) e seu ligante livre, L_1 (preto), de 240 a 1000 cm^{-1} .

4.1.5 - Ressonância magnética nuclear

A técnica espectroscópica de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta potente para elucidação, identificação e caracterização estrutural de moléculas orgânicas e inorgânicas.¹⁰⁹ A interpretação dos sinais observados nos espectros de ligantes e complexos foi realizada com base em dados da literatura.^{52,60,76,109,114}

A FIGURA 4.7 a seguir trás uma estrutura genérica numerada utilizada para confecção da TABELA 4.8, que compila as atribuições tentativas realizadas a partir da análise dos sinais presentes nos espectros de RMN de ^1H .

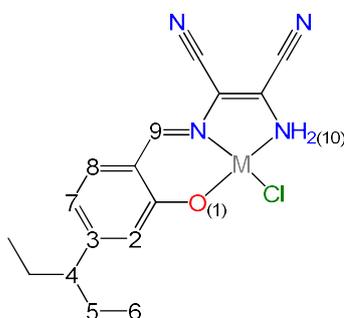


FIGURA 4.7 - Estrutura genérica numerada para atribuição dos sinais de RMN de ^1H dos complexos.

TABELA 4.8 - Atribuição dos sinais, em ppm, de deslocamento químico de ^1H RMN (multiplicidade).

	C₁	C₂	C₃	C₄	C₅	C₆	C₇	C₈
O¹-H	10,45 (s)	10,22 (s)	-	10,58 (s)	-	-	-	-
C²-H	6,93 (d)	6,33 (m)	6,51 (dd)	6,10 (d)	6,69 (d)	6,06 (m)	6,10 (s)	5,75 (d)
C³-H	7,34 (td)	-	-	-	7,31 (t)	-	-	-
C⁴-H	-	10,52 (s)	3,79 (s)	-	-	9,53 (s)	-	-
C⁵-H	-	-	-	-	-	-	3,65 (s)	-
C⁶-H	-	-	-	1,12 (t)	-	-	-	1,07 (t)
C⁷-H	6,89 (t)	6,35 (m)	6,48 (d)	6,30 (dd)	6,50 (t)	6,06 (m)	6,10 (d)	6,16 (dd)
C⁸-H	8,05 (dd)	7,81 (d)	7,93 (d)	7,62 (d)	7,40 (d)	7,05 (d)	7,08 (d)	7,09 (d)
C⁹-H	8,59 (s)	8,45 (s)	8,49 (s)	8,34 (s)	8,48 (s)	7,95 (s)	7,93 (s)	8,04 (s)
N¹⁰-H₂	7,86 (s)	7,57 (s)	7,68 (s)	7,34 (s)	-	6,89 (s)	7,00 (s)	-

S: singlete; d:dublete, dd:duplo dublete; t:tripleto; dt: duplo tripleto; m: multiplete.

A análise dos espectros RMN ^1H permitiu se observar que no caso dos complexos de zinco há um deslocamento significativo dos sinais para menores valores de deslocamento químico quando comparado aos espectros dos ligantes livres. Já no caso dos complexos de zircônio, não houve deslocamento apreciável. Esses aspectos podem ser observados na FIGURA 4.8, onde estão sobrepostos os espectros de C₃ e C₇ em região característica de hidrogênios ligados a carbonos em anel benzênico.

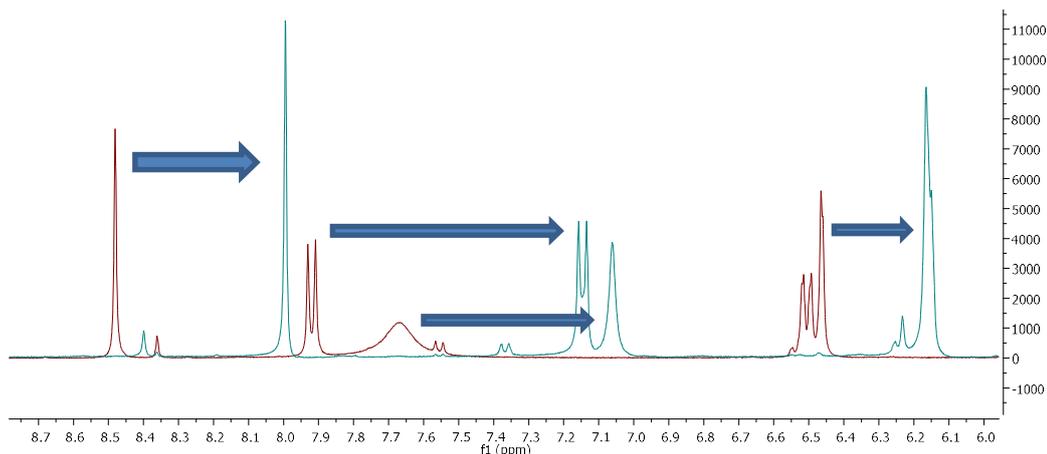


FIGURA 4.8 - Sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos complexos C_3 , em vermelho, e C_7 , em azul, obtidos em DMSO-d_6 , na região de 6 a 9 ppm.

Além disso, pode-se observar que, em geral, a resolução dos espectros de RMN ^1H dos complexos é menor que a dos espectros de seus ligantes livres. É racionalmente aceitável supor que a maior blindagem dos hidrogênios dos complexos de zinco seja produto da polarizabilidade deste íon metálico, ou seja, a alta densidade eletrônica decorrente dos orbitais da subcamada 3d preenchidos, quando comparado com a densidade eletrônica presente no íon zircônio (IV) – d^0 . Nesse sentido, é válido supor que ocorre um efeito indutivo de elétrons do zinco em direção ao ligante base de Schiff, o que resulta, portanto, em ambientes químicos menos desprotegidos para os hidrogênios nos complexos de zinco do que nos ligantes livres ou nos complexos de zircônio.

No que se refere a atribuição dos sinais encontrados, é importante observar inicialmente que todos os espectros apresentam sinais característicos de água residual, singleto em 3,33 ppm, e de DMSO não deuterado residual, multipletto em 2,50 ppm, ambos presentes previamente no solvente DMSO deuterado em quantidades traço.

Em linhas gerais, sinais encontrados na região que abrange de 6,0 a 8,0 ppm, geralmente com padrão de acoplamento, são atribuídos aos hidrogênio componentes dos anéis aromáticos. Singletos típicos encontrados na entre 8,3 e 8,6 ppm foram atribuídos ao hidrogênio imínico. Esses sinais foram utilizados como padrão para cálculo da área de sinais.

Quando presentes, os hidrogênios alifáticos dos grupamentos metila foram identificados próximos a 3,79 ppm os do grupo etila, 3,8 ppm (CH_2) e 1,1 ppm (CH_3).

De modo geral, foi observado o desaparecimento dos sinal referentes ao hidrogênio fenólico nos espectros de cinco dos complexos, o que é um bom indício da desprotonação do ligante e coordenação do grupo fenolato. Nos ligantes, esse sinal está presente em regiões próximas a 10,50 ppm.

Notou-se que há casos em que ocorre desaparecimento também dos sinais referentes ao grupo NH_2 , que em compostos desse gênero se apresentam tipicamente na região de 7,3 a 7,9. Esse aspecto pode sugerir ocorrência de abstração dos prótons desse grupo pela trietilamina utilizada em síntese. No entanto, a presença das bandas referentes aos estiramentos NH_2 nos espectros vibracionais no IV indicam a presença desse grupamento, permitindo-se sugerir que os sinais referentes a tal grupo nos espectros de RMN H^1 tenha sido deslocado para regiões de deslocamento químico semelhantes ao do resíduo de solvente não-deuterado ou da água. A literatura indica ainda que prótons ligados a heteroátomos, como o nitrogênio, sofrem com problemática de velocidade de troca de próton e formação de pontes de hidrogênio, podendo resultar no alargamento das bandas ou até em sua supressão pela substituição por átomos de deutério.¹⁰⁹ Essa suposição é razoável já que a coordenação do nitrogênio amínico possivelmente aumenta a polarização da ligação N-H, aumentando a acidez do próton e diminuindo a força de ligação. A ionização parcial dessa ligação é descartada em função dos resultados de condutividade molar apresentados na seção 4.1.3. A FIGURA 4.9 ilustra a supressão do sinal do próton da amina, pelo desaparecimento do sinal em 7,31 ppm.

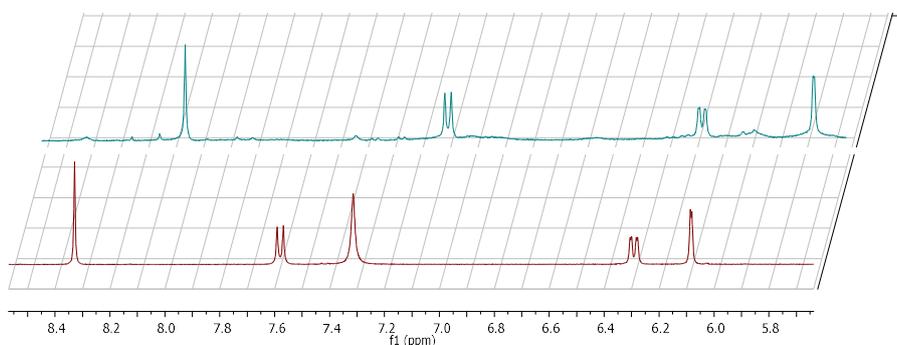


FIGURA 4.9 - Comparação dos espectros de RMN H^1 do C_8 (superior, em azul) e seu ligante livre, L_4 (inferior, em vermelho), na região de 5,6 pmm a 8,6 ppm.

Pode-se observar nos espectros dos complexos de zircônio que apesar do sinal referente à amina estar presente, há pronunciado alargamento do sinal e diminuição do valor da área relativa de 2 no espectro do ligante para 0,8 no espectro do complexo. A FIGURA 4.10 ilustra esse fenômeno, que pode ser observado em 7,68 ppm.

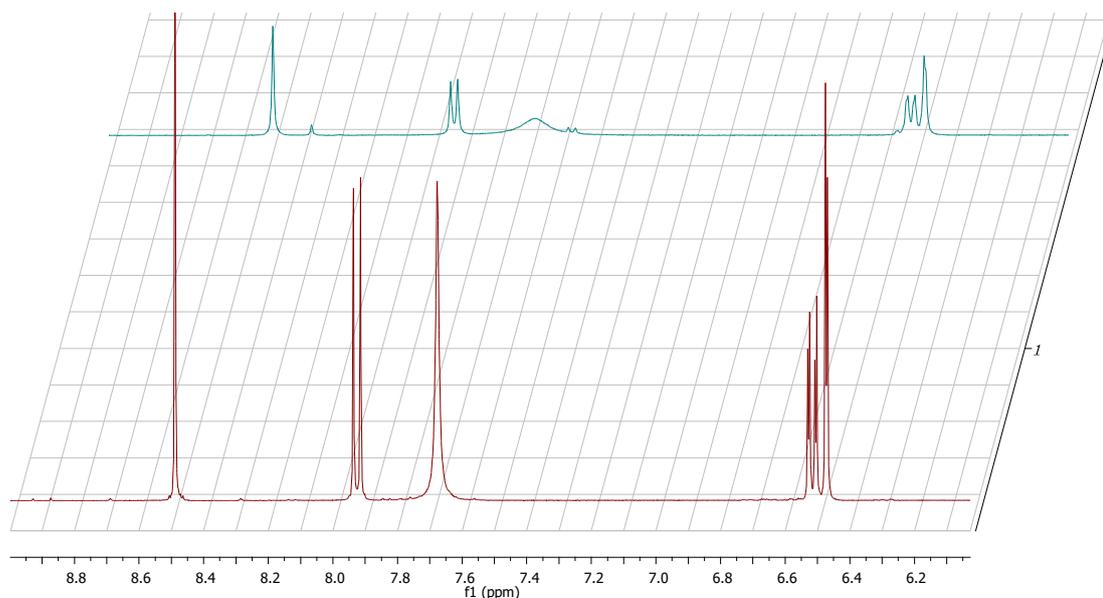


FIGURA 4.10 - Comparação dos espectros de RMN ^1H do C_3 (superior, em azul) e seu ligante livre, L_3 (inferior, em vermelho), na região de 6,0 a 9,0 ppm.

O dado acima apresentado pode significar que houve remoção de um dos prótons da amina por meio da trietilamina utilizada em síntese, mas pode também indicar a supressão do sinal em função da coordenação ou da troca de próton.

Dos espectros obtidos, pode-se observar que em três deles há a presença de sinal referente ao hidrogênio fenólico, como pode ser observado nas FIGURAS 4.12, 4.13 e 4.15. Duas possibilidades podem ser racionalizadas: (1) a coordenação dos ligantes se deu mesmo com a presença do hidrogênio; e (2) não houve coordenação e os sinais observados são referentes ao ligante livre. Para chegar a uma conclusão racional será necessário combinar a interpretação dos espectros de ressonância magnética com os demais dados de caracterização referentes a essas espécies.

A presença de impurezas nos espectros de RMN ^1H permitem estimar a pureza dos produtos majoritários obtidos. Com base na área do sinal entre impurezas observadas comparadas às áreas de sinal referentes a hidrogênios dos produtos majoritários, construiu-se a TABELA 4.9 a seguir. Vale destacar que com os dados apresentados a seguir não se tem pretensão de sugerir pureza absoluta dos compostos, apenas nortear discussões sobre obtenção ou não dos complexos desejados e auxiliar na seleção dos complexos a serem utilizados nos testes catalíticos.

TABELA 4.9 - Relação aproximada entre as áreas de sinal, no RMN ^1H , como estimativa de pureza dos produtos majoritários nos compostos obtidos.

Composto	Pureza estimada	Impureza estimada
C₁	80 %	20 %
C₂	-	-
C₃	90 %	10 %
C₄	95 %	5 %
C₅	-	-
C₆	70 %	30 %
C₇	90 %	10 %
C₈	-	-

Os complexos os quais não se estimou a pureza não possuem impureza aparente no espectro de RMN ^1H . A FIGURA 4.11 a seguir exemplifica o que foi considerado para estimativa de pureza.

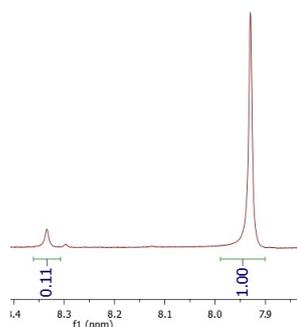


FIGURA 4.11 - Comparação da área dos sinais do produto majoritário e de impureza aparente no espectro de RMN ^1H do composto C₃.

4.1.5.1 - RMN ^1H - C_1

A seguir, na FIGURA 4.12, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_1 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.10 alocou-se os dados extraídos do espectro.

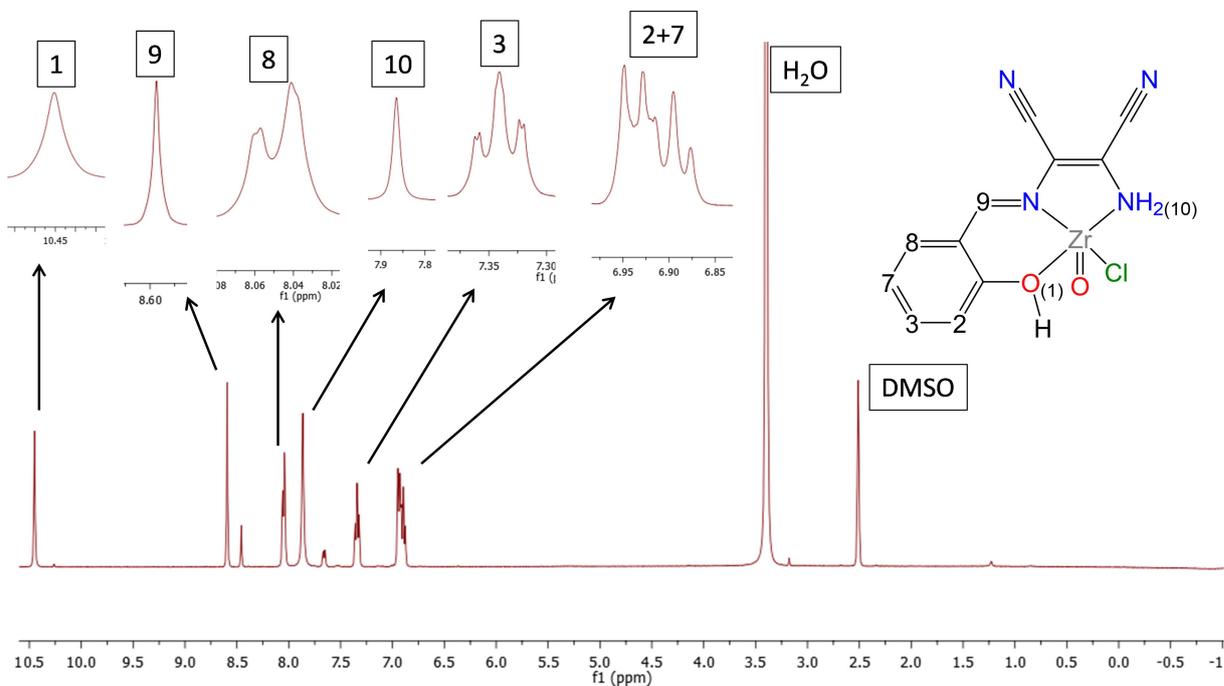


FIGURA 4.12 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_1 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.10 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_1 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico, δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_1$ (ppm)
O ¹ -H	10,45	Singlete	-	1,00	10,44
C ² -H	6,93	Dublete	8,1	1,26	6,94
C ³ -H	7,34	Triplo dublete	7,8 e 1,6	1,25	7,33
C ⁷ -H	6,89	Triplete	7,4	1,26	6,88
C ⁸ -H	8,05	Duplo dublete	1,2 e 7,8	1,47	8,04
C ⁹ -H	8,59	Singlete	-	1,00	8,59
N ¹⁰ -H ₂	7,86	Singlete	-	2,00	7,85

4.1.5.3 - RMN ^1H - C_3

A seguir, na FIGURA 4.14, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_3 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.12 alocou-se os dados extraídos do espectro.

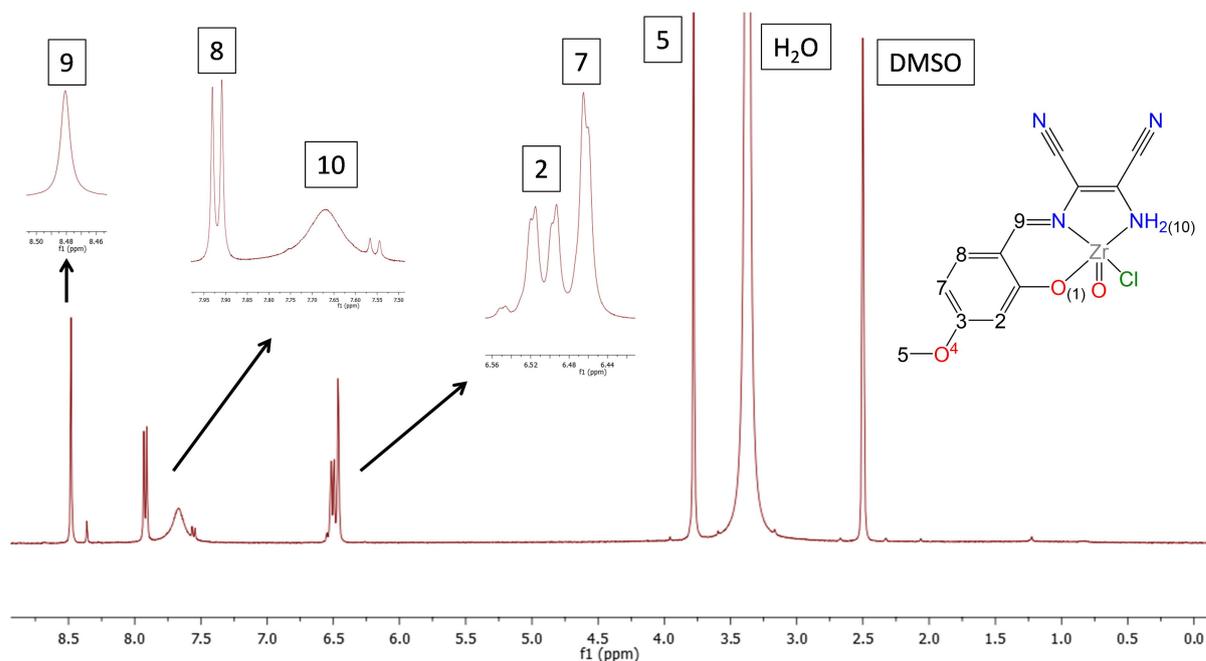


FIGURA 4.14 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_3 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.12 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_3 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_3$ (ppm)
$\text{C}^2\text{-H}$	6,51	Duplo dubleto	1,8 e 8,8	1,14	6,51
$\text{C}^4\text{-H}$	3,79	Singleto	-	3,62	3,79
$\text{C}^7\text{-H}$	6,48	Dubleto	1,9	1,14	6,47
$\text{C}^8\text{-H}$	7,93	Dubleto	8,8	1,07	7,93
$\text{C}^9\text{-H}$	8,49	Singleto	-	1,00	8,49
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	7,68	Singleto	-	1,88	7,68

4.1.5.4 - RMN ^1H - C_4

A seguir, na FIGURA 4.15, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_4 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.13 alocou-se os dados extraídos do espectro.

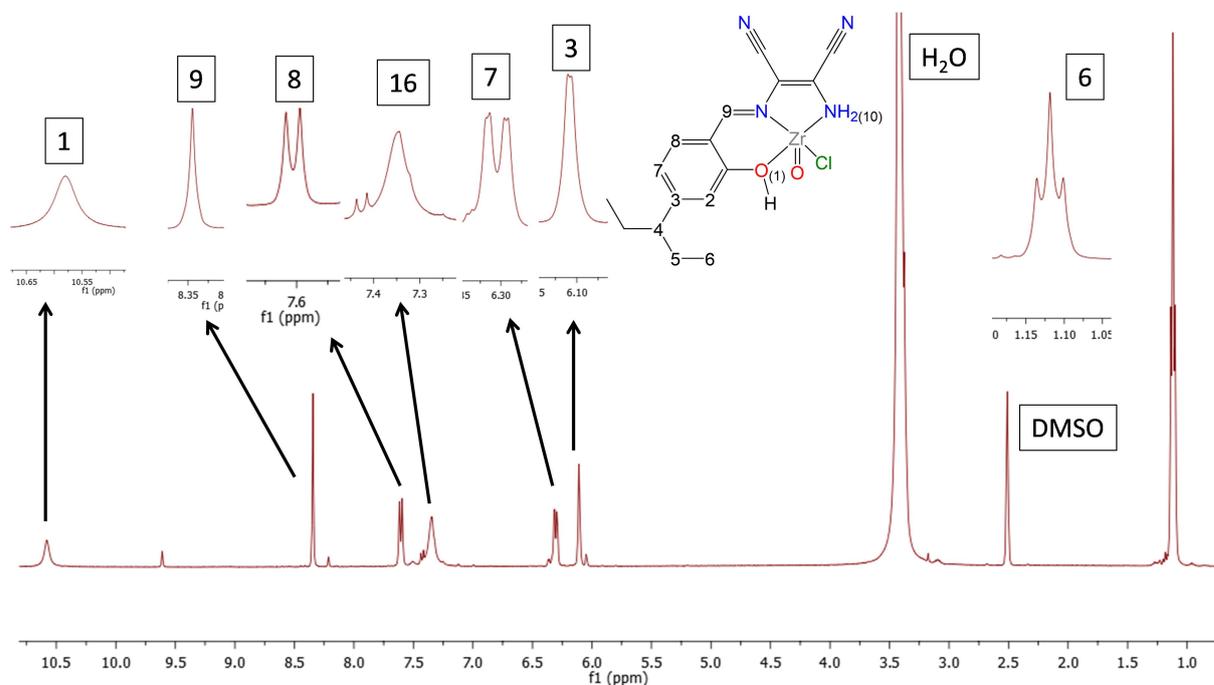


FIGURA 4.15 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_4 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.13 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_4 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_4$ (ppm)
$\text{O}^1\text{-H}$	10,58	Singleto	-	0,84	10,61
$\text{C}^3\text{-H}$	6,10	Dubleto	1,6	1,10	6,08
$\text{C}^5\text{-H}$	-	-	-	-	3,37
$\text{C}^6\text{-H}$	1,12	Tripleto	6,9	7,38	1,11
$\text{C}^7\text{-H}$	6,30	Duplo dubleto	1,7 e 8,9	1,23	6,29
$\text{C}^8\text{-H}$	7,60	Dubleto	9,0	1,04	7,58
$\text{C}^9\text{-H}$	8,34	Singleto	-	1,00	8,33
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	7,34	Singleto	-	1,96	7,31

4.1.5.5 - RMN ^1H - C_5

A seguir, na FIGURA 4.16, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_5 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.14 alocou-se os dados extraídos do espectro.

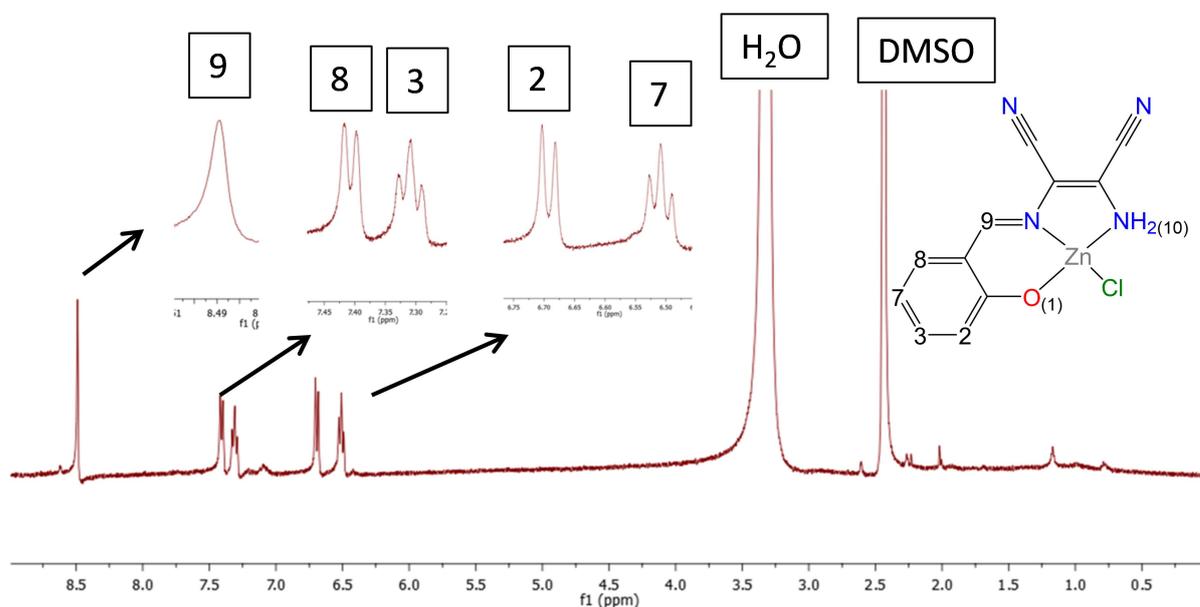


FIGURA 4.16 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_5 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.14 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_5 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_1$ (ppm)
$\text{C}^2\text{-H}$	6,69	Dubleto	8,6	1,09	6,94
$\text{C}^3\text{-H}$	7,31	Tripleto	7,8	0,98	7,33
$\text{C}^7\text{-H}$	6,50	Tripleto	7,2	1,16	6,88
$\text{C}^8\text{-H}$	7,40	Dubleto	7,8	1,09	8,04
$\text{C}^9\text{-H}$	8,48	Singleto	-	1,00	8,59
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	-	-	-	-	7,85

4.1.5.6 - RMN ^1H - C_6

A seguir, na FIGURA 4.17, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_6 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.15 alocou-se os dados extraídos do espectro.

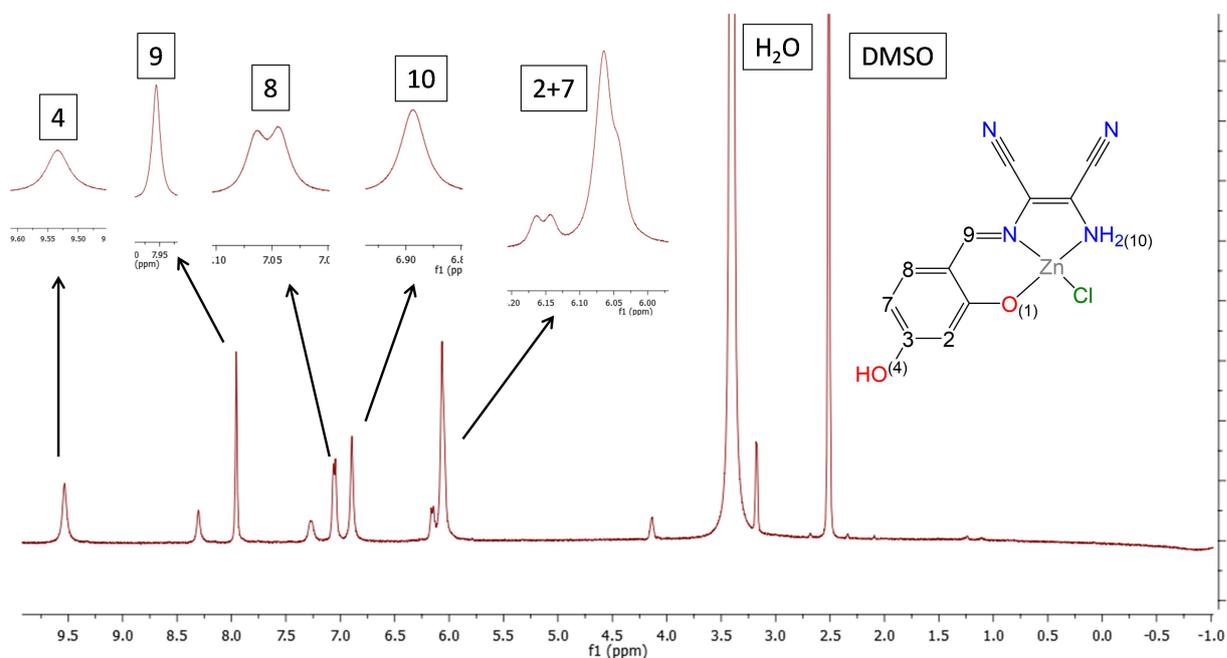


FIGURA 4.17 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_6 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.15 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_6 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_2$ (ppm)
$\text{C}^2\text{-H}$	6,06	Multipletto	-	1,47	6,34
$\text{C}^4\text{-H}$	9,53	Singleto	-	0,82	10,51
$\text{C}^7\text{-H}$	6,06	Multipletto	-	1,47	6,35
$\text{C}^8\text{-H}$	7,05	Dubletto	7,7	1,02	7,81
$\text{C}^9\text{-H}$	7,95	Singleto	-	1,00	8,45
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	6,89	Singleto	-	1,01	7,56

4.1.5.7 - RMN ^1H - C_7

A seguir, na FIGURA 4.18, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_7 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.16 alocou-se os dados extraídos do espectro.

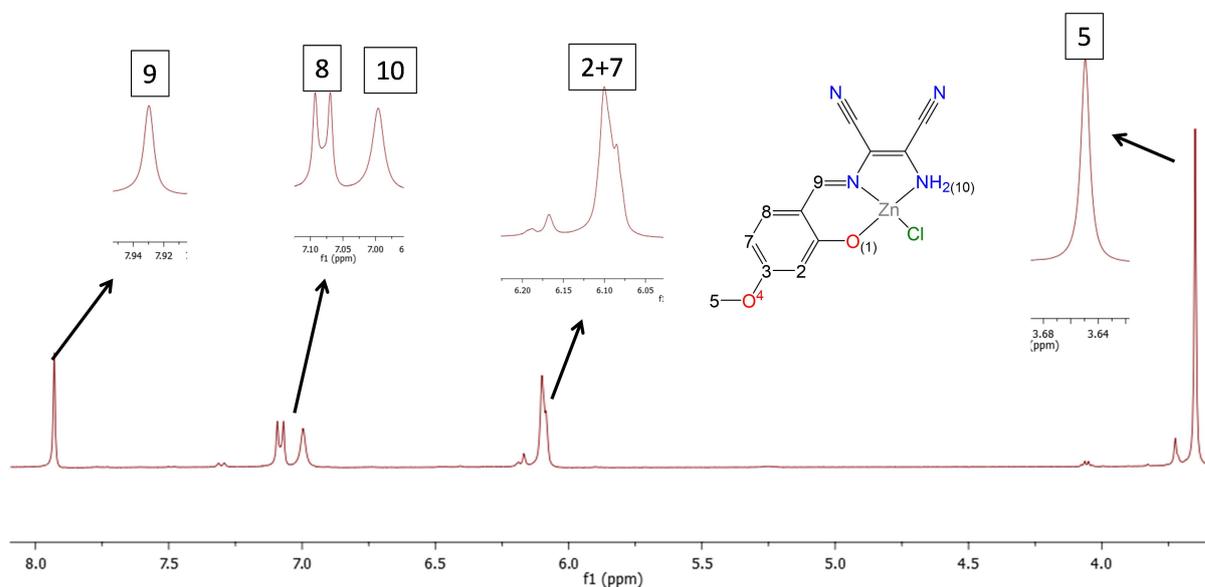


FIGURA 4.18 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_7 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.16 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_7 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_3$ (ppm)
$\text{C}^2\text{-H}$	6,10	Singleto	-	1,12	6,51
$\text{C}^5\text{-H}$	3,65	Singleto	-	3,01	3,79
$\text{C}^7\text{-H}$	6,10	Dubleto	-	1,12	6,47
$\text{C}^8\text{-H}$	7,08	Dubleto	9,2	1,07	7,93
$\text{C}^9\text{-H}$	7,93	Singleto	-	1,00	8,49
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	7,00	Singleto	-	0,87	7,68

4.1.5.8 - RMN ^1H - C_8

A seguir, na FIGURA 4.19, apresenta-se o espectro RMN ^1H do complexo C_8 , destacando-se a natureza dos sinais e na TABELA 4.17 alocou-se os dados extraídos do espectro.

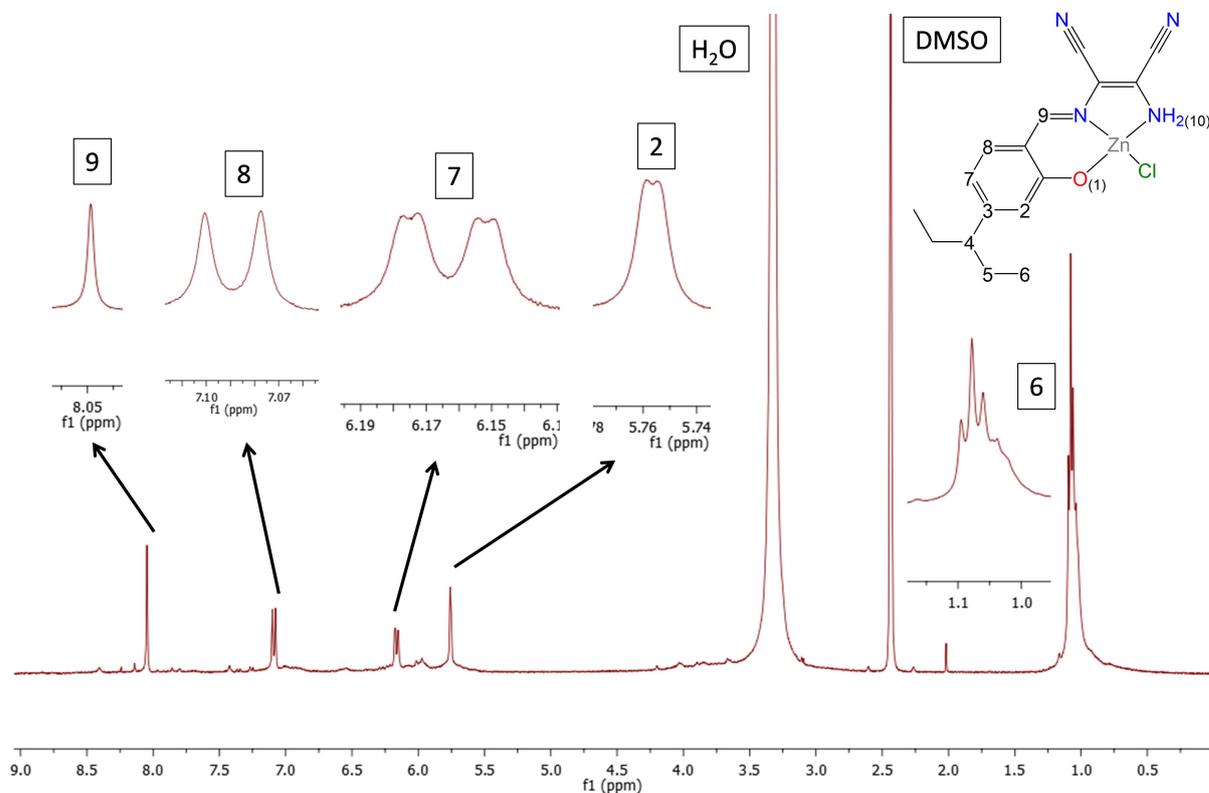


FIGURA 4.19 - Espectro de RMN ^1H do complexo C_8 em DMSO-d_6 e sua estrutura proposta numerada.

TABELA 4.17 - Atribuição tentativa dos sinais de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H do complexo C_8 e sinais análogos do ligante livre.

Átomo	Deslocamento químico δ (ppm)	Natureza do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Valor da integral	$\delta\text{-L}_4$ (ppm)
$\text{C}^2\text{-H}$	5,75	Dubleto	1,8	1,67	6,08
$\text{C}^5\text{-H}$	-	-	-	-	3,37
$\text{C}^6\text{-H}$	1,07	Tripleto	-	8,75	1,11
$\text{C}^7\text{-H}$	6,16	Duplo Dupleto	1,8 e 9,2	1,36	6,29
$\text{C}^8\text{-H}$	7,09	Dubleto	9,3	1,23	7,58
$\text{C}^9\text{-H}$	8,04	Singleto	-	1,00	8,33
$\text{N}^{10}\text{-H}_2$	-	-	-	-	7,31

4.1.6 - Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível

A obtenção de espectros de absorção na região do UV-Vis é uma ferramenta útil de caracterização das propriedades eletrônicas de compostos. Nesse sentido, nas FIGURAS 4.20 e 4.21 apresenta-se as sobreposições dos espectros dos complexos de zircônio e de zinco, respectivamente, todos em concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os espectros individuais podem ser encontrados nos Apêndices.

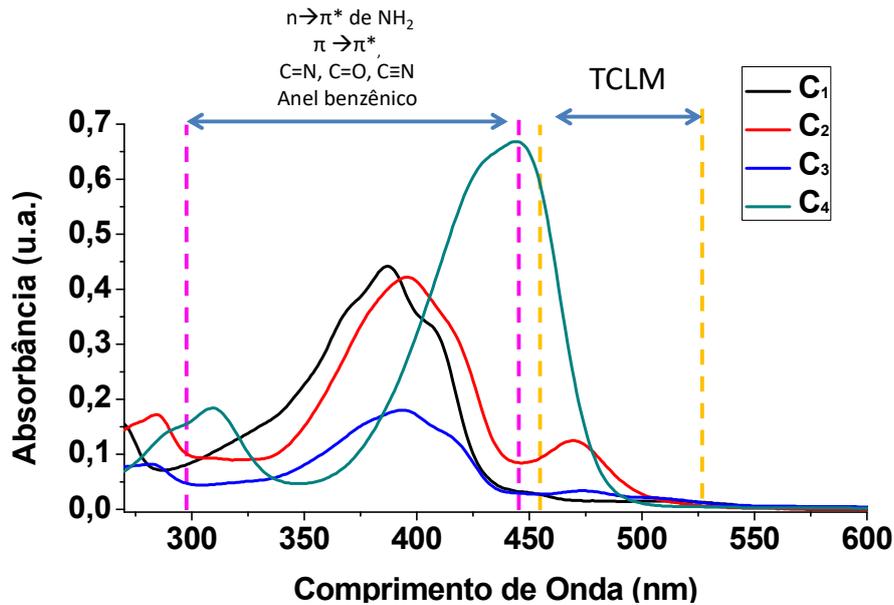


FIGURA 4.20 - Espectros de absorção no UV-Vis dos complexos de zircônio, em DMSO, de 270 a 600 nm.

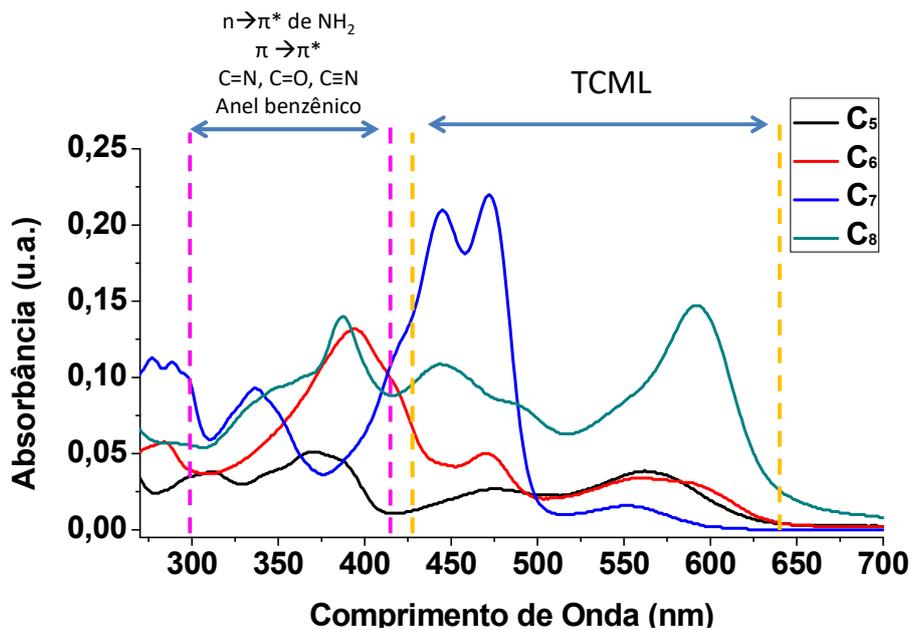


FIGURA 4.21 - Espectros de absorção no UV-Vis dos complexos de zinco, em DMSO, de 270 a 700 nm.

Como descrito, a região de varredura foi de 1100 a 190 nm, mas sabendo-se que a janela de invisibilidade do DMSO é apenas acima dos 270 nm, somente apresenta-se neste trabalho o observado em comprimentos de onda acima deste valor.

Transições eletrônicas observadas de 270 até 450 nm que podem ser identificadas tanto nos espectros dos ligantes quanto dos complexos foram atribuídas como transições internas do ligante.

Bandas referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ de cromóforos C=C e C=N comumente ocorrem em regiões entre 270 e 300 nm, podendo ocorrer deslocamento batocrômico quando sistema em questão apresenta conjugação.¹¹⁵ As três transições $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes ao anel aromático geralmente ocorrem entre 180 e 260 nm e as nitrilas α,β -insaturadas absorvem tipicamente na região de 213 nm, sendo possível o deslocamento batocrômico na presença de conjugação ou de grupos elétron-indutores.¹⁰⁹ Nesse sentido, as conjugações esperadas nos complexos de acordo com as estruturas propostas permitem que as transições eletrônicas citadas ocorram a partir de radiações dentro da janela estudada. Nesse sentido, a TABELA 4.18 a seguir organiza as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros

TABELA 4.18 - Atribuições das bandas de absorção na região do UV-Vis, em nm, e absorptividades molares máximas, em $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, dos complexos deste trabalho e dos ligantes livres.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ λ ($\epsilon_{m\acute{a}x}$)	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ λ ($\epsilon_{m\acute{a}x}$)	TCML λ ($\epsilon_{m\acute{a}x}$)	TCLM λ ($\epsilon_{m\acute{a}x}$)
C₁	-	386 (28900)	-	-
C₂	283 (17200)	396 (42200)	-	468 (12500)
C₃	282 (8200)	394 (18000)	-	572 (3400)
C₄	309 (18400)	443 (66800)	-	-
C₅	311 (3800)	368 (5100)	478 (2700) 561 (3900)	-
C₆	284 (5800)	393 (13200)	470 (5000) 561 (3400)	-
C₇	276 (11200) 289 (11000)	336 (9300)	444 (21100) 472 (22000) 533 (1600)	-
C₈	341 (9200)	387 (14000) 442 (10900)	592 (14700)	-
L₁	-	386 (26100)	-	-
L₂	282 (23800)	394 (37500)	-	-
L₃	281 (17000)	394 (28300)	-	-
L₄	310 (10800)	446 (33900)	-	-

Apesar da atribuição das bandas realizadas na TABELA 14.18, a presença de ombros indicam que a as bandas observadas são formadas por uma composição de bandas, o que significa que as absorptividades molares apresentadas não são referentes a somente às transições apresentadas, mas pelo somatório das absorptividades das diversas bandas que se sobrepõem.

De modo geral, dentre os complexos de zinco, pode-se observar o surgimento de banda de transferência de carga do metal para o ligante (TCML), em comprimentos de onda maiores do que as transições internas do ligante. Em alguns complexos de zircônio pode-se observar o surgimento de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) nas mesmas condições, no entanto, com absorbâncias molares menos expressivas. A maior absorptividade molar das transferências de

carga dos complexos de zinco (II) possivelmente está associada à sua polarizabilidade média, quando comparada com a baixa polarizabilidade do íon zircônio (IV). Este aspecto pode resultar em transferências de carga mais permitidas, já que há densidade eletrônica do complexo, sobretudo na região das ligações metal-ligante, nos complexos de zinco em comparação com os de zircônio.

Pode-se observar que em C₃, C₅, C₇ e C₈, ocorre diminuição da banda de maior absorbância molar do espectro após a complexação. Isso é atribuído (i) ao estabelecimento da ligação N-M pelos grupos imina e amina, inviabilizando as transições $n \rightarrow \pi^*$ ocorridas em função dos pares de elétrons livres desses grupos e (ii) a proporção molar dos grupos do ligante responsáveis por tais transições é menor nos complexos em função da presença do centro metálico, quando comparados com os ligantes livres. A FIGURA 4.22 a seguir exemplifica esse fenômeno na comparação de espectros do complexo C₅ e do seu ligante livre, indicando a diminuição da intensidade das bandas internas do ligante (seta para baixo) e o surgimento das bandas de transferência de carga (seta para cima). As demais comparações entre espectros eletrônicos de complexos e seus ligantes livres encontram-se nos Apêndices.

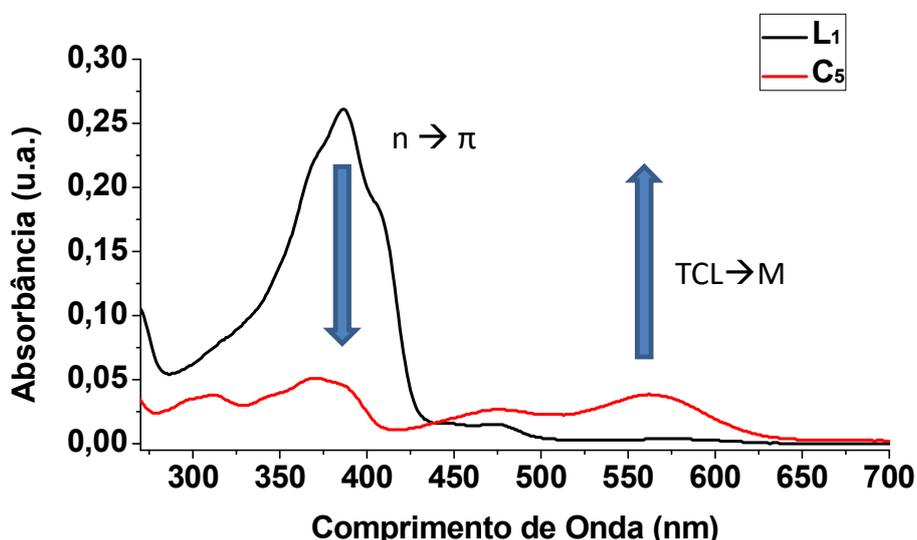


FIGURA 4.22 - Espectros eletrônicos de C₅ e L₁ na região de 270 a 700 nm com setas indicando a diminuição e surgimento de bandas.

A inexpressiva absorvidade molar das transferências de carga dos complexos C₁, C₂ e C₄, aliado ao fato de as transições eletrônicas internas dos ligantes serem mais intensas nos complexos quando comparadas às transições do

ligante livre são fatores que contribuem para supor que os sólidos de tais complexos sejam majoritariamente compostos pelo ligante livre.

4.1.7 - Discutindo a obtenção dos compostos propostos

Frente aos dados de caracterização apresentados e discutidos, é possível discutir a obtenção, ou não, dos compostos propostos no presente trabalho.

Acredita-se que os dados indicam a síntese bem sucedida, como produtos majoritários nos sólidos obtidos, de cinco dos complexos propostos. Nesse sentido, os compostos obtidos seriam C₃, C₅, C₆, C₇ e C₈. Os seguintes aspectos podem indicar que os sólidos obtidos para C₁, C₂ e C₄ são compostos, majoritariamente, pelo ligante livre ou possíveis subprodutos:

(i) As faixas de temperaturas de degradação desses compostos é bastante similar àquelas encontradas nos ligantes livres, como rerepresentado na TABELA 4.19;

TABELA 4.19 - Faixas de temperatura de degradação para C₁, C₂ e C₃ e seus ligantes livres.

Ligante	Temperatura de degradação (° C)	Temp. degrad. do ligante livre (°C)*
C₁	235 – 242	222
C₂	253 – 257	252
C₃	229 – 232	229

(ii) Condutividade das soluções dos complexos não subiu consideravelmente de uma semana para a outra, como rerepresentado na TABELA 4.20;

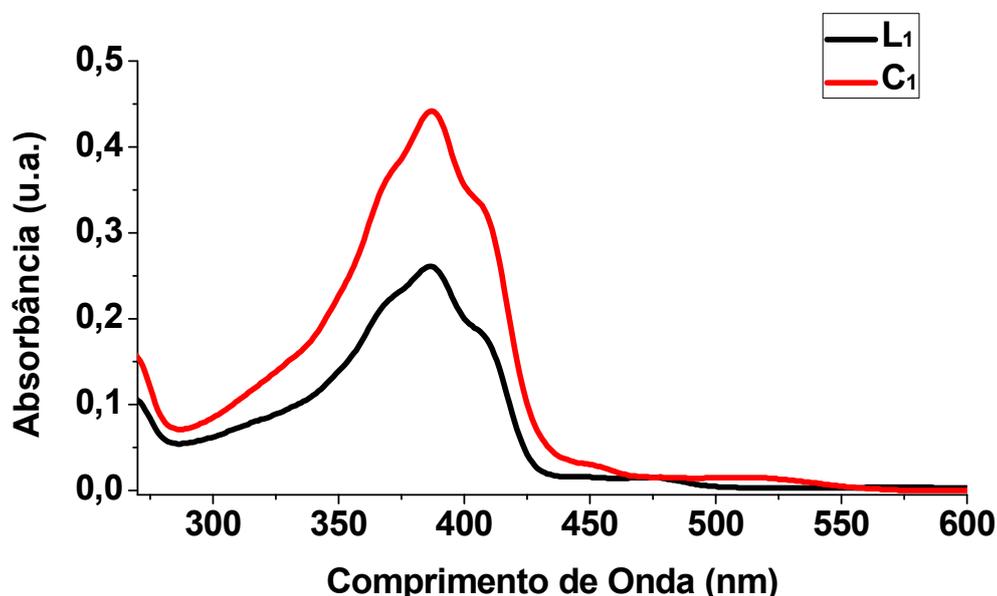
TABELA 4.20 - Condutividades molares, em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$, para C_1 , C_2 e C_3 ;

Complexo	Λ_m	$\Lambda_m(\text{após uma semana})$
C_1	0,03	0,25
C_2	0,11	0,61
C_4	0,77	1,03

(iii) os espectros de RMN ^1H mostram que o produto majoritário ainda possui hidrogênio fenólico, como pode ser visto nas FIGURAS 4.12, 4.13 e 4.15;

(iv) a TABELA 4.9 sugere impurezas que podem, a critério, significar que os produtos majoritários obtidos foram os próprios ligantes livres, o que poderia significar que as supostas impurezas sejam os complexos formados;

(v) nos espectros de UV-Vis, a baixa absorvidade molar das transições de transferência de carga aliada ao fato de que as transições internas do ligante estarem mais intensas nos espectros complexo do que nos espectros dos ligantes, como discutido na seção 4.1.6 e como exemplificado na FIGURA 4.23 a seguir.

FIGURA 4.23 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_1 e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.

É importante ressaltar que os aspectos apresentados acima não necessariamente comprovam a não obtenção dos complexos citados. As propriedades dos compostos propostos pode corresponder ao observado ao longo das caracterização, no entanto, os dados, de modo geral, não estão de acordo com o esperado e tampouco concordam com os resultados obtidos para os demais complexos sintetizados. Aliado a isso, a semelhança dos resultados com aqueles observados para os ligantes livres corroboram para formulação da hipótese de não obtenção.

4.1.8 - Ensaio catalítico

Os testes realizados foram utilizados para comparação da atividade catalítica, na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol, para possível aplicação biomimética. Os complexos selecionados para utilização nos testes foram C₃, C₅, C₇ e C₈, já que são aqueles que apresentaram características mais similares às esperadas em função das estruturas propostas, frente a análise dos dados de caracterização. O complexo C₅ não foi selecionado em função da proporção impureza:complexo demasiadamente alta, como destacado na análise dos espectros de RMN de ¹H.

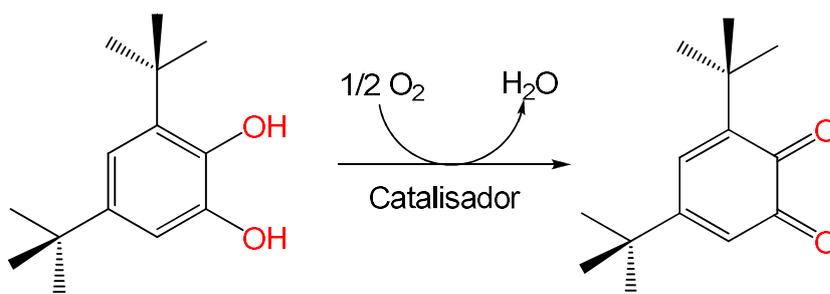


FIGURA 4.24 - Reação de conversão catalisada do 3,5-di-*tert*-butilcatecol a 3,5-di-*tert*-butil-orto-quinona, por dioxigênio.

Os testes catalíticos foram realizados a temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C e com dioxigênio, o que caracteriza condições brandas de reação e com o uso de um oxidante pouco poluente quando comparado com outros comumente utilizados, como iodosobenzeno, uma vez que, nas condições utilizadas, o resíduo direto

esperado na reação é a água. A proporção 1:100 (catalisador:substrato) caracteriza concentração catalítica do complexo.

A FIGURA 4.25 apresenta a curva de calibração obtida para padrão dos cálculos de conversão de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ. Foram obtidos espectros das soluções de quinona, que estão apresentados no Apêndice, e, como relatado na literatura,⁸⁹ a observação concentração de quinona foi baseada em transição com máximo em 400 nm. Considerou-se a contração inicial de $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 3,5-DTBC.

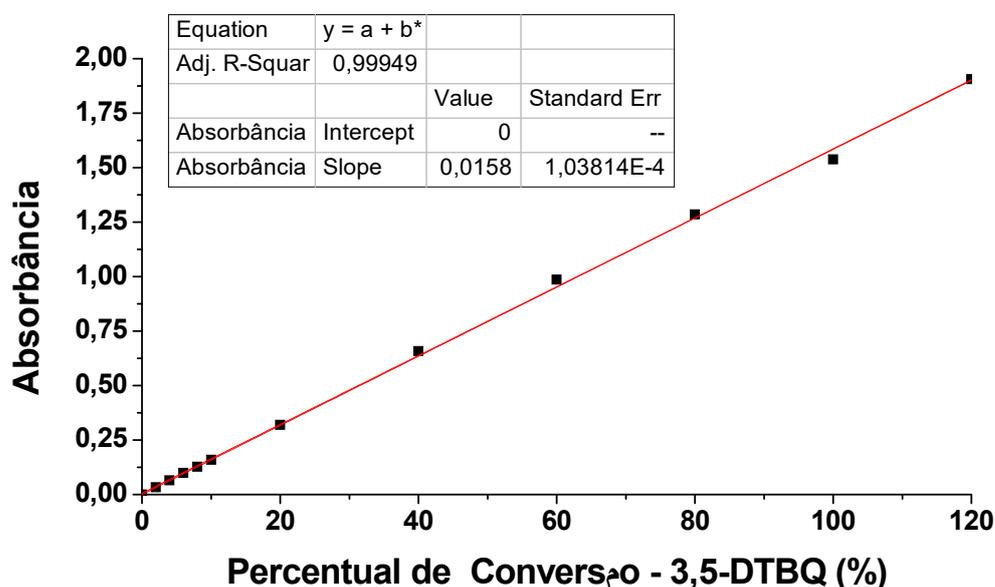


FIGURA 4.25 - Curva analítica de conversão do 3,5-DTBC para 3,5-DTBQ, considerando uma concentração inicial de $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A tabela indica as propriedades do ajuste linear utilizado.

A curva analítica acima permitiu a obtenção de uma função matemática linear que correlaciona a conversão de catecol com a absorbância, dada por: $y = 0,0158x$, onde y é a absorbância e x o percentual de conversão.

Assim, é possível determinar a conversões percentuais de catecol ao longo dos testes catalíticos, com base no surgimento e crescimento de banda na região dos 400 nm. A FIGURA 4.26 apresenta os espectros de acompanhamento de formação da 3,5-DTBQ na presença do complexo C_5 . Os resultados finais podem ser encontrados na TABELA 4.21, que correlaciona os complexos utilizados, a

absorbância observada em 400 nm e as correspondentes conversões em 24 h de reação e a TABELA 4.22 organiza os resultados em todos os tempos analisados.

TABELA 4.21 - Absorbância observada e correspondente valor de conversão catalisada de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ após 24 h de reação e seus respectivos catalisadores.

Complexo	Absorbância	Conversão (%)
<i>Sem catalisador</i>	0,707	44,7 %
C₃	0,402	25,4 %
C₅	0,827	52,3 %
C₇	0,522	33,0 %
C₈	0,729	46,1 %

TABELA 4.22 - Absorbâncias e conversões de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ em todos os tempos coletados e seus respectivos catalisadores.

	<i>Sem complexo</i>		C ₃		C ₅		C ₇		C ₈	
t(h)	Abs.	Conv.	Abs.	Conv.	Abs.	Conv.	Abs.	Conv.	Abs.	Conv.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,035	2,2 %	0,001	0,1 %	0,063	4,0 %	0,007	0,4 %	0,020	1,3 %
2	0,087	5,5 %	0,003	0,2 %	0,119	7,5 %	0,018	1,1 %	0,042	2,6 %
3	0,161	10,2 %	0,008	0,5 %	0,180	11,4 %	0,027	1,7 %	0,076	4,8 %
4	0,241	15,2 %	0,013	0,8 %	0,244	15,4 %	0,038	2,4 %	0,121	7,6 %
5	0,301	19,0 %	0,021	1,3 %	0,299	18,9 %	0,052	3,3%	0,178	11,3 %
24	0,702	44,4%	0,402	25,4 %	0,827	52,3 %	0,522	33,0 %	0,731	46,3 %

Apesar dos espectros de acompanhamento apresentarem morfologias não suaves, o que se dá em função da distribuição estatística dos erros nas adições e transferências das diferentes amostras, considerou-se apenas os incrementos de absorbância observados em 400 nm, que não são suficientemente influenciados pela possível mudança de composição do complexo. Nesse sentido, normalizou-se as primeiras medidas para 0 a absorbância e de conversão

De modo geral, pode-se observar que os complexos testados promovem um efeito inibitório na conversão do 3,5-DTBC por O_2 em DMSO. A ausência de estados de oxidação separados por duas unidades nos centros metálicos utilizados permitem a racionalização da não influência dos complexos no processo reacional, no entanto, o efeito sinérgico resulta em inibição da taxa reacional.

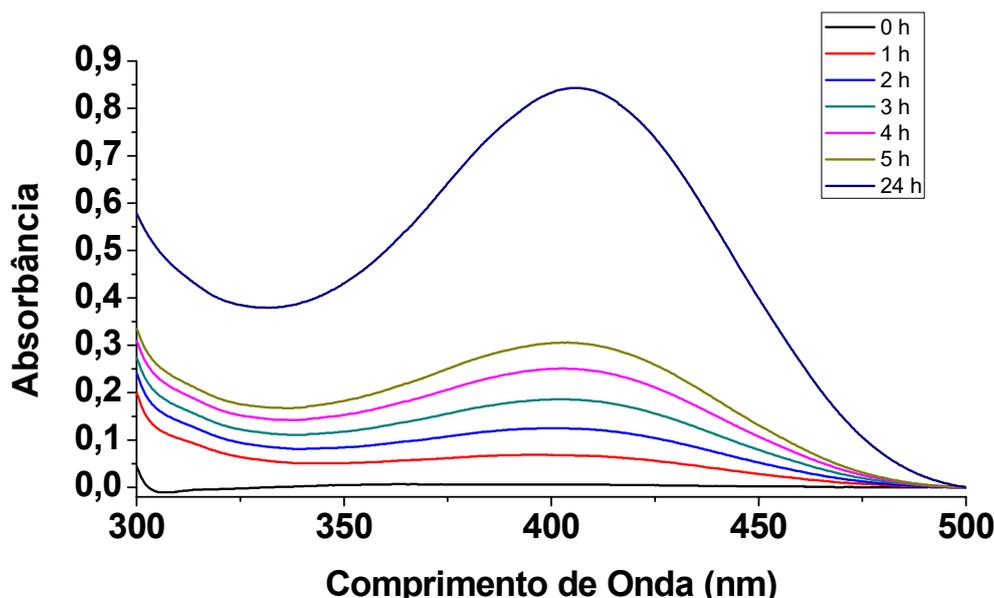


FIGURA 4.26 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O_2 , do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C_5 , em DMSO, na proporção 1:100 (catalisador:substrato).

O único complexo que apresenta comportamento catalítico é o C_5 , como pode ser observado com base nos dados da TABELA 4.22 e na FIGURA 4.27. O crescimento da concentração do produto (em termos de absorbância em 400 nm) com típica diminuição da velocidade reacional ao longo do tempo aliado a maiores valores de conversão quando comparado com o teste na ausência do catalisador caracterizam o comportamento catalítico. Na primeira hora de reação a conversão observada é da ordem de 181 % da conversão observada no teste sem catalisador. A diferença de conversão vai caindo até a quinta hora, quando as conversões são virtualmente iguais. No entanto, ao final de 24 h de reação a conversão catalisada se mostra 17 % maior do que no caso não catalisado.

Por sua vez, o comportamento do complexo C_8 se apresenta inibitório nas primeiras cinco horas de reação, no entanto, a conversão total de 3,5-DTBC ao

final de 24 h foi maior do que o observado no teste sem catalisado. Esse aspecto pode indicar que o complexo pode ser um pré-catalisador com efeito inibitório, no entanto, ao passo que há a ativação do catalisador, a taxa de reação se torna superior àquela observada na ausência de catalisador.

O complexo C₃ apresenta efeito inibitório bastante intenso, fazendo com que a conversão de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ nas quatro primeiras horas de reação fosse da ordem de 5 % dos valores observados nos testes sem catalisador. Analogamente, o complexo C₇ causou forte efeito inibitório, apresentando resultados que variaram de 15 % a 20 % dos valores observados no teste sem catalisador. A junção desses fatores indica que o substituinte metóxi tem forte influência na atividade inibitória dos complexos em tal reação.

Uma análise interna dos complexos de zinco permite observar que a introdução de substituintes na posição 4 do anel aromático do ligante base de Schiff diminui a atividade catalítica dos complexos e introduz atividade inibitória, na oxidação do 3,5-DTBC a sua quinona. O efeito se mostrou mais intenso quando o substituinte possui átomo de oxigênio diretamente ligado ao anel aromático e intermediário possui átomo de nitrogênio nas mesmas condições. É possível racionalizar que os efeitos observados podem ser motivados por dois aspectos: (i) efeito de impedimento estérico causado pelo substituinte; e (ii) efeitos eletrônicos causados pelo substituinte sobre o centro metálico. Acredita-se que a influência eletrônica seja a mais determinante, visto que o substituinte dietilamino é mais volumoso do que o metóxi, no entanto o último parece causar maior diminuição da atividade catalítica e aumento do caráter inibidor quando comparado com o primeiro.

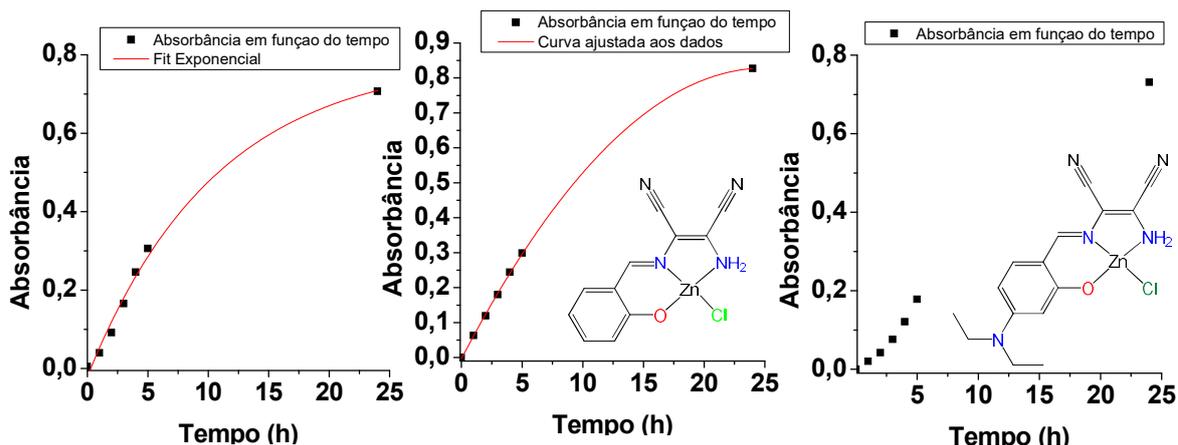


FIGURA 4.27 - Curva de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na ausência de catalisador (esquerda) e pontos dessa conversão na presença do complexo C₅ (centro) e C₈ (direita).

Na FIGURA 4.27 três gráficos são apresentados e pode-se observar que há crescimento logarítmico da concentração de produto ao longo de tempo no caso do teste reacional na ausência de catalisador e com o complexo C₅. Este resultado é esperado, uma vez que esse é o comportamento clássico de cinética reacional. No entanto, no caso da reação na presença do complexo C₈ pode-se observar um crescimento exponencial na concentração de produto nas primeiras cinco horas, o que significa que a velocidade de reação está aumentando nesse intervalo. É racional interpretar que há um processo de ativação do complexo C₈ no que se refere a atividade catalítica. É possível interpretar também que a capacidade inibitória do complexo decai com o tempo, uma vez que as conversões são menores em comparação à reação sem catalisador. O mesmo pode ser observado, entretanto, com crescimento menos pronunciado, no caso dos complexos C₃ e C₇ (os gráficos podem ser encontrados na FIGURA 4.28 e nos Apêndices).

Embora apenas um complexo de zircônio tenha sido testado, é possível afirmar que este é aquele que causa o maior efeito inibitório dentre os complexos testados. Para uma comparação direta, o complexo análogo de zinco (mesmo ligante) também causou inibição proeminente, no entanto, menos pronunciada do que o C₃.

Em comparação com estudos autorais anteriores,^{92,93,112} pode-se dizer que os complexos de zinco e zircônio foram os primeiros centros metálicos que exibiram atividade inibitória da reação em estudo. Isso pode estar relacionado ao

fato de tais complexos não possuírem elétrons valência em orbitais d e não apresentarem estados estáveis de oxidação separados por duas unidades. Os anteriormente testados complexos de cobre (II) e manganês (III) com ligantes análogos se mostraram catalisadores e a comparação dos gráficos de concentração de produto (em termos de absorvância em 400 nm) em função do tempo de reação dos complexos com substituinte metóxi no ligante base de Schiff são apresentados na FIGURA 4.28.

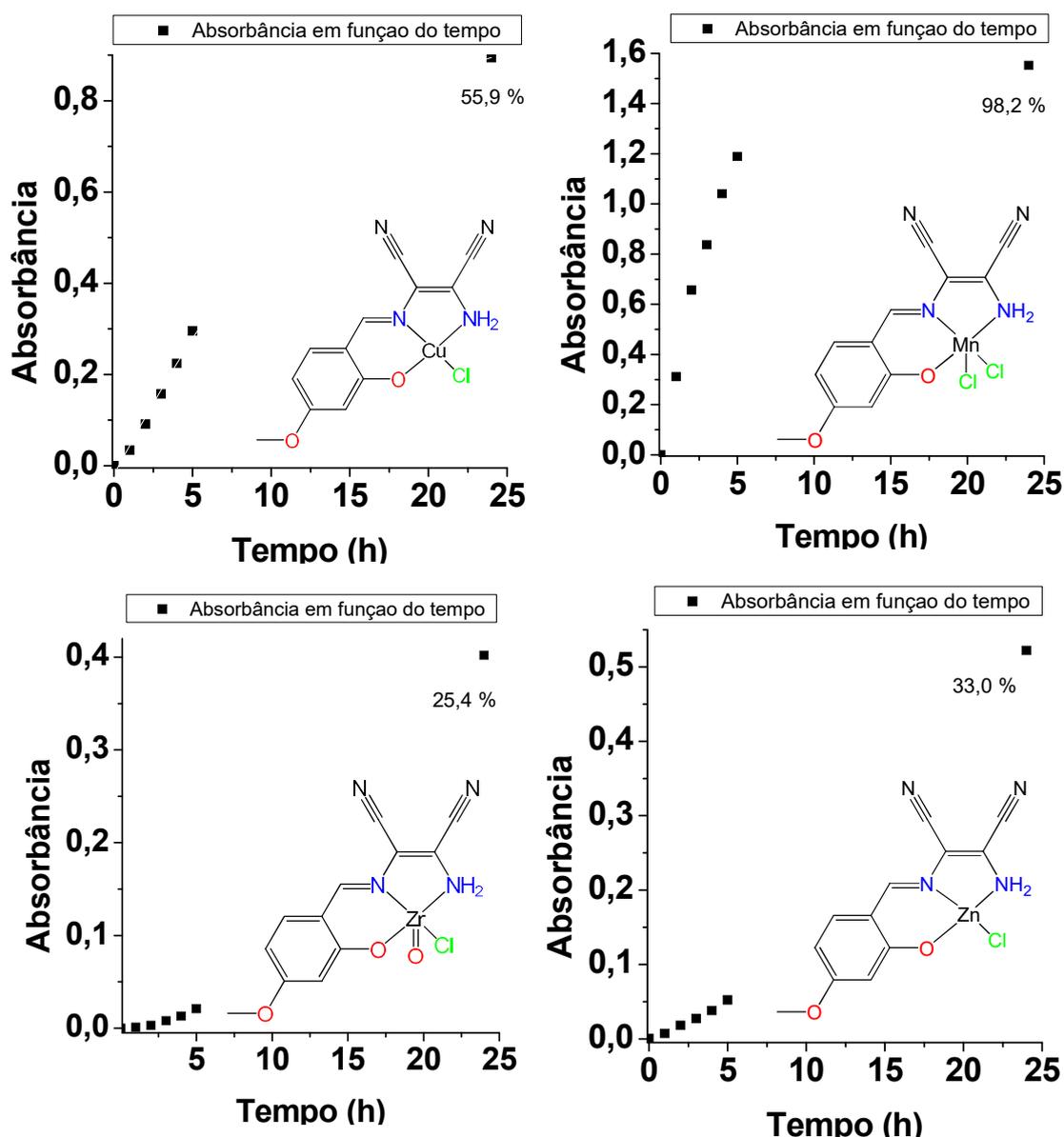


FIGURA 4.28 - Pontos de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorvância em 400nm, na presença do de complexos de cobre (II),⁹³ manganês (III),¹¹² zircônio (IV) e zinco (II) com o ligante L₃. Último ponto de 24 h acompanhado da conversão percentual total.

Como evidenciado pela FIGURA 4.28, a distribuição das concentrações nas cinco primeiras horas evidencia a diferença de comportamento catalítico dos complexos de zinco (II) e zircônio (IV) dos complexos de cobre (II) e manganês (III). Pode-se perceber um crescimento logarítmico da absorvância nos casos dos complexos de Cu (II) e Mn (III), ao passo que os complexos de Zr (IV) e Zn (II) apresentam crescimento exponencial. Além disso, as concentrações de 3,5-DTBQ é sempre maior, em um mesmo tempo reacional, no teste sem catalisador quando comparado com os complexos deste trabalho. O oposto é observado para os complexos de cobre e manganês. Estes aspectos evidenciam o comportamento catalítico no caso dos complexos testados em estudos prévios e um comportamento inibitório dos complexos do presente trabalho.

A atividade inibitória da reação de conversão do 3,5-DTBC a sua respectiva quinona é de interesse em função da susceptibilidade à oxidação que esse substrato apresenta quando em solução líquida, sobretudo em solventes que sejam capazes de solubilizar o dióxigênio. Essa propriedade inibitória pode ser ainda mais interessante no que se refere a catecóis menos estereamente impedidos do que o 3,5-DTBC.

5 - Considerações finais

5.1 - Conclusões

Dos oito complexos propostos, cinco foram obtidos como produtos majoritários e quatro com pureza estimada acima dos 80%. Apenas os últimos quatro foram testados como potenciais modelos bio-miméticos funcionais da enzima *Catecol Oxidase*.

Os testes de solubilidade e de ponto de fusão permitiram caracterização dos complexos, aspecto bastante importante uma vez que são inéditos na literatura, ao menos considerando as estruturais racionalmente sugeridas.

A análise dos espectros vibracionais e eletrônicos demonstrou que o substituinte do anel aromático possui influência marcante nas propriedades espectroscópicas dos compostos. No espectro vibracional pode-se observar diferentes números de onda para transições como $\nu\text{N-H}_2$, $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{C}$ em função dos diferentes substituintes utilizados. O deslocamento de bandas e o surgimento de bandas referentes aos estiramentos $\nu\text{M-O}$, $\nu\text{M-N}$ e $\nu\text{M-Cl}$ após as reações são indícios relevantes da coordenação do ligante aos centros metálicos.

Analogamente, nos espectros eletrônicos de absorção pode-se observar um deslocamento batocrômico das bandas referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ em função do aumento do caráter indutor-eletrônico do substituinte ($\text{H} < \text{OH} < \text{OMe} < \text{N}(\text{Et})_2$). O efeito hipocrômico nas bandas referentes a transições eletrônicas intraligante e o surgimento de transferências de carga são bons indícios da ocorrência de coordenação.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H permitem a detecção de núcleos de hidrogênio que são comparáveis aos espectros de ligantes livres e às estruturas propostas. Esses dados são decisivos para determinação da desprotonação dos ligantes para formação dos complexos, de acordo com o proposto.

Por meio dos testes catalíticos é possível concluir que os complexos possuem, exceto C_5 , propriedades inibitórias na reação de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol por O_2 , em DMSO. Por sua vez, o complexo C_5 apresentou propriedades catalíticas. A mudança do substituinte do anel aromático do ligante causou diminuição da atividade catalítica e conversões diferenciais de cada complexo, indicando que as propriedades eletrônicas dos complexos é modificada em função

do substituinte utilizado. O par de complexos com mesmo substituinte, 4-metóxi, no anel aromático do ligante, mostrou que o efeito inibitório é mais pronunciado para o complexo de zircônio quando comparado ao complexo de zinco.

5.2 - Perspectivas futuras

Realizar testes catalíticos com complexos propostos mas que ainda não foram obtidos e o uso de diferentes catecóis, sobretudo menos impedidos estereamente, estão entre as atividades futuras previstas.

Tem-se a expectativa de se realizar sínteses de complexos com outros metais, como a série do níquel no estado de oxidação 2+, em função de suas conhecidas propriedades catalíticas e pela tendência de formação de complexos com geometria quadrado planar (aumentando-se ao se descer no grupo). Espera-se também sintetizar complexos com nióbio, uma vez que o Brasil é o maior extrator desse metal e agregar valor e tecnologia a ele é de grande interesse para pesquisadores do Brasil e do mundo.

Nesse sentido, espera-se também sintetizar ligantes e complexos que possuem outros substituintes no anel aromático, no sentido de estudar tanto o efeito de diferentes grupos quanto o de diferentes posições de substituição. A troca, nos complexos com bases de Schiff tridentadas, do ligante adicional também se mostra uma modificação a ser estudada. Aliado a isso, a síntese de ligantes tetradentados derivados da DAMN e seus complexos também caracteriza uma área de interesse, em função da dificuldade de obtenção de tais compostos e em função de suas possíveis propriedades eletrônicas ímpares.

O uso de outras diaminas que possuam nitrilas conjugadas desperta interesse e, em especial, a 5,6-diamino-2,3-dicianopirazina deve ser incluída em futuros trabalhos. Além de ser um dímero da diaminomaleonitrila, suas propriedades eletrônicas parecem apresentar similaridades com a DAMN, inclusive no que diz respeito a baixa nucleofilicidade de suas aminas.

6 - Referências bibliográficas

1. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press, 2012.
2. Schiff, H. Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen. *Ann. der Chemie und Pharm.* **1864**, 131 (1), 118–.
3. Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules* **2013**, 18 (10), 12264.
4. Simões, J. F. C. Estudo de Bases de Schiff Para a Complexação E Detecção de Metais Pesados. Coimbra, Universidade de Coimbra, 2011. Dissertação de Mestrado.
5. Cimerman, Z.; Galic, N.; Bosner, B. The Schiff Bases of Salicylaldehyde and Aminopyridines as Highly Sensitive Analytical Reagents. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 343 (1–2), 145.
6. Jarrahpour, A.; Khalili, D.; De Clercq, E.; Salmi, C.; Brunel, J. M. Synthesis, Antibacterial, Antifungal and Antiviral Activity Evaluation of Some New Bis-Schiff Bases of Isatin and Their Derivatives. *Molecules* **2007**, 12 (8), 1720.
7. Pandeya, S. N.; Sriram, D.; Nath, G.; Declercq, E. Synthesis, Antibacterial, Antifungal and Anti-HIV Activities of Schiff and Mannich Bases Derived from Isatin Derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-Yl] Thiosemicarbazide. *Eur. J. Pharm. Sci.* **1999**, 9 (1), 25.
8. Desai, S. B.; Desai, P. B.; Desai, K. R. Synthesis of Some Schiff Bases, Thiazolidinones and Azetidinones Derived from 2,6 Diaminobenzo [1,2-d:4,5-d'] Bisthiazole and Their Anticancer Activities. *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7 (1), 83.
9. Collinson, S. R.; Fenton, D. E. Metal Complexes of Bibracchial Schiff Base Macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 19.
10. Cozzi, P. G. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (7), 410.
11. Raptopoulou, C. P.; Papadopoulos, A. N.; Malamataris, D. A.; Ioannidis, E.; Moisidis, G.; Terzis, A.; Kessissoglou, D. P. Ni(II) and Cu(II) Schiff Base Complexes with an Extended H-Bond Network. *Inorganica Chim. Acta* **1998**, 272 (1–2), 283.
12. Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (18), 7063.
13. Mahind, L. H.; Waghmode, S. A.; Nawale, A.; Mane, V. B.; Dagade, S. P. Evaluation of Antimicrobial Activities of Zirconium (IV) Complex. *J. Pharm. Biol. Sci.* **2013**, 5 (4), 102.
14. Diehl, H.; Hach, C. C.; Bailar, J. C. Bis(N,N' - Disalicylaethylenediamine) -μ - Aquodnicobalt(II). *Inorg. Synth.* **1950**, 3, 196.

15. Akine, S.; Nabeshima, T. Cyclic and Acyclic oligo(N₂O₂) Ligands for Cooperative Multi-Metal Complexation. *Dalt. Trans.* **2009**, 9226 (47), 10395.
16. Anselmo, D. Lewis Acidic Zn(II) Schiff Base Complexes in Homogeneous Catalysis, Tarragona, Institut Català d'Investigació Química - Universitat Rovira I Virgili, 2013. Doctoral Thesis.
17. Ueno, K.; Martell, A. Infrared Studies on Synthetic Oxygen Carriers. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60 (10), 1270.
18. Ueno, K.; Martell, A. E. Infrared Study of Metal Chelates of Bisacetylaceton-Ethylenediimine and Related Compounds. *J. Phys. Chem.* **1955**, 59 (10), 998.
19. Bucalon, D. H. Complexos Mono- E Bimetálicos de cobre(II) E de cobalto(III) Com Bases de Schiff Tridentadas E Tetradentadas: Sínteses, Caracterizações E Estudos Em Reações Catalíticas, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2014. Dissertação de Mestrado.
20. Canali, L.; Sherrington, D. C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28 (2), 85.
21. Holm, R. H.; Everett, G. W.; Chakravorty, A. Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines. In *Prog. in Inorg. Chem.*; 1966; Vol. 7, 83.
22. Combes, M. A. Sur L'action Des Diamines Sur Les Diacétones. *Comptes Rendus L'Academie Sci. Fr.* **1889**, 108, 1252.
23. Baleizão, C.; Garcia, H. Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogenous Catalysts. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (9), 3987.
24. Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Salen Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (7), 2801.
25. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31 (50), 7345–.
26. Zhang, W.; Jacobsen, E. N. Asymmetric Olefin Epoxidation with Sodium Hypochlorite Catalyzed by Easily Prepared Chiral manganese(III) Salen Complexes. *J. Org. Chem.* **1991**, 56 (7), 2296.
27. Jacobsen, E. N.; Deng, L.; Furukawa, Y.; Martínez, L. E. Enantioselective Catalytic Epoxidation of Cinnamate Esters. *Tetrahedron* **1994**, 50 (15), 4323.
28. Katsuki, T. Unique Asymmetric Catalysis of Cis-B Metal Complexes of Salen and Its Related Schiff-Base Ligands. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (7), 437.
29. Linker, T. The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, 36 (19), 2060.
30. Katsuki, T. Some Recent Advances in Metallosalen Chemistry. *Synlett* **2003**, No. 3, 0281.

31. Silva, R. S. M. Complexos Mono, Bi E Trinucleares de Metais de Transição Com Bases de Schiff Tridentadas Tipo ONN E Tetadentadas Do Tipo ONNO: Síntese, Caracterização E Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecois, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2015. Tese de Doutorado.
32. Duan, R.; Gao, B.; Li, X.; Pang, X.; Wang, X.; Shao, H.; Chen, X. Zinc Complexes Bearing Tridentate O,N,O-Type Half-Salen Ligands for Ring-Opening Polymerization of Lactide. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *71*, 1.
33. Mandal, D.; Chakraborty, D.; Ramkumar, V.; Chand, D. K. Group 4 Alkoxide Complexes Containing [NNO]-Type Scaffold: Synthesis, Structural Characterization and Polymerization Studies. *RSC Adv*. **2016**, *6* (26), 21706.
34. Liu, P.; Feng, X. J.; He, R. Salen and Half-Salen palladium(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity toward Suzuki-Miyaura Reaction. *Tetrahedron* **2010**, *66* (3), 631.
35. Webb, R. L.; Frank, S.; Schneider, W. C. The Structure of HCN Tetramer. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (13), 3491.
36. Penfold, B. R.; Lipscomb, W. The Molecular and Crystal Structure of Hydrogen Cyanide Tetramer (Diaminomaleonitrile). *Acta Crystallogr.* **1961**, *14* (6), 589.
37. Robertson, P. S.; Vaughan, J. Derivatives of the Hydrogen Cyanide Tetramer: Structure and Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (11), 2691.
38. Iwamoto, T.; Suzuki, H. Synthesis of the Copper(II) Complex of Bis(salicylideneamino)maleonitrile: [(2,3-Dicyano-Cis-2-Butene-2,3-Diiminomethyl)di-O-phenolato]Copper(II). *Chem. Lett.* **1976**, *5* (4), 343.
39. Takahashi, M.; Iwamoto, T. Synthesis of the Metal Complexes of the Schiff Base Derived From 2, 3-Diamino-Cis- 2-Butenedinitrile and Salicylaldehyde. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (2), 253.
40. MacLachlan, M. J.; Park, M. K.; Thompson, L. K. Coordination Compounds of Schiff-Base Ligands Derived from Diaminomaleonitrile (DMN): Mononuclear, Dinuclear, and Macrocyclic Derivatives. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (19), 5492.
41. Ohtsuka, Y. Chemistry of Diaminomaleonitrile. I. Selective Preparations of Monoformyldiaminomaleonitrile and Imidazoles by Reaction with Formic Acid. *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (4), 713.
42. Ohtsuka, Y. Chemistry of Diaminomaleonitrile. II. Preparation of the Open-Chain Adduct with Ketone in Phosphorus Pentoxide-Ethanol System. *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (4), 629.
43. Ohtsuka, Y. Chemistry of Diaminomaleonitrile. 3. Reaction with Isocyanate: A Novel Pyrimidine Synthesis. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (16), 3231.
44. Ohtsuka, Y. Chemistry of Diaminomaleonitrile. 4. Nitrile Hydration of the Schiff Bases. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (5), 827.

45. Ohtsuka, Y.; Tohma, E.; Kojima, S.; Tomita, N. Chemistry of Diaminomaleonitrile. 5. Dihydropyrazine Synthesis. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (26), 4871.
46. Al-Azmi, A.; Elassar, A. Z. A.; Booth, B. L. The Chemistry of Diaminomaleonitrile and Its Utility in Heterocyclic Synthesis. *Tetrahedron* **2003**, *59* (16), 2749.
47. Al-Azmi, A. Recent Developments in the Chemistry of Diaminomaleonitrile. *Curr. Org. Synth.* **2015**, *12* (2), 110.
48. Khanmohammadi, H.; Abdollahi, A. New Diaminomaleonitrile-Based Azo-Azomethine Dyes; Synthesis, Characterization and Spectral Properties. *Dye. Pigment.* **2012**, *94* (1), 163.
49. Susdorf, T.; Bansal, A. K.; Penzkofer, A.; Guo, S.-L.; Shi, J.-M. Absorption and Emission Spectroscopic Characterization of Some Azo Dyes and a Diamino-Maleonitrile Dye. *Chem. Phys.* **2007**, *333* (1), 49.
50. Shirai, K.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K. New Syntheses and Solid State Fluorescence of Azomethine Dyes Derived from Diaminomaleonitrile and 2,5-Diamino-3,6-Dicyanopyrazine. *Dye. Pigment.* **2000**, *47* (1–2), 107.
51. Zhang, W.; Jin, X.; Yu, X.; Zhou, J.; Tang, G.; Peng, D.; Hu, J.; Zhong, C. Novel Dye Sensitizers of Main Chain Polymeric Metal Complexes Based on Complexes of Diaminomaleonitrile with Cd(II), Ni(II): Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Performance for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 26.
52. Costes, J. P.; Franc, J.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G. Synthesis, Crystal Structures, and Nonlinear Optical (NLO) Properties of New Schiff-Base Nickel (II) Complexes. Toward a New Type of Molecular Switch? *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (6), 1973.
53. Lacroix, P. G. Second-Order Optical Nonlinearities in Coordination Chemistry: The Case of Bis(salicylaldiminato)metal Schiff Base Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (2), 339.
54. Ghosh, T.; Maiya, B. G.; Wong, M. W. Fluoride Ion Receptors Based on Dipyrrolyl Derivatives Bearing Electron-Withdrawing Groups: Synthesis, Optical and Electrochemical Sensing, and Computational Studies. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (51), 11249.
55. Kumar, V.; Kumar, A.; Diwan, U.; Shweta; Ramesh; Srivastava, S. K.; Upadhyay, K. K. Salicylideneimines as Efficient Dual Channel Emissive Probes for Al³⁺: Harnessing ESIPT and ICT Processes. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *207* (PartA), 650.
56. Wu, S. P.; Wang, T. H.; Liu, S. R. A Highly Selective Turn-on Fluorescent Chemosensor for copper(II) Ion. *Tetrahedron* **2010**, *66* (51), 9655.
57. Dahlby, M. R.; Purchel, A. A.; Solntsev, P. V.; Rohde, G. T.; Zatsikha, Y. V.; Nemykin, V. N. Synthesis, Characterization, Redox, and Hg²⁺ Optical Ion Sensing Properties of Ferrocenyl-Containing Maleo- and Fumaronitrile Derivatives. *Can. J. Chem.* **2014**, *92* (8), 739.

58. Borisov, S. M.; Saf, R.; Fischer, R.; Klimant, I. Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet–Triplet Annihilation-Based Upconversion. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (3), 1206.
59. Lacroix, P. G.; Di Bella, S.; Ledoux, I. Synthesis and Second-Order Nonlinear Optical Properties of New Copper(II), Nickel(II), and Zinc(II) Schiff-Base Complexes. Toward a Role of Inorganic Chromophores for Second Harmonic Generation. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (2), 541.
60. Guha, A.; Adhikary, J.; Kumar Mondal, T.; Das, D. Zinc and Cadmium Complexes of a Schiff Base Ligand Derived from Diaminomaleonitrile and Salicylaldehyde: Syntheses, Characterization, Photoluminescence Properties and DFT Study. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2011**, *50* (9–10), 1463.
61. Lee, J. D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, 5^a ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
62. Mishra, P. K.; Chakravorty, V.; Dash, K. C. Schiff Base Complexes of Zirconium (IV) Derived from Zr (Acac) 4. *Transit. Met. Chem.* **1991**, *75*, 73.
63. Jafarpour, M.; Rezaeifard, A.; Haddad, R.; Gazkar, S. A Reusable zirconium(IV) Schiff Base Complex Catalyzes Highly Efficient Synthesis of Quinoxalines under Mild Conditions. *Transit. Met. Chem.* **2013**, *38* (1), 31.
64. Fay, R. C. 2 Zirconium and Hafnium. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *80* (C), 131.
65. Gaber, M.; Ayad, M. M.; Ayad, M. I. Synthesis, Thermal and Electrical Studies on Zirconyl Complexes with Schiff Bases Derived from 2-hydroxy-1-Naphthaldehyde and Some Aromatic Diamines. *Thermochim. Acta* **1991**, *176*, 21.
66. Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.
67. Lipscomb, W. N.; Sträter, N. Recent Advances in Zinc Enzymology. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2375–j.
68. Anzellotti, A. I.; Farrell, N. P. Zinc Metalloproteins as Medicinal Targets. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (8), 1629.
69. Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, 1994.
70. Shen, C.; Chen, L.; Tang, J.; Xu, M. Asymmetric Alkynylation of Aldehydes Catalyzed by Bifunctional Zinc(salen) Complex. *Chinese J. Chem.* **2009**, *27* (2), 413.
71. Cozzi, P. G. Enantioselective Alkynylation of Ketones Catalyzed by Zn(Salen) Complexes. *Angew. Chemie* **2003**, *115* (25), 3001.
72. Pathak, K.; Bhatt, A. P.; Abdi, S. H. R.; Kureshy, R. I.; Khan, N.-U. H.; Ahmad, I.; Jasra, R. V. Enantioselective Phenylacetylene Addition to Aldehydes and Ketones Catalyzed by Recyclable Polymeric Zn(salen) Complex. *Chirality* **2007**, *19* (1), 82.

73. Darensbourg, D. J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2388.
74. Shen, Y. M.; Duan, W. L.; Shi, M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (4), 1559.
75. Haak, R. M.; Decortes, A.; Escudero-Adán, E. C.; Belmonte, M. M.; Martin, E.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. Shape-Persistent Octanuclear Zinc Salen Clusters: Synthesis, Characterization, and Catalysis. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 7934.
76. Paul, M. K.; Singh, Y. D.; Singh, N. B.; Sarkar, U. Emissive Bis-Salicylaldiminato Schiff Base Ligands and Their zinc(II) Complexes: Synthesis, Photophysical Properties, Mesomorphism and DFT Studies. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1081*, 316.
77. Liuzzo, V.; Oberhauser, W.; Pucci, A. Synthesis of New Red Photoluminescent Zn(II)-Salicylaldiminato Complex. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13* (5), 686.
78. Milligan, P. W.; Haggblom, M. M. Biodegradation of Resorcinol and Catechol by Denitrifying Enrichment Cultures. *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17* (8), 1456.
79. *The Merck Index*, 9th ed.; Windholz, M., Budavari, S., Stroumstos, L. Y., Fertig, M. N., Eds.; Merck & Co., Inc.: Rahway, New Jersey, 1976.
80. Schweigert, N.; Zehnder, A. J. B.; Eggen, R. I. L. Chemical Properties of Catechols and Their Molecular Modes of Toxic Action in Cells, from Microorganisms to Mammals. *Environ. Microbiol.* **2001**, *3* (2), 81.
81. van der Meer, J. R.; de Vos, W. M.; Harayama, S.; Zehnder, a J. Molecular Mechanisms of Genetic Adaptation to Xenobiotic Compounds. *Microbiol Rev* **1992**, *56* (4), 677.
82. Koval, I. A.; Gamez, P.; Belle, C.; Reedijk, J. Synthetic Models of the Active Site of Catechol Oxidase : Mechanistic Studies. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (9), 814.
83. Eicken, C.; Krebs, B.; Sacchettini, J. C. Catechol Oxidase - Structure and Activity. *Current Opinion in Structural Biology.* 1999, pp 677.
84. Hakulinen, N.; Gasparetti, C.; Kaljunen, H.; Kruus, K.; Rouvinen, J. The Crystal Structure of an Extracellular Catechol Oxidase from the Ascomycete Fungus *Aspergillus Oryzae*. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, *18* (8), 917.
85. 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.* **2002**, *35* (3), 183.
86. Selmeczi, K.; Réglie, M.; Giorgi, M.; Speier, G. Catechol Oxidase Activity of Dicopper Complexes with N-Donor Ligands. In *Coordination Chemistry Reviews*; 2003; Vol. 245, 191.

87. Klabunde, T.; Eicken, C.; Sacchettini, J. C.; Krebs, B. Crystal Structure of a Plant Catechol Oxidase Containing a Dicopper Center. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5* (12), 1084.
88. Caglar, S.; Adigüzel, E.; Caglar, B.; Saykal, T.; Sahin, E.; Büyükgüngör, O. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic, Thermal, Catechol Oxidase and Catalase-like Studies: New copper(II) Complexes of 2-Benzoylbenzoate and 2-Pyridilpropanol Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *397*, 101.
89. Kovala-Demertzi, D.; Hadjikakou, S. K.; A. Demertzis, M.; Deligiannakis, Y. Metal Ion-Drug Interactions. Preparation and Properties of Manganese (II), Cobalt (II) and Nickel (II) Complexes of Diclofenac with Potentially Interesting Anti-Inflammatory Activity: Behavior in the Oxidation of 3,5-Di- Tert-Butyl-O-Catechol. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69* (4), 223.
90. Piera, J.; Bäckvall, J.-E. Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer--a Biomimetic Approach. *Angew. Chemie* **2008**, *47* (19), 3506.
91. Skibida, I. P.; Sakharov, A. M. Molecular Oxygen as Environmental Acceptable, Selective and the Most Strong Oxidant in Liquid-Phase Oxidation. *Catal. Today* **1996**, *27* (1-2), 187.
92. Brink, G.-J. ten; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. Green , Catalytic Oxidation of Alcohols in Water. *Science (80-)*. **2000**, *287* (March), 1636.
93. Barton, D. H. R.; Martell, A. E.; Sawyer, D. T. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*; Plenum Press: New York, 1993.
94. Berkessel, A. Biomimetic Oxidation of Organic Substrates with Hydrogen Peroxide. *TCI* **2001**, *109*, 3.
95. Mello, L. S. Complexos de Cobre (II) Com Bases de Schiff Tridentadas Tipo ONN Derivadas Da Diaminomaleonitrila : Síntese , Caracterização E Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecóis., São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2014. Relatório de Iniciação Científica CNPQ, Processo: 128079/2013-4.
96. Mello, L. S. Complexos de Cobre (II) Com Bases de Schiff Tridentadas, Tipo ONN E Tetrudentadas Simétricas E Assimétricas, Tipo ONNO: Síntese E Caracterização E Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecóis., São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2013. Relatório de Iniciação Científica CNPQ, Processo: 128079/2012-3.
97. Mello, L. S. Complexos de Manganês (III) Com Bases de Schiff Tridentadas Tipo ONN Derivadas Da Diaminomaleonitrila : Síntese , Caracterização E Estudos Como Catalisadores Na Oxidação de Catecóis., São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso.
98. Ghose, B. N.; Bako, R. A. Schiff Base Complexes of Zirconium: Reaction of Zirconyl Chloride with Dibasic Tetrudentate Schiff Bases. *Acta Chim. Hungarica* **1987**, *124* (3), 459.

99. Felicio, R. C.; da Silva, G. A.; Ceridorio, L. F.; Dockal, E. R. Tetradentate Schiff Base Copper(II) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **1999**, *29* (2), 171.
100. Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O. Ring-Opening Polymerization of Lactides Catalyzed by Natural Amino-Acid Based Zinc Catalysts. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (5), 2360.
101. IUPAC. *Halides, Oxyhalides and Salts of Halogen Complexes of Titanium, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niobium, and Tantalum*; Lorimer, J. W., Salomon, M., Young, C. L., Eds.; Oxford, 1989.
102. Muha, G. M.; Vaughan, P. A. Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (1960), 194.
103. Clearfield, A.; Vaughan, P. A. The Crystal Structure of Zirconyl Chloride Octahydrate and Zirconyl Bromide Octahydrate. *Acta Crystallogr.* **1956**, *9* (7), 555.
104. Housecroft, C.; Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: Harlow, 2005.
105. Miyake, C.; Hirose, M.; Yoshimura, T.; Masayoshi, I.; Imoto, S.; Sano, M. "The Third Phase" of Extraction Processes in Fuel Reprocessing, (I). *J. Nucl. Sci. Technol.* **1990**, *27* (2), 157.
106. Pessoa, R. C.; Cerqueira, M.; Nasar, R. S.; Yoshida, I. V. P. Synthesis of Stabilized Zirconia without Dopants. *Cerâmica* **2008**, *54*, 253.
107. Velho, R. G. Medidas de Condutividade Na Caracterização de Complexos Inorgânicos : Um Levantamento Bibliográfico, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2006. Dissertação de Mestrado.
108. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2009.
109. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2005.
110. Babaheydari, A. K.; Salavati-Niasari, M.; Khansari, A. Solvent-Less Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures from Zn(salen) as Precursor and Their Optical Properties. *Particuology* **2012**, *10* (6), 759.
111. Uttamchandani, J.; Kapoor, R. N. Titanium(IV) and zirconium(IV) Derivatives of Tetradentate Schiff Bases. *Transit. Met. Chem.* **1978**, *3* (1), 79.
112. Jeslin Kanaga Inba, P.; Annaraj, B.; Thalamuthu, S.; Neelakantan, M. A. Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes of Salan-Type Ligand Containing Ester Groups: Synthesis, Characterization, Electrochemical Properties, and In Vitro Biological Activities. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2013**, *2013*, 1.
113. Percy, G. C.; Thornton, D. A. Infrared Spectra of N-Aryl Salicylaldimine Complexes Substituted in Both Aryl Rings. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *35*, 2319.

114. Rivera, A.; Ríos-Motta, J. R.-M.; León, F. Revisiting the Reaction Between Diaminomaleonitrile and Aromatic Aldehydes: A Green Chemistry Approach. *Molecules* **2006**, *11* (11), 858.
115. Zamian, J. R.; Dockal, E. R. Tetradentate Schiff Base Oxovanadium (IV) Complexes. *Transit. Met. Chem.* **1996**, *376* (4), 370.

Apêndices

A. Espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho

(a) C₁

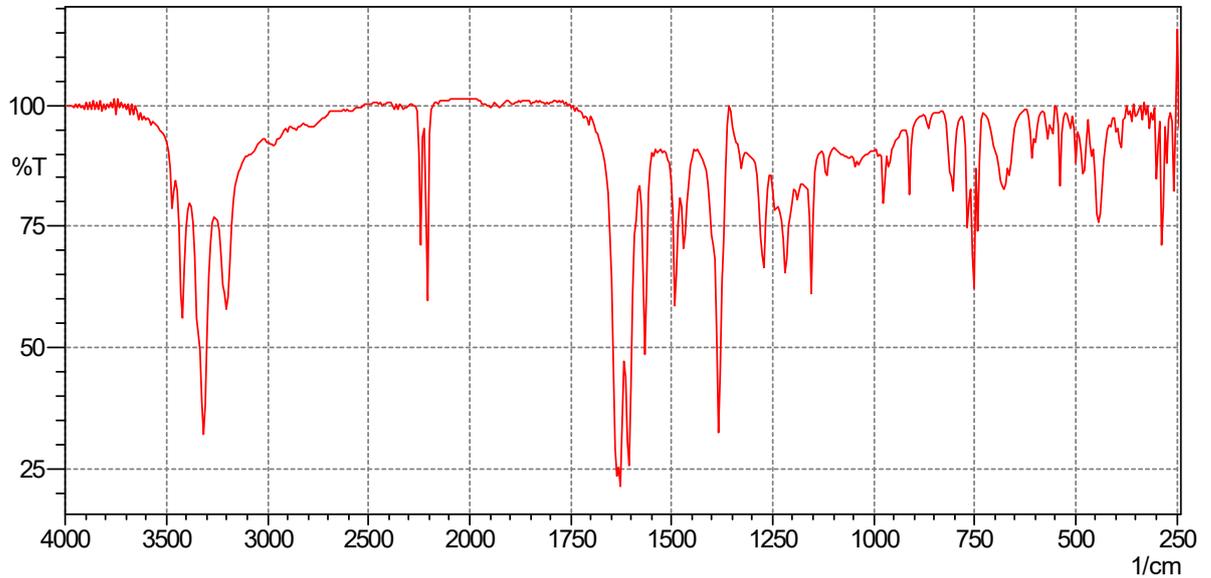


FIGURA APÊNDICE 1 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₁, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

(b) C₂

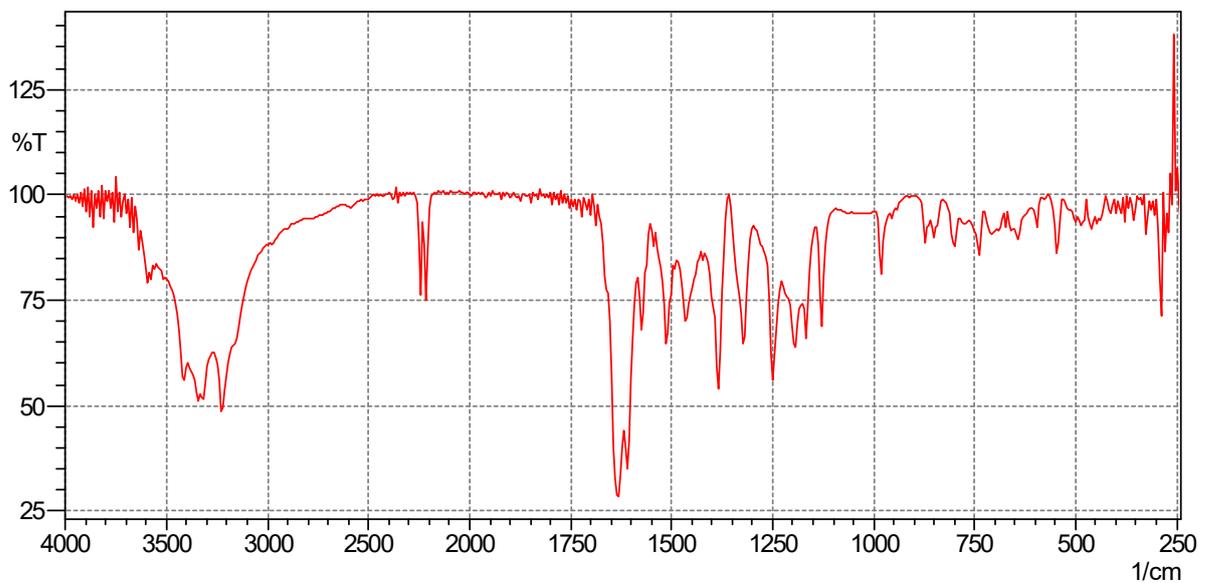


FIGURA APÊNDICE 2 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₂, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

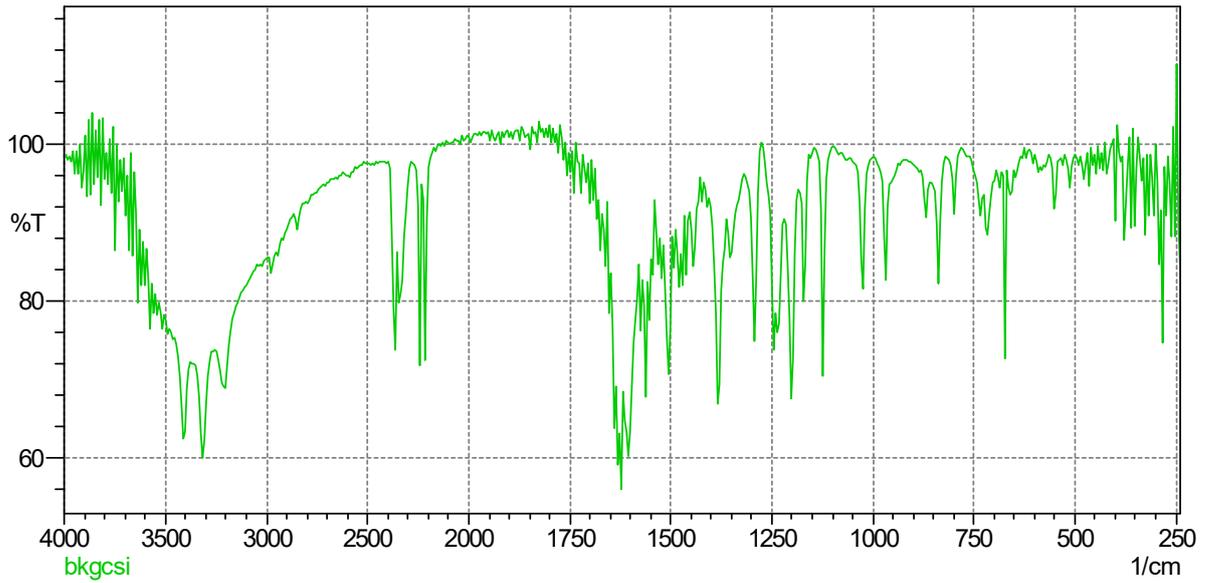
(c) C₃

FIGURA APÊNDICE 3 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₃, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

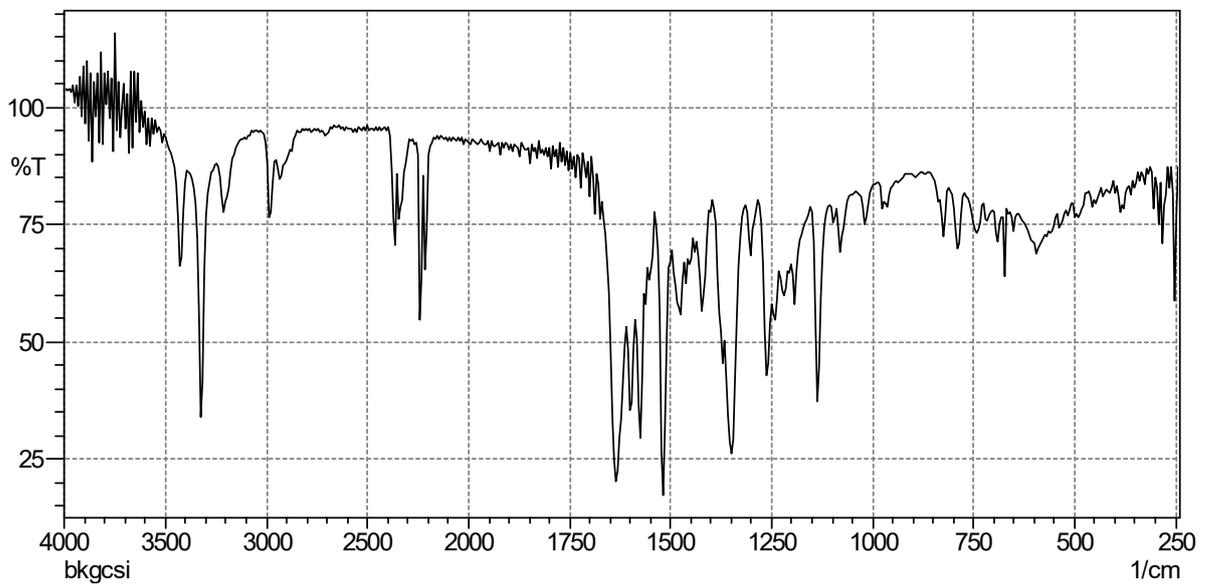
(d) C₄

FIGURA APÊNDICE 4 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₄, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

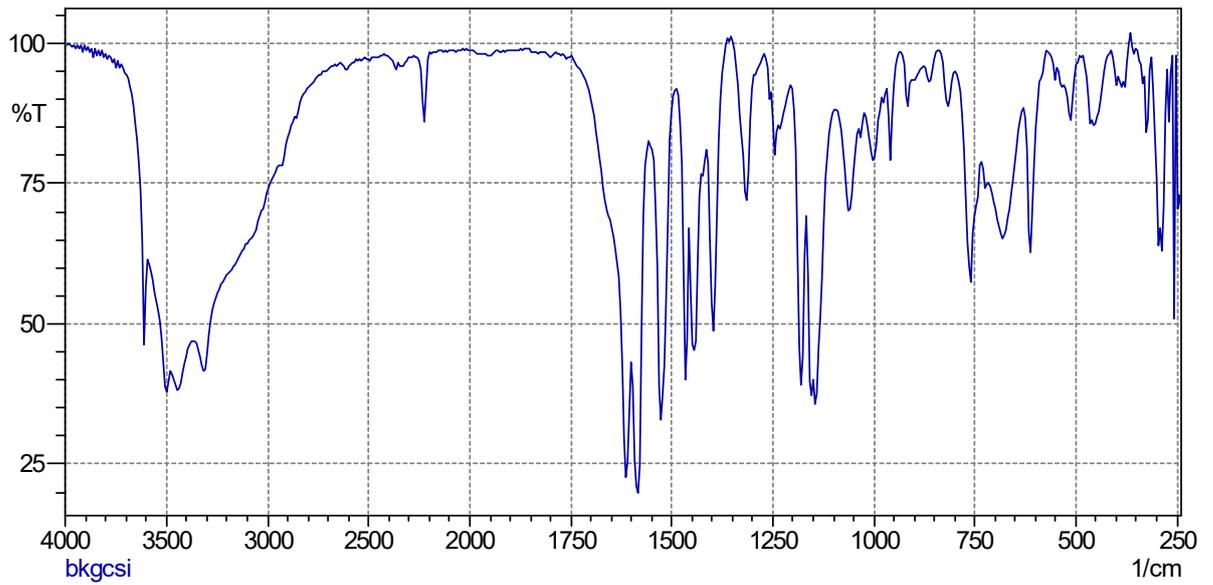
(e) C₅

FIGURA APÊNDICE 5 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₅, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

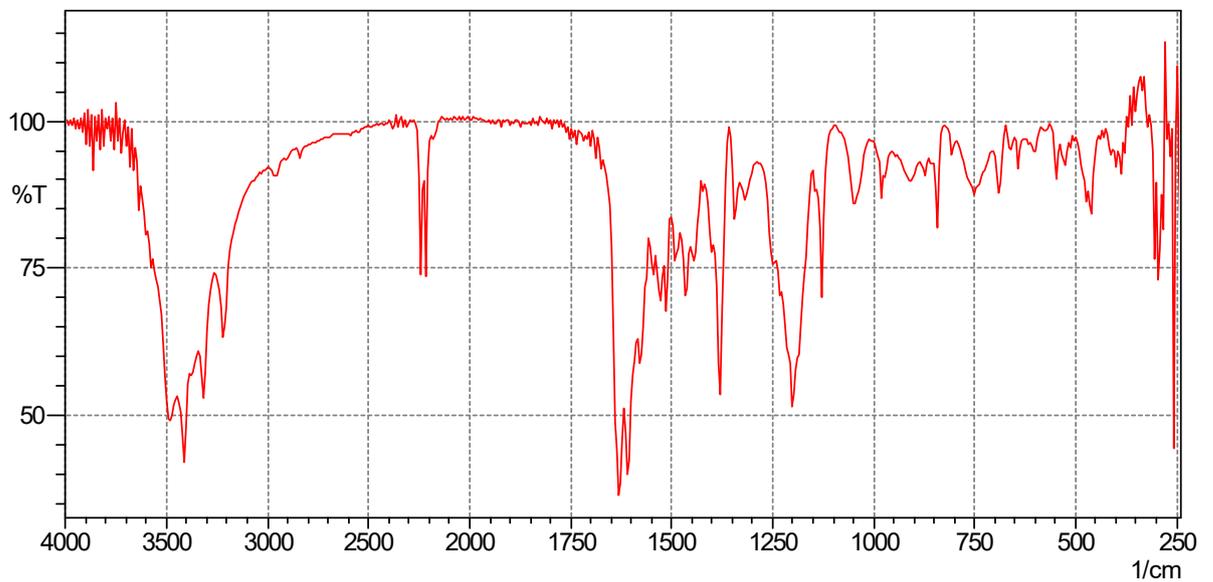
(f) C₆

FIGURA APÊNDICE 6 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₆, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹.

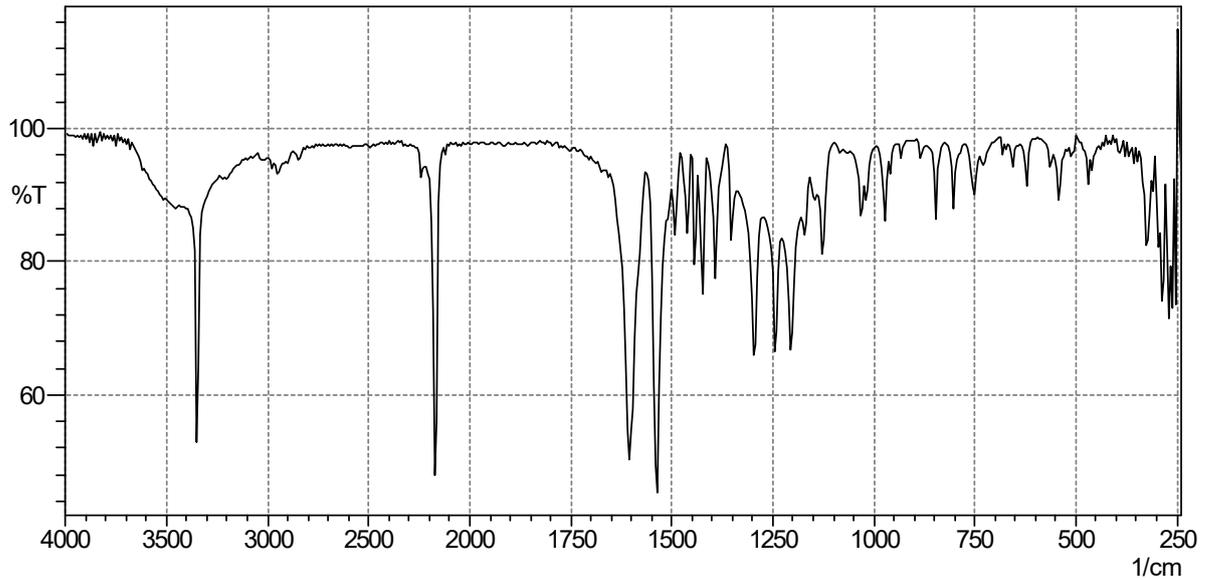
(g) C₇

FIGURA APÊNDICE 7 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₇, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹ .

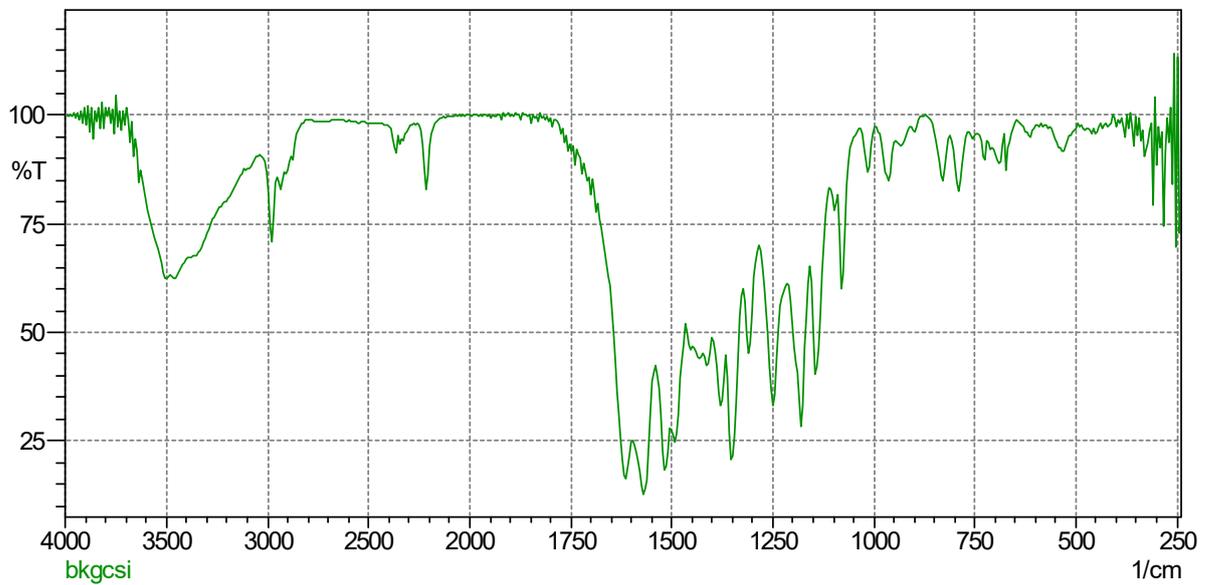
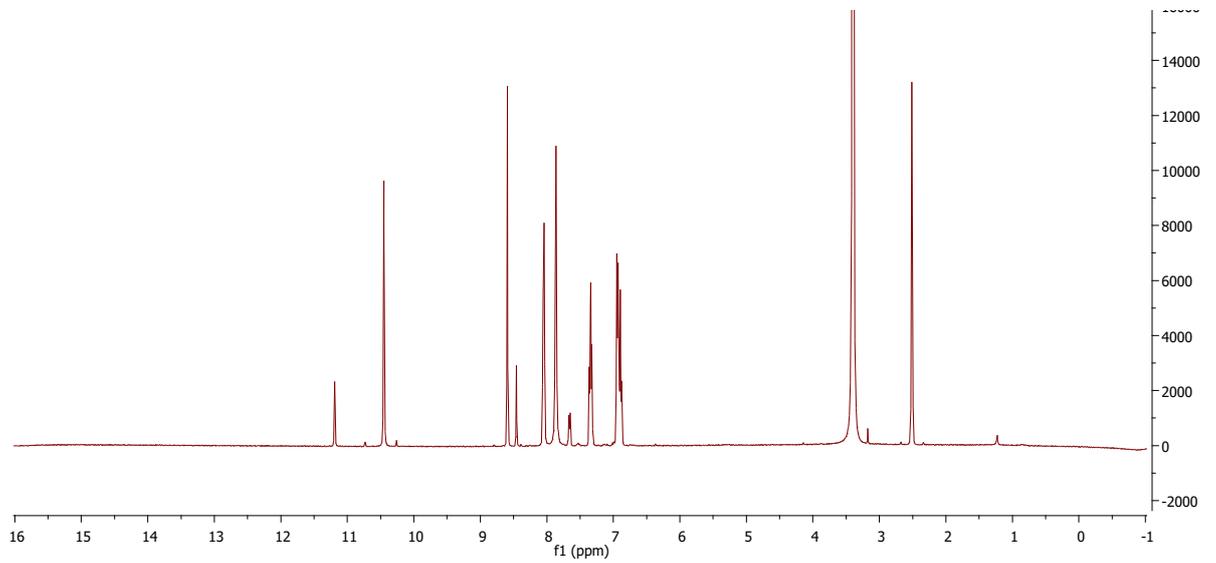
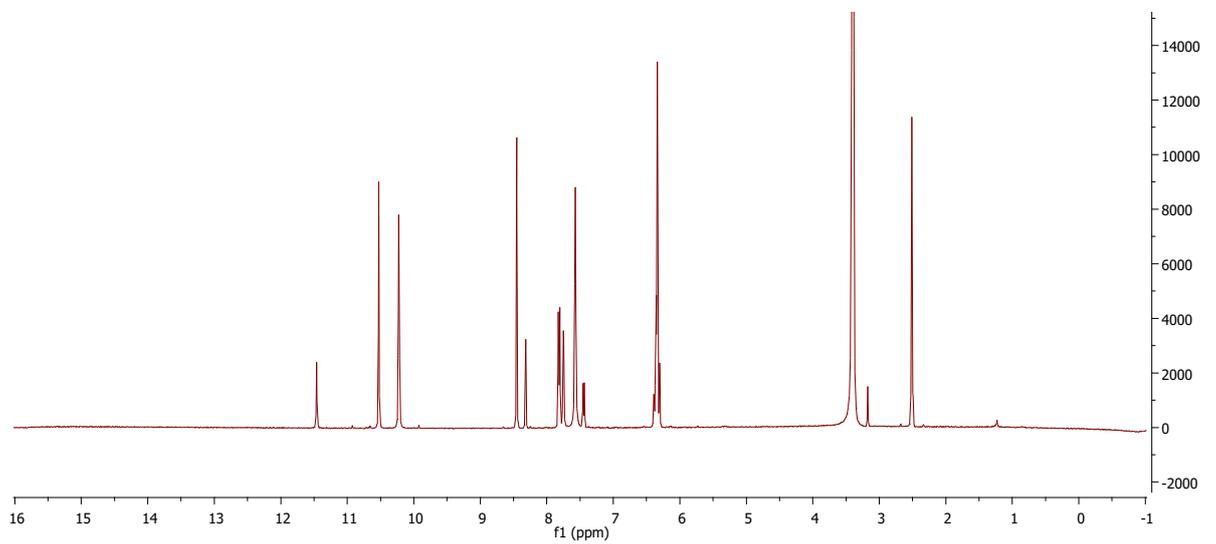
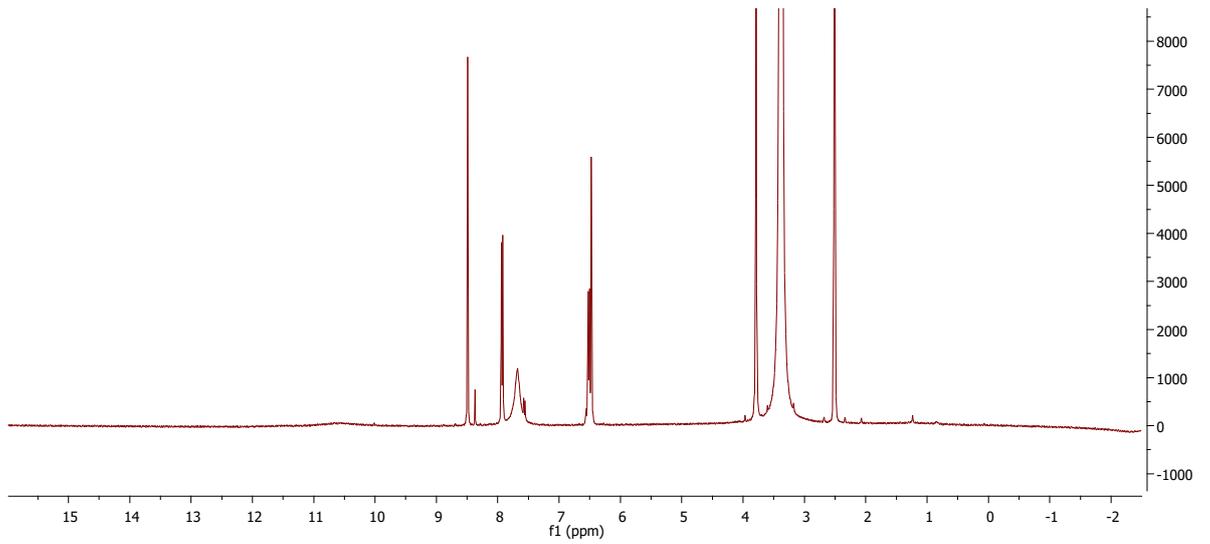
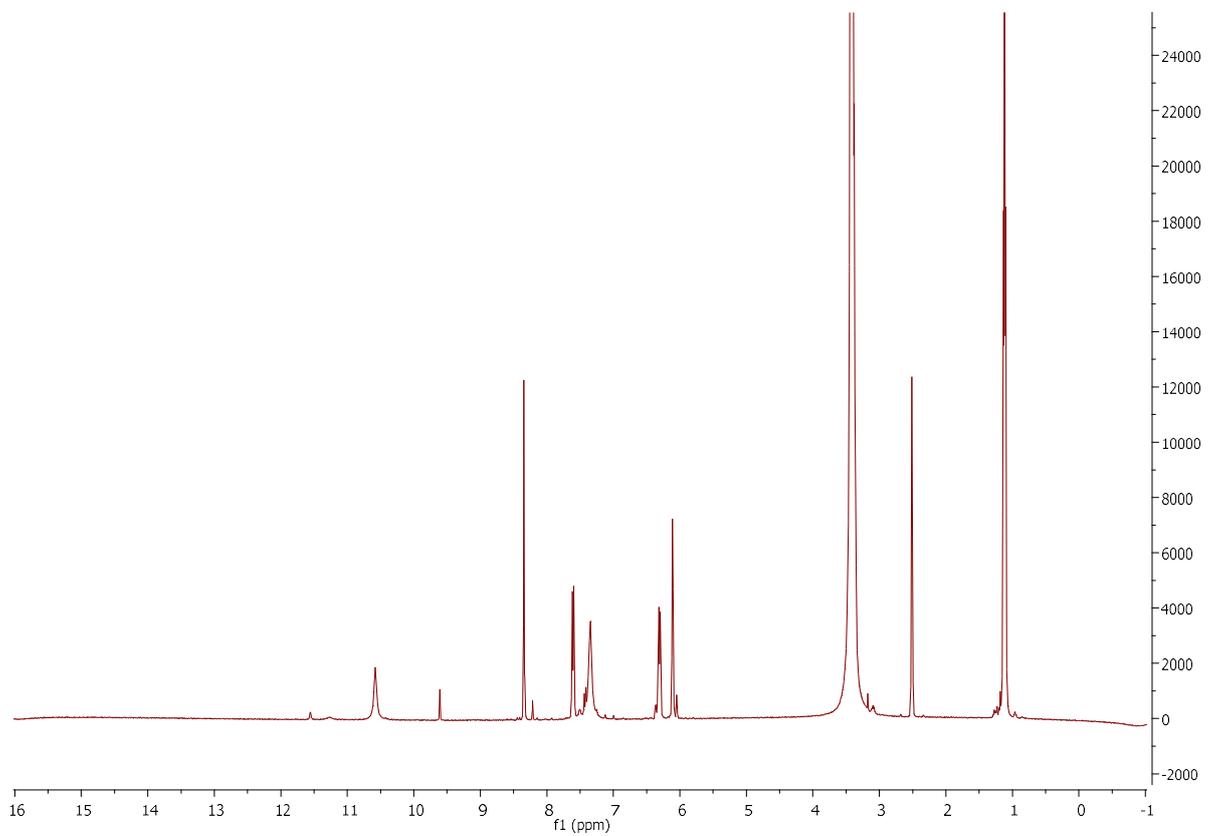
(h) C₈

FIGURA APÊNDICE 8 - Espectro de Infravermelho do Complexo C₈, em solução de CsI, na região de 4000 a 240 cm⁻¹ .

B. Espectros de RMN

(a) C₁FIGURA APÊNDICE 9 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₁ em DMSO-d⁶.(b) C₂FIGURA APÊNDICE 10 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₂ em DMSO-d⁶.

(c) C₃FIGURA APÊNDICE 11 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₃ em DMSO-d⁶.(d) C₄FIGURA APÊNDICE 12 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₄ em DMSO-d⁶.

(e) C₅

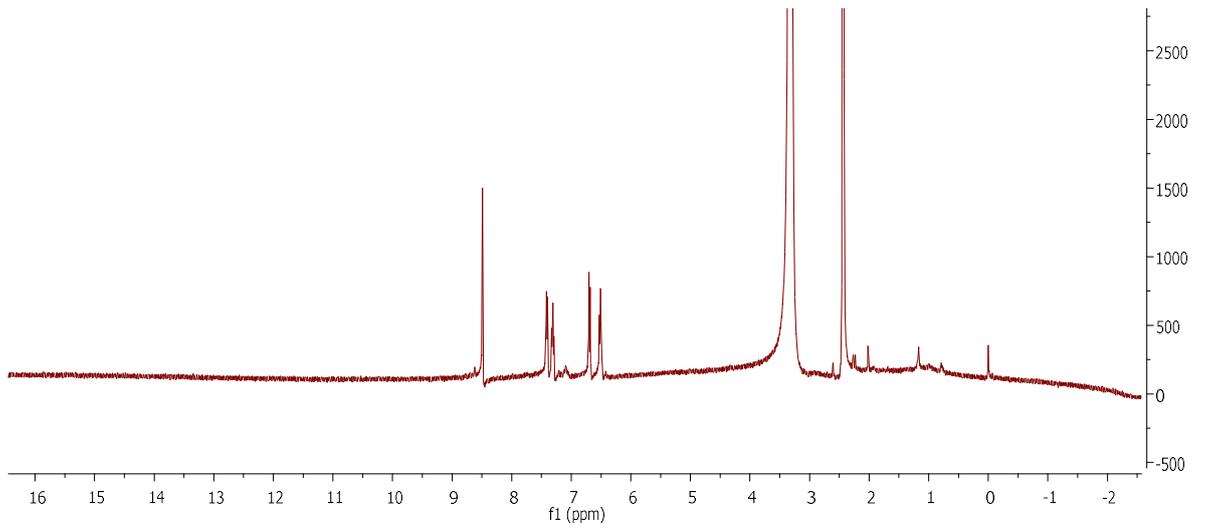


FIGURA APÊNDICE 13 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₅ em DMSO-d⁶.

(f) C₆

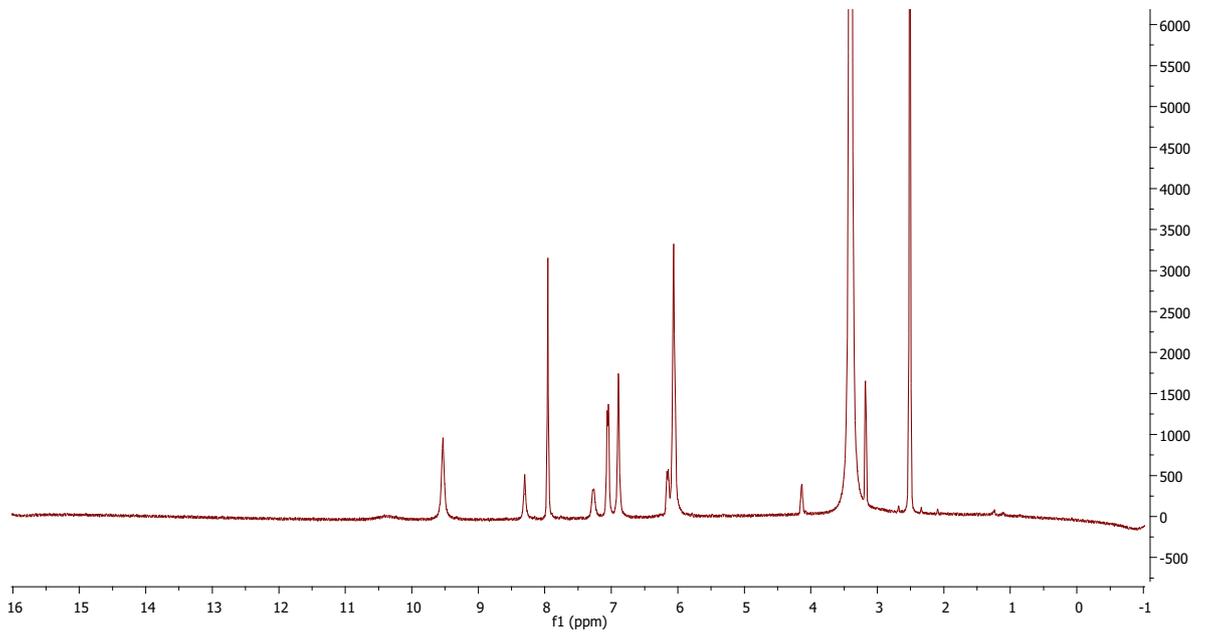


FIGURA APÊNDICE 14 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₆ em DMSO-d⁶.

(g) C₇

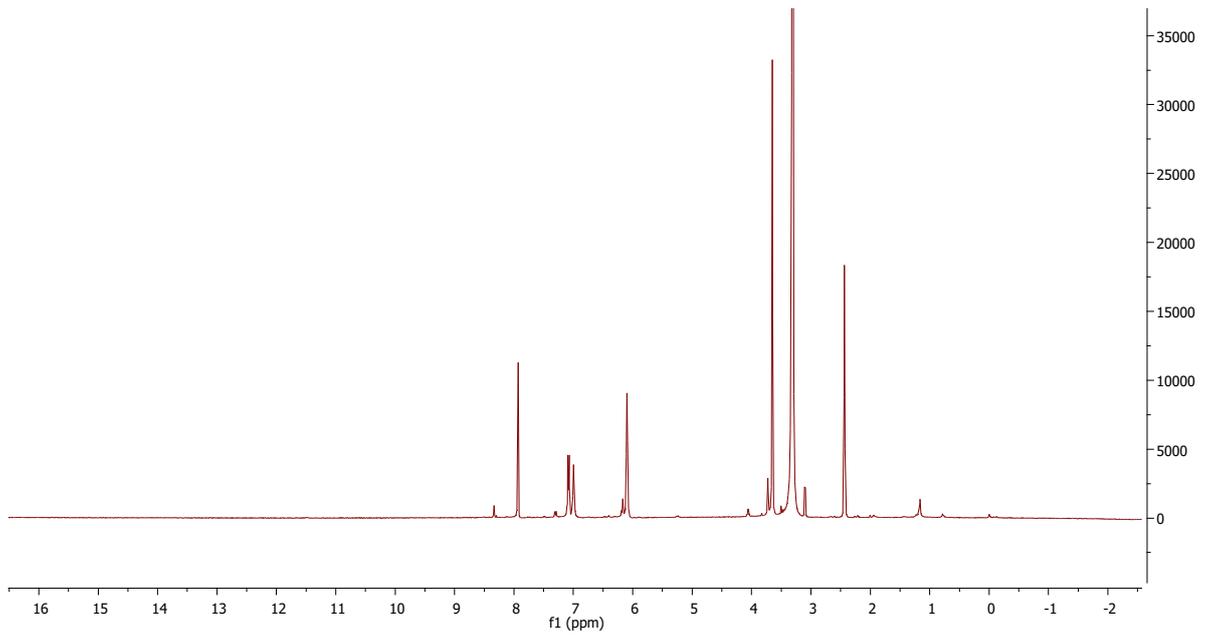


FIGURA APÊNDICE 15 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₇ em DMSO-d⁶.

(h) C₈

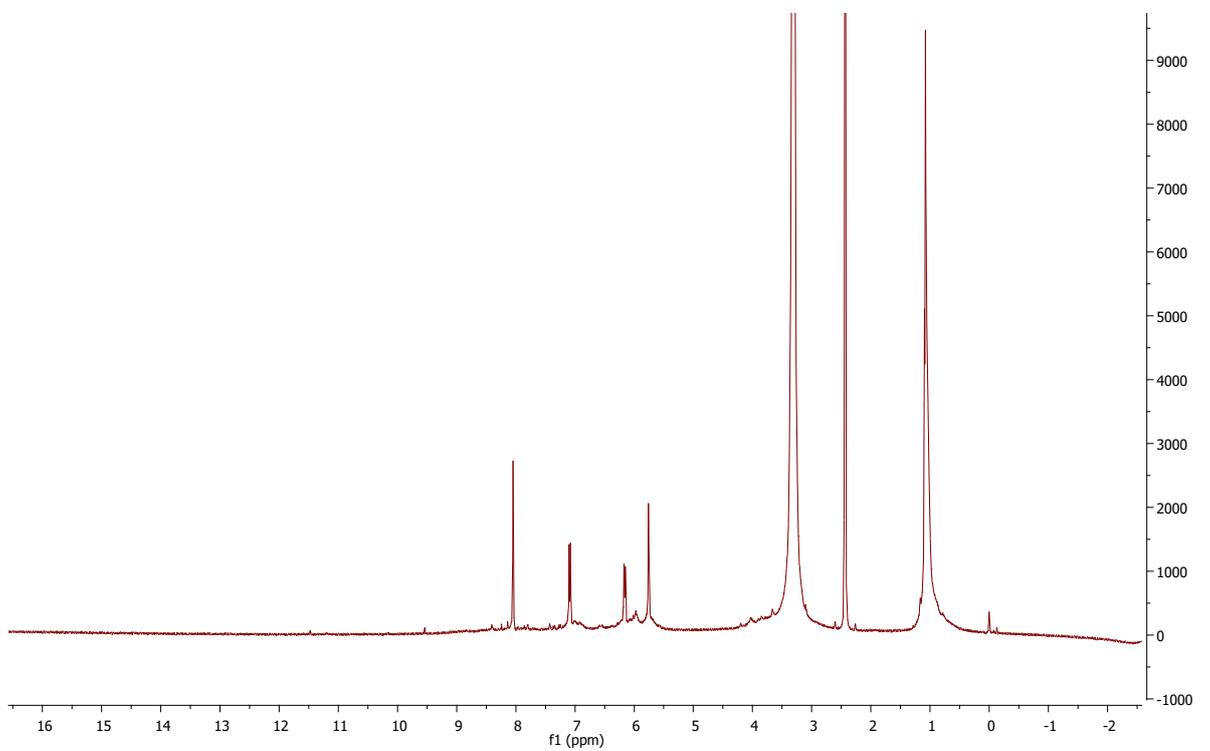


FIGURA APÊNDICE 16 - Espectro de RMN ¹H do complexo C₈ em DMSO-d⁶.

C. Comparação de Espectros de eletrônicos

(a) C₁

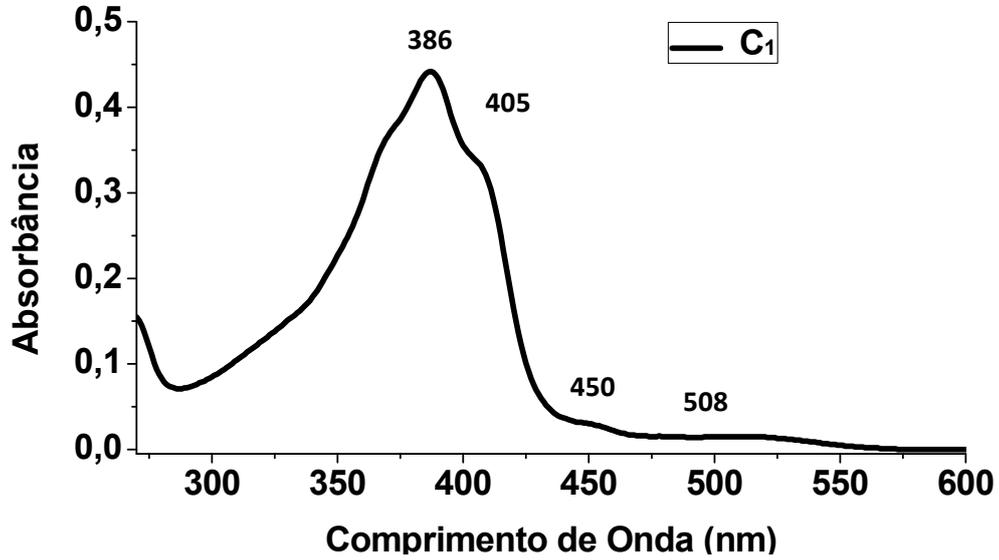


FIGURA APÊNDICE 17 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C₁, na região de 270 a 600 nm.

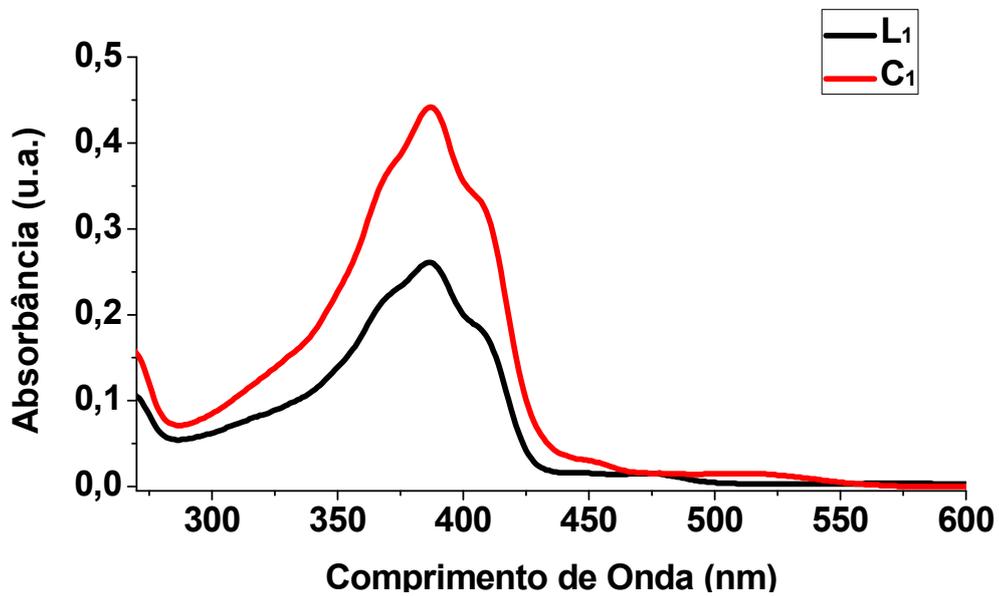


FIGURA APÊNDICE 18 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C₁ e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.

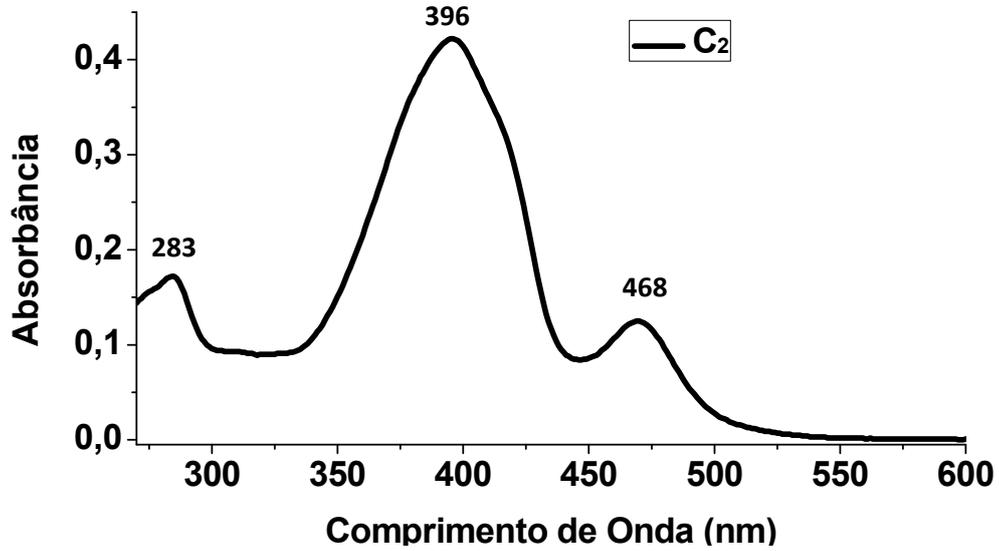
(b) C₂

FIGURA APÊNDICE 19 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C₂, na região de 270 a 600 nm.

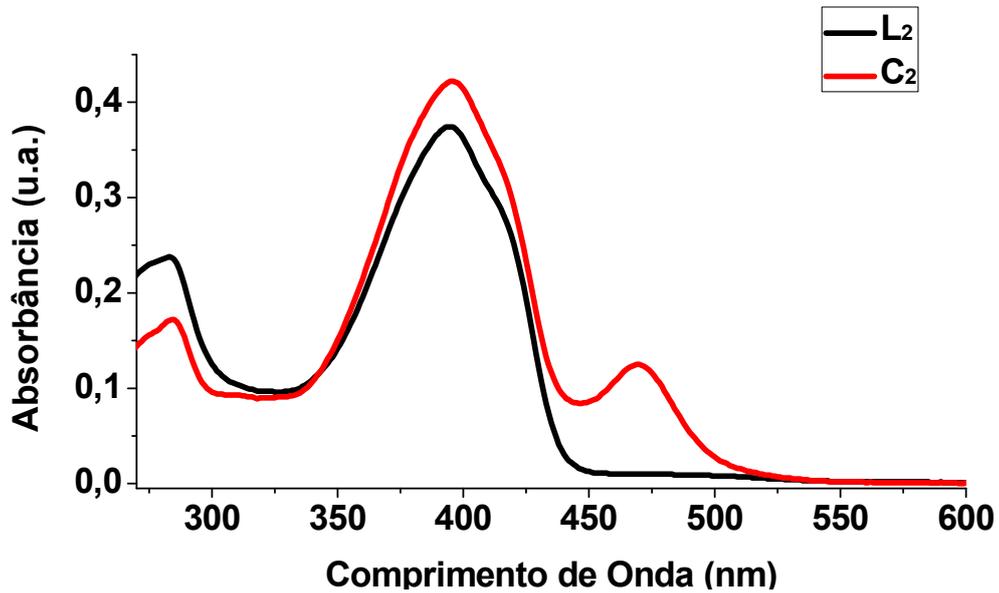


FIGURA APÊNDICE 20 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C₂ e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.

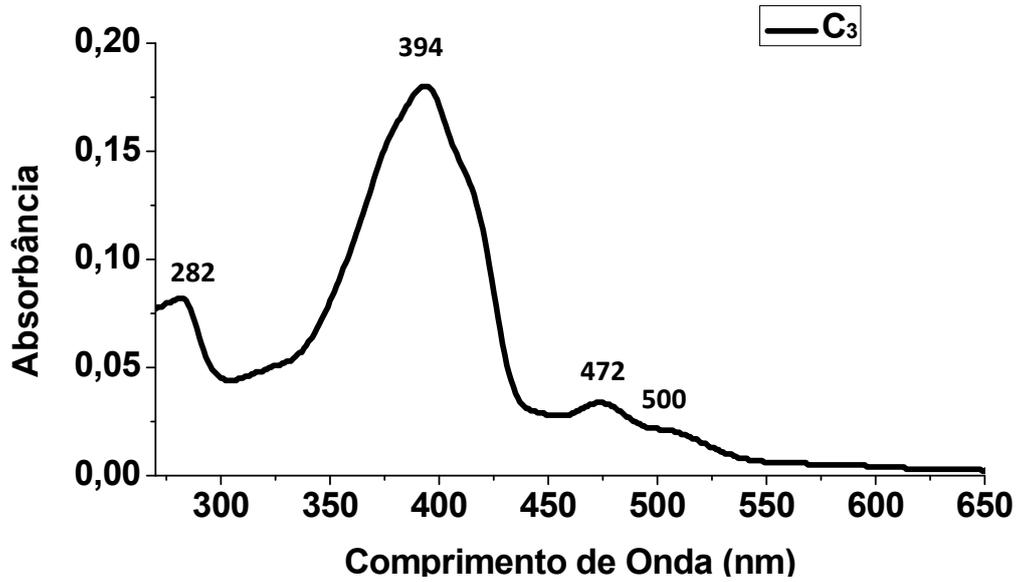
(c) C_3 

FIGURA APÊNDICE 21 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C_3 , na região de 270 a 650 nm.

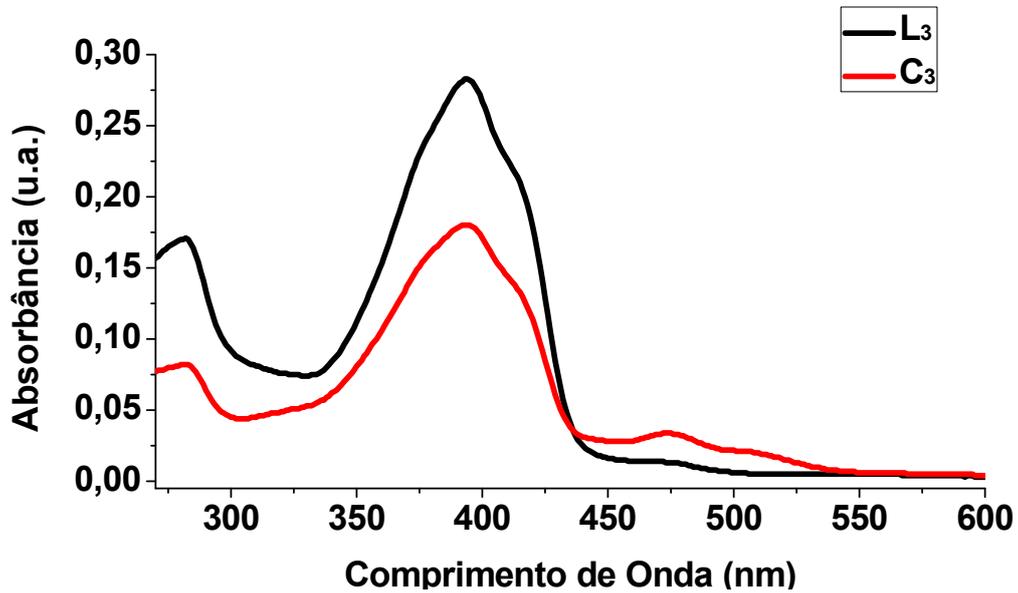


FIGURA APÊNDICE 22 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_3 e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.

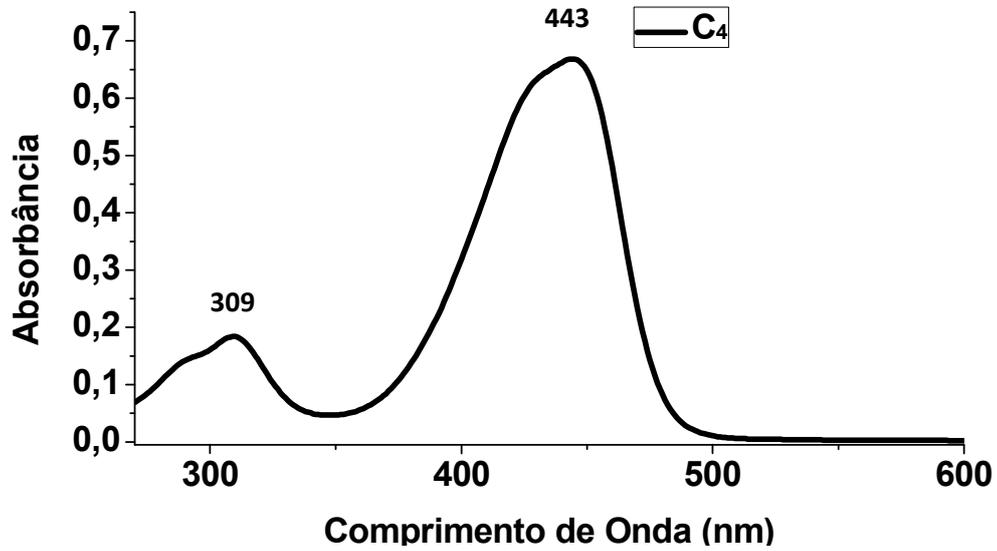
(d) C₄

FIGURA APÊNDICE 23 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C₄, na região de 270 a 600 nm.

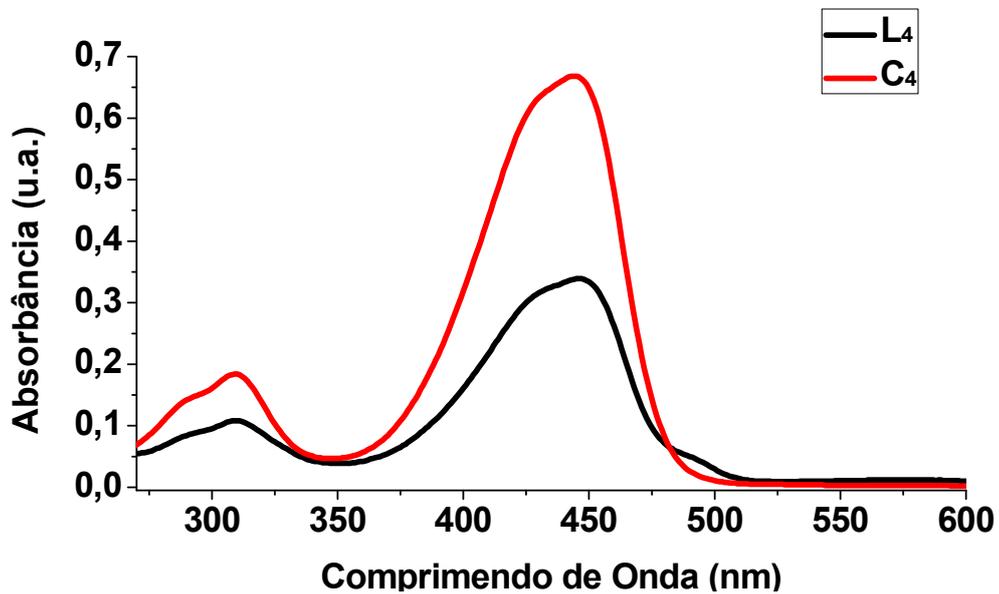


FIGURA APÊNDICE 24 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C₄ e de seu ligante livre, na região de 270 a 600 nm.

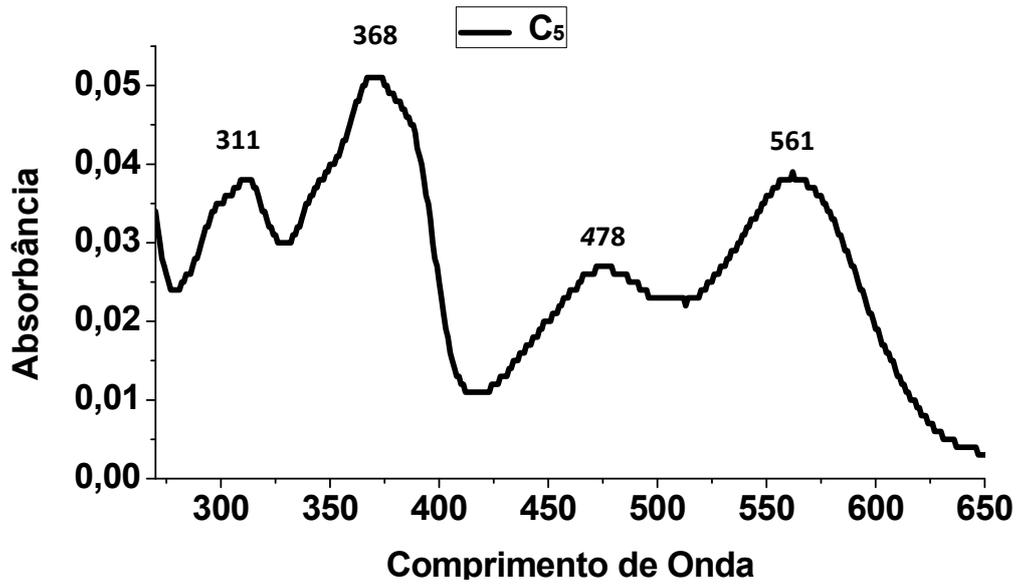
(e) C_5 

FIGURA APÊNDICE 25 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C_5 , na região de 270 a 650 nm.

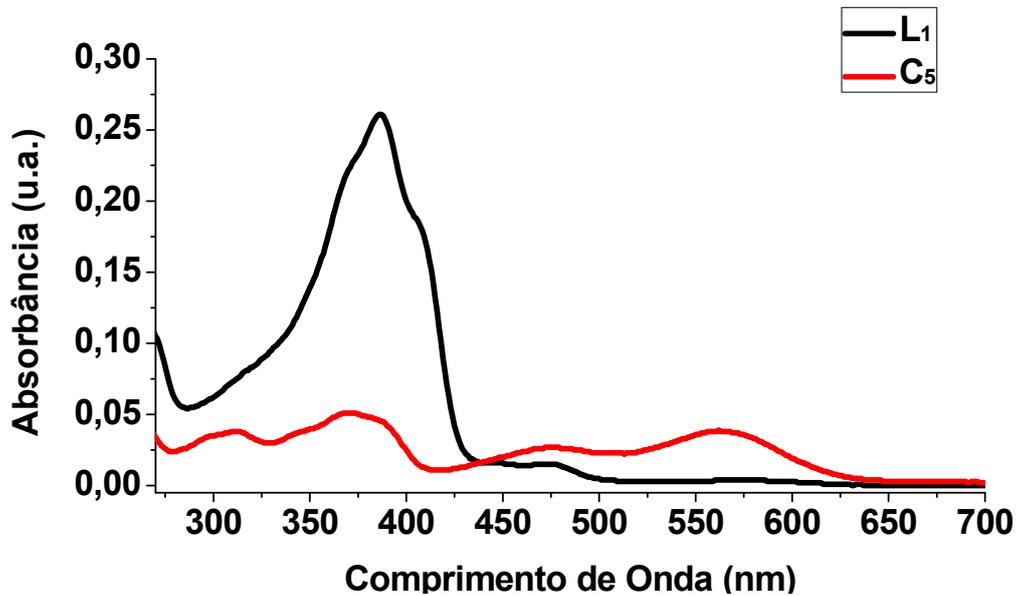


FIGURA APÊNDICE 26 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_5 e de seu ligante livre, na região de 270 a 700 nm.

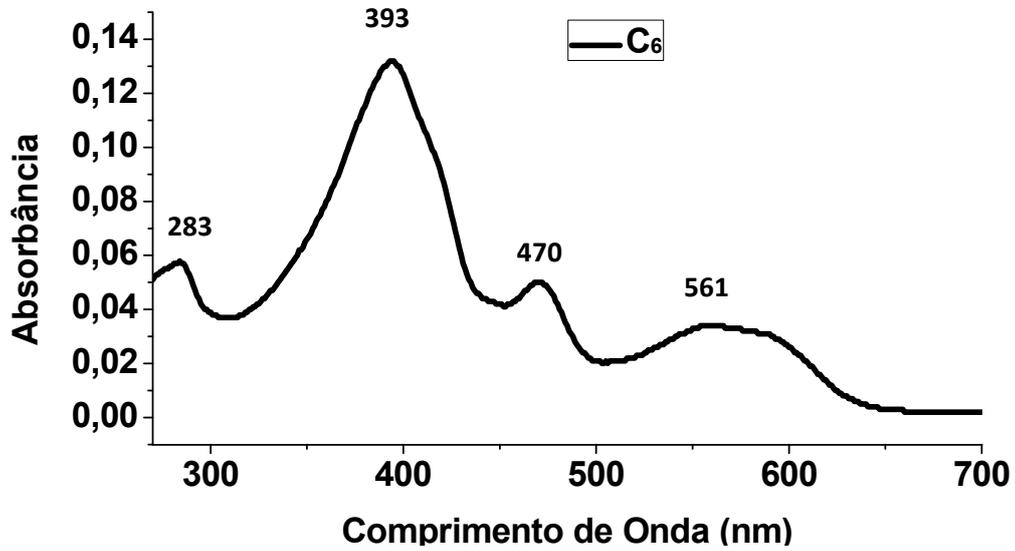
(f) C_6 

FIGURA APÊNDICE 27 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C_6 , na região de 270 a 700 nm.

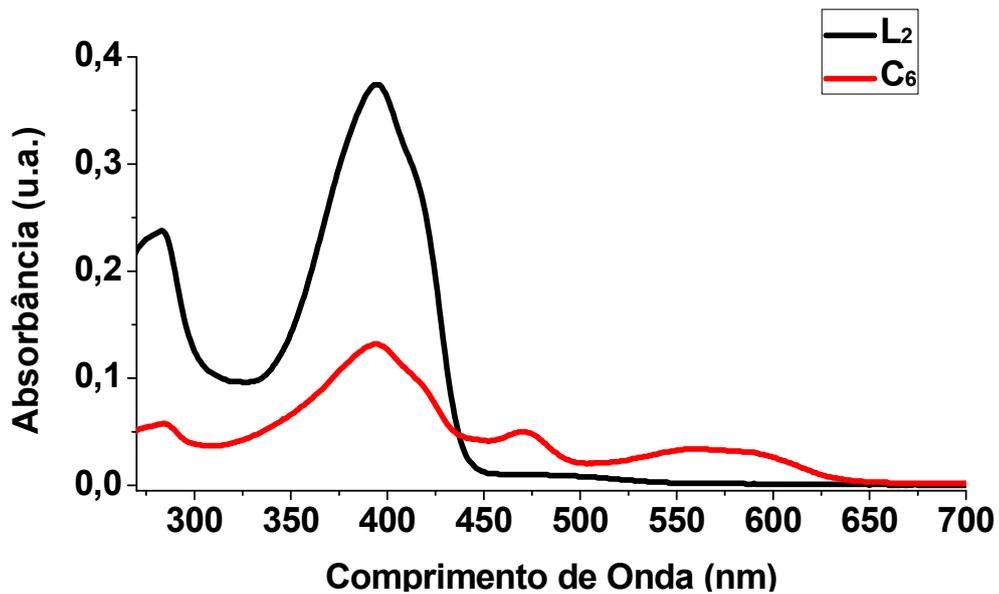


FIGURA APÊNDICE 28 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_6 e de seu ligante livre, na região de 270 a 670 nm.

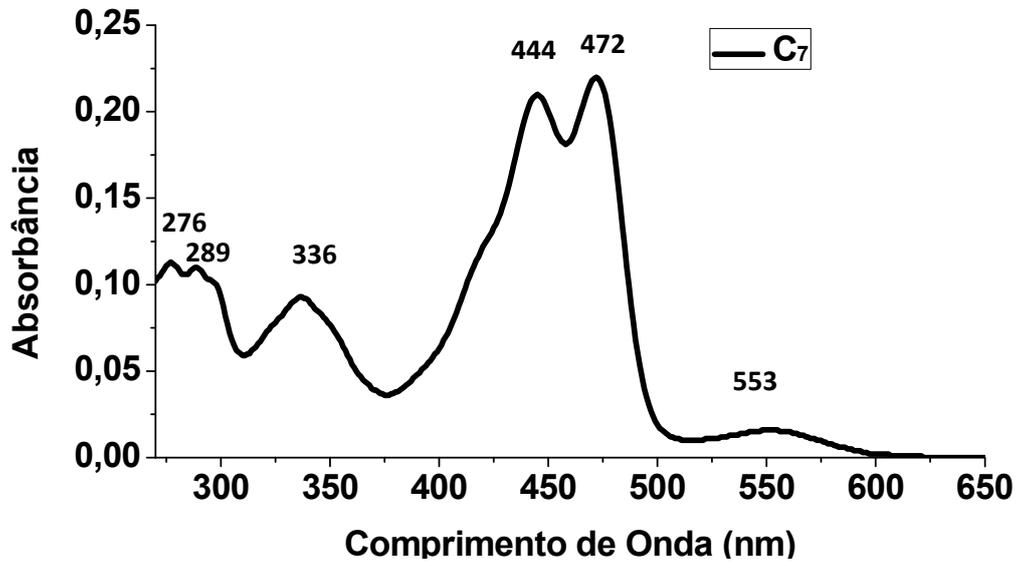
(g) C₇

FIGURA APÊNDICE 29 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C₇, na região de 270 a 650 nm.

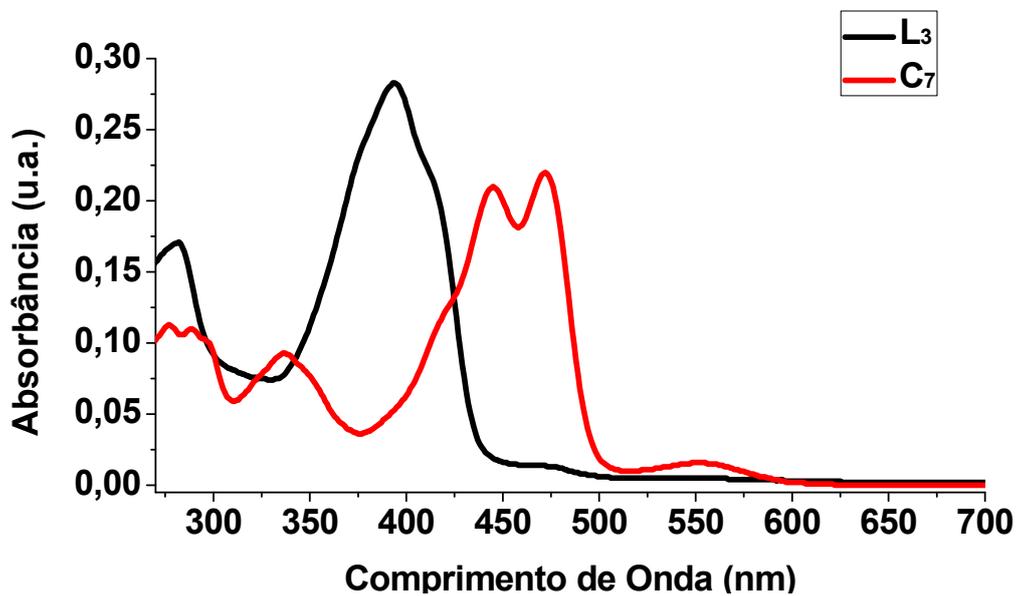


FIGURA APÊNDICE 30 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C₇ e de seu ligante livre, na região de 270 a 750 nm.

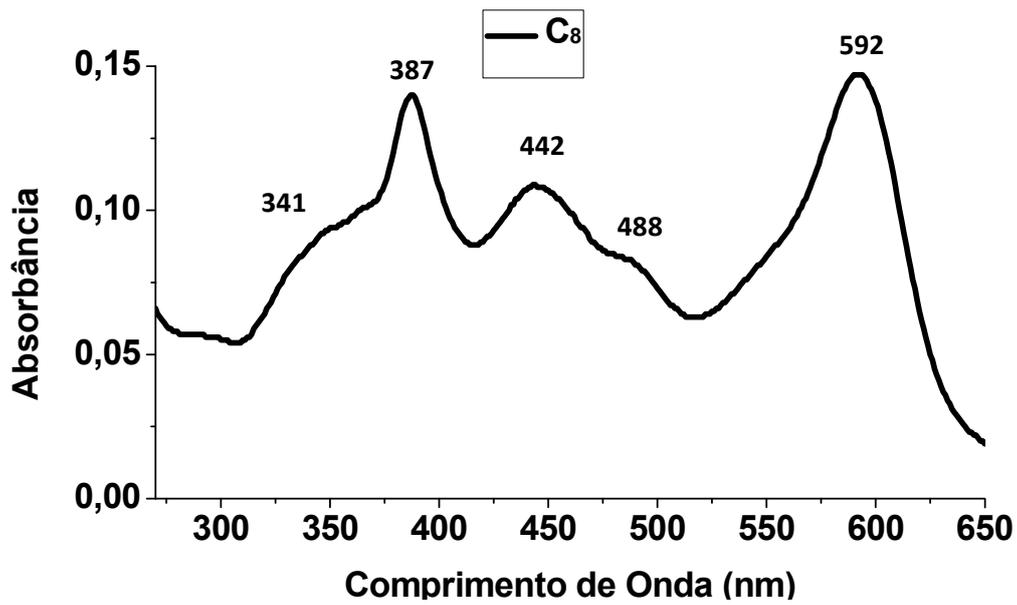
(h) C_8 

FIGURA APÊNDICE 31 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis do complexo C_8 , na região de 270 a 650 nm.

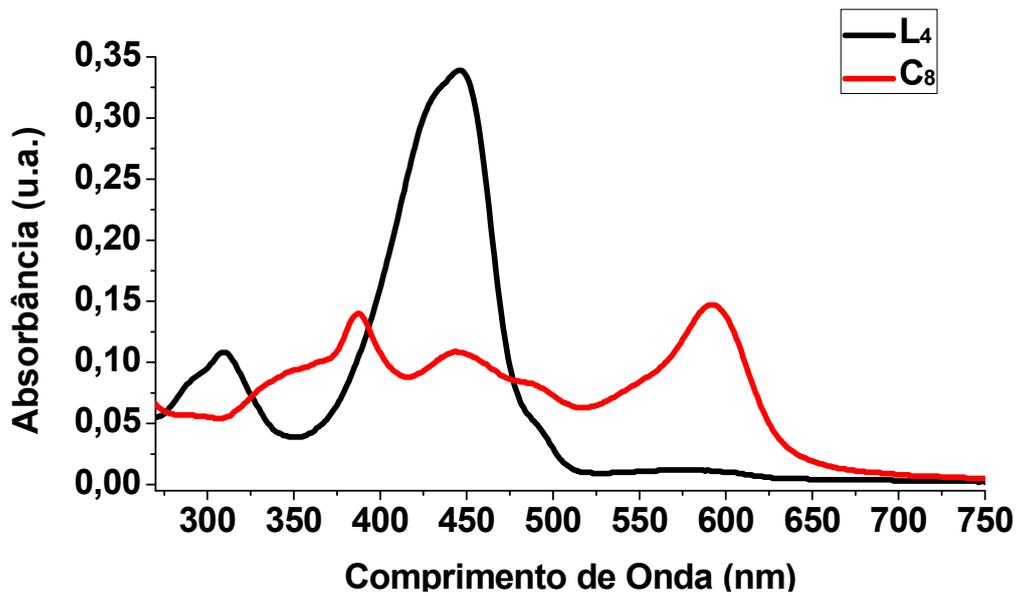


FIGURA APÊNDICE 32 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do complexo C_8 e de seu ligante livre, na região de 270 a 750 nm.

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

(a) Curva analítica

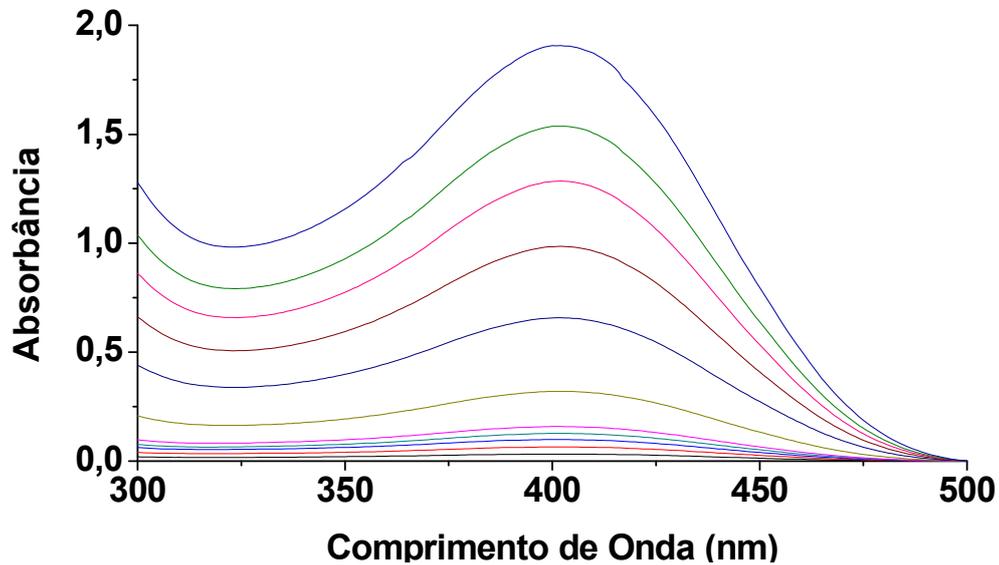


FIGURA APÊNDICE 33 - Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de 3,5-DTBQ em 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% com relação à concentração $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ para construção de curva analítica de conversão de 3,5-DTBC a 3,5-DTBQ.

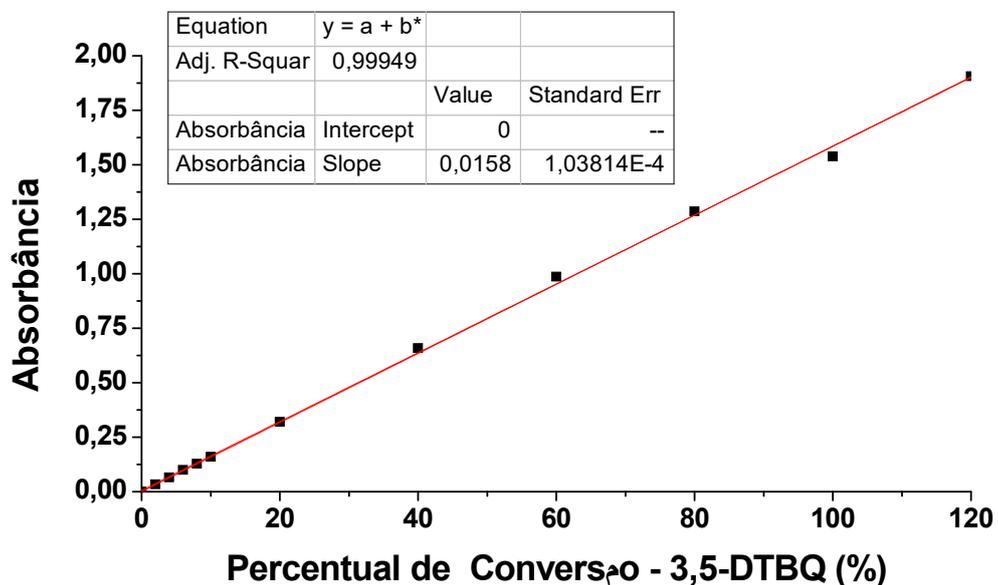


FIGURA APÊNDICE 34 - Curva analítica de conversão do 3,5-DTBC para 3,5-DTBQ, considerando uma concentração inicial de $c=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A tabela indica as propriedades do ajuste linear utilizado.

(b) Sem catalisador

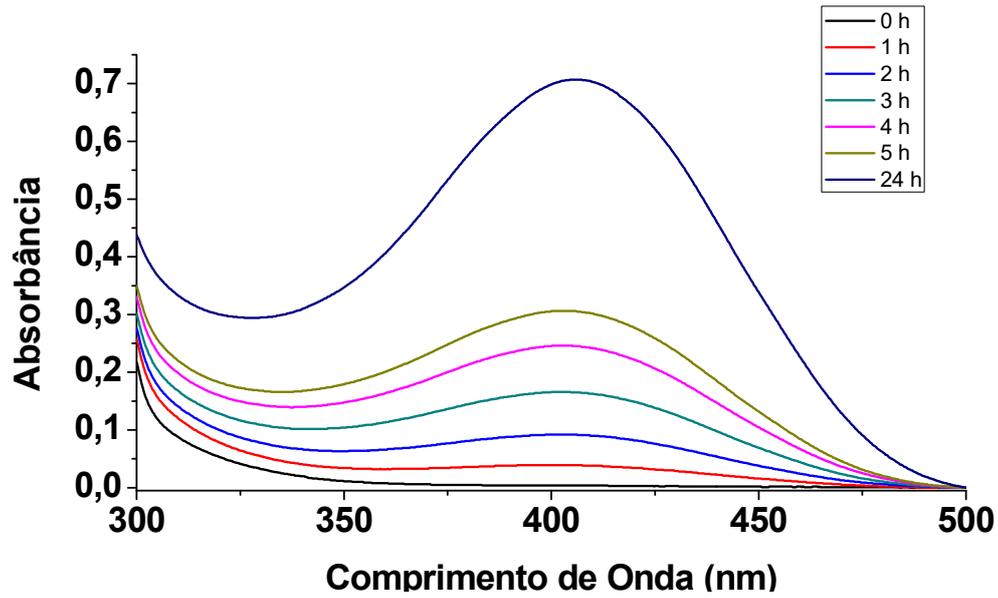


FIGURA APÊNDICE 35 - Espectros de absorção em UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O_2 a $25^\circ C$, do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm), em DMSO.

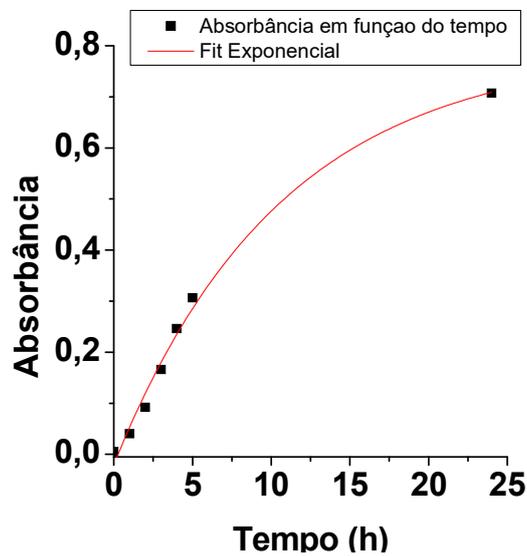


FIGURA APÊNDICE 36 – Pontos e curva ajustada de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na ausência de catalisadores.

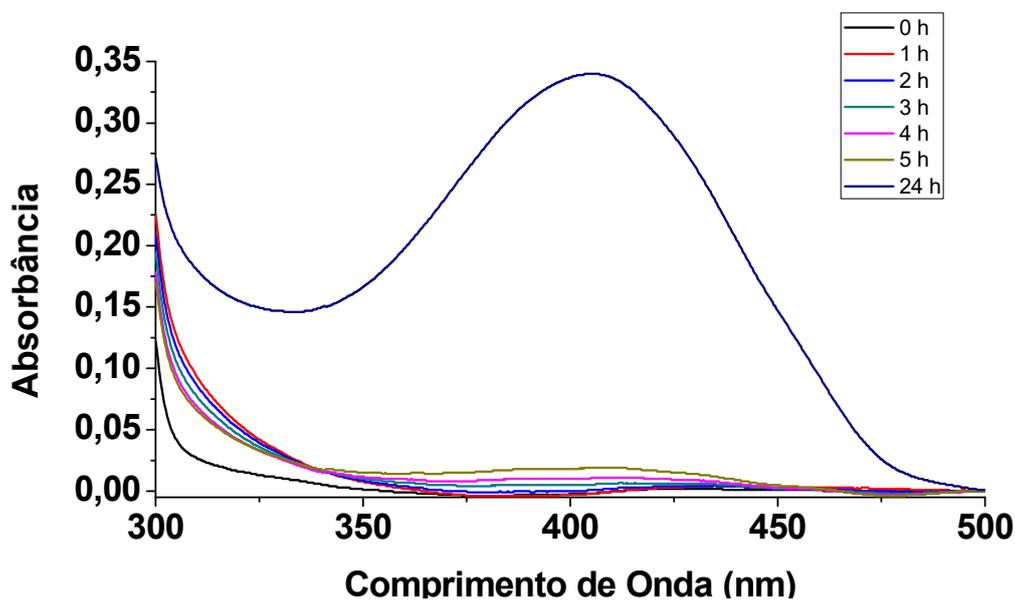
(c) C₃

FIGURA APÊNDICE 37 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O₂ a 25 °C, do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C₃, em DMSO, na proporção 1:100 (catalisador:substrato).

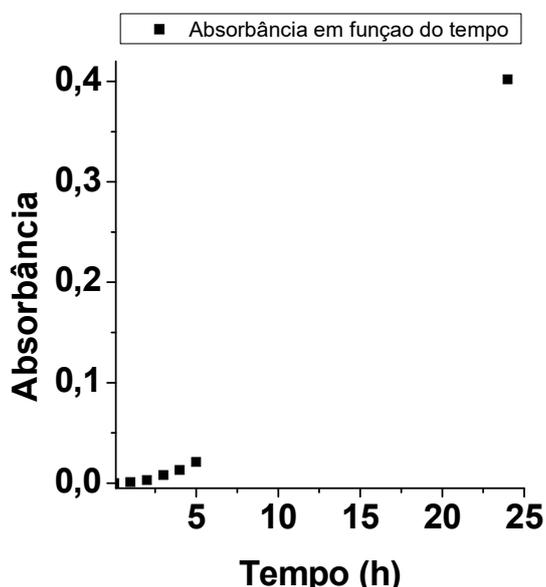


FIGURA APÊNDICE 38 - Pontos de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na presença do catalisador C₃.

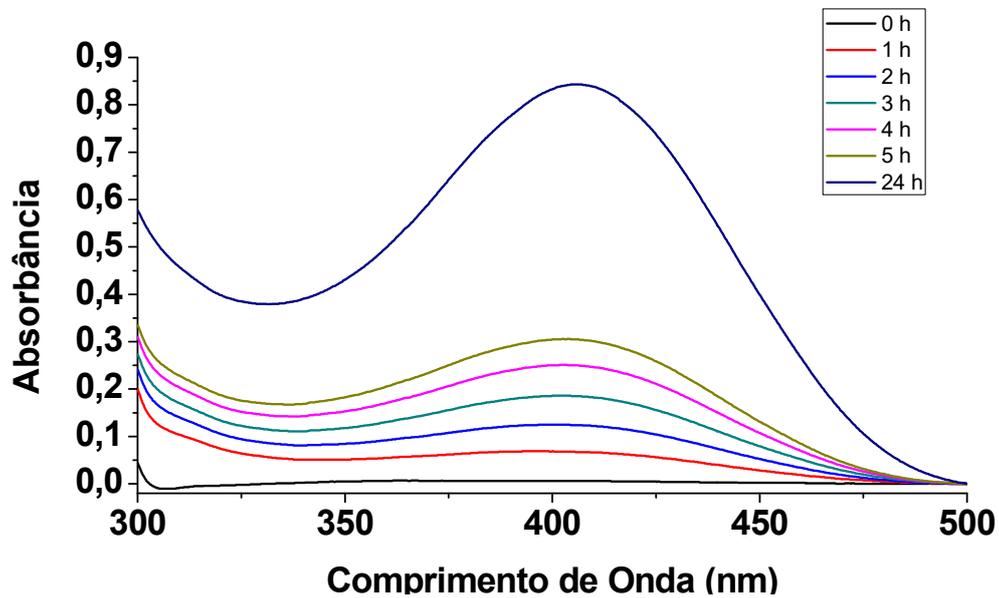
(d) C₅

FIGURA APÊNDICE 39 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O₂ a 25 °C, do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C₅, em DMSO, na proporção 1:100 (catalisador:substrato).

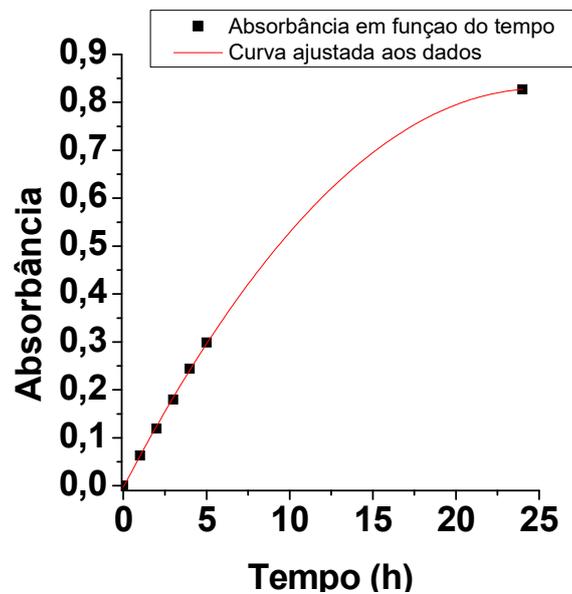


FIGURA APÊNDICE 40 - Pontos de evolução e curva ajustada da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na presença do catalisador C₅.

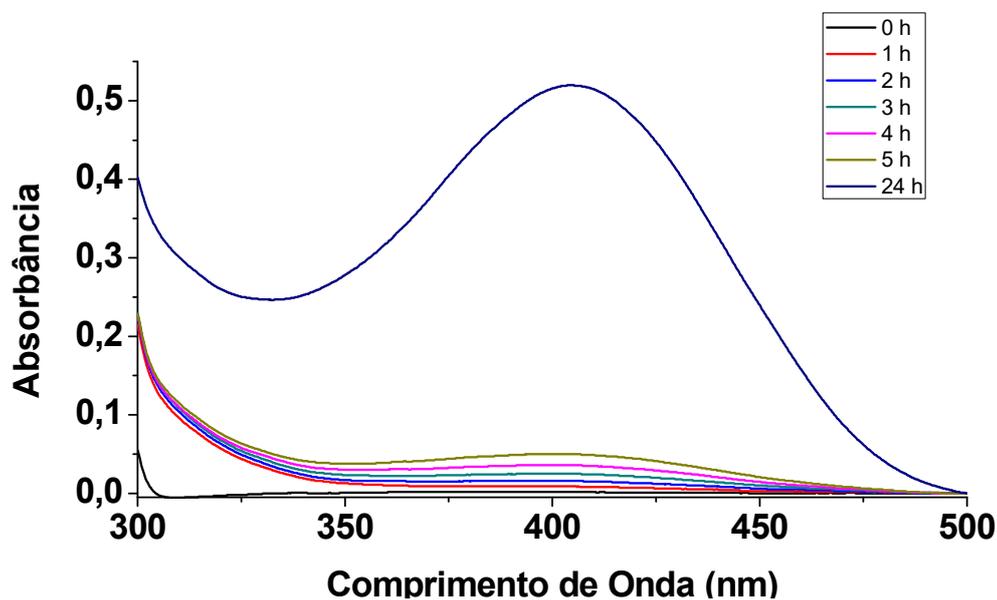
(e) C₇

FIGURA APÊNDICE 41 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O₂ a 25 °C, do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C₇, em DMSO, na proporção 1:100 (catalisador:substrato).

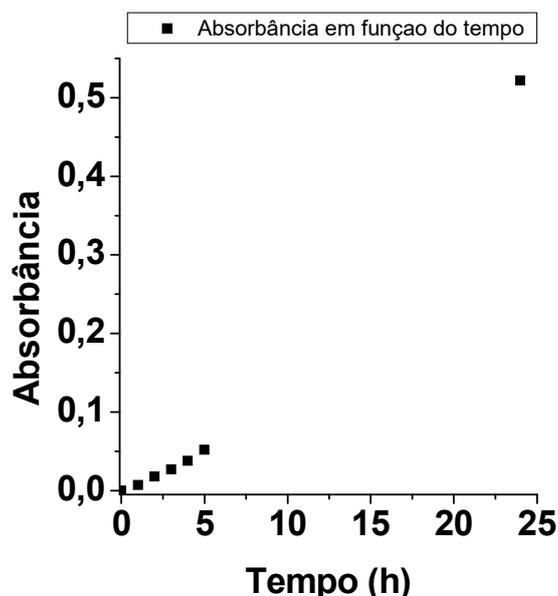


FIGURA APÊNDICE 42 - Pontos de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na presença do catalisador C₇.

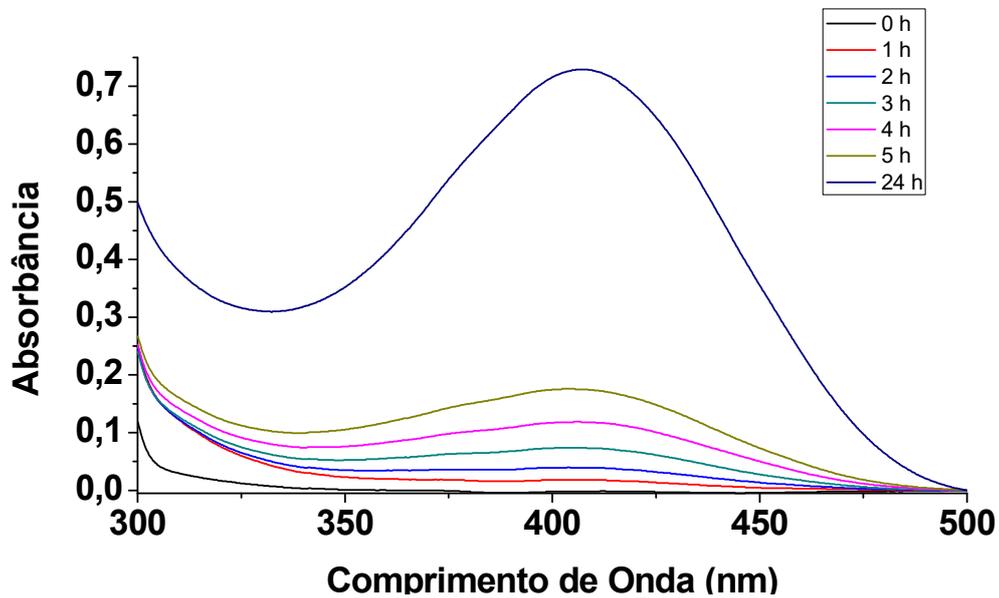
(f) C₈

FIGURA APÊNDICE 43 - Espectros de absorção no UV-Vis para acompanhamento da reação de oxidação, por O₂ a 25 °C, do 3,5-DTBC e formação da 3,5-DTBQ (400 nm) catalisada pelo complexo C₈, em DMSO, na proporção 1:100 (catalisador:substrato).

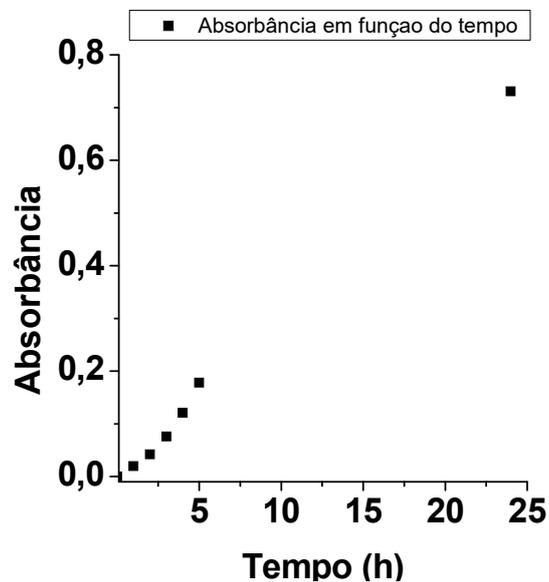


FIGURA APÊNDICE 44 - Pontos de evolução da formação de 3,5-DTBQ, em termos de absorbância em 400nm, na presença do catalisador C₈.