

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

REAÇÕES REDOX CATALISADAS POR COMPLEXOS DE
COBRE DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF: IMPACTOS DO
ESTADO DE OXIDAÇÃO E DO LIGANTE

Caio Bezerra de Castro*

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

Orientador(a): Profa. Dra. Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto

Coorientador(a): Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha

*** Bolsista CNPq**

São Carlos - SP
2023



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Caio Bezerra de Castro, realizada em 31/08/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto (UFSCar)

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Grasseschi (UFRJ)

Profa. Dra. Izilda Aparecida Bagatin (UNIFESP)

Dedico este trabalho aos meus pais, meus maiores apoiadores da vida.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto, pela orientação e suporte nessa longa jornada acadêmica.

Ao Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha, pela colaboração e coorientação nos nossos trabalhos.

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pelo convívio no mesmo laboratório de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento do IQSC – USP, por sempre estar disponível em colaborar com nossos trabalhos.

Ao Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta, pela colaboração e disponibilidade nas medidas de *Spectroelectrochemistry Coupled with Infrared* (SEC-IR).

Ao Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira, pela colaboração com as medidas de CG-FID.

Ao Prof. Dr. João Honorato, pela amizade, discussões acadêmicas e colaboração com as medidas de Difração de raios – X.

À minha família, pelo incentivo e motivação para que eu não desistisse.

Ao meu companheiro Sergio Tasso Borsato, pelo apoio, companheirismo e por sempre me lembrar da minha capacidade.

Aos colegas de trabalho e amigos do LabMeeB e LERCI pelas discussões científicas, amizade, momentos de lazer e auxílio.

À CNPq, pelo financiamento da bolsa de pesquisa.

Aos laboratórios do DQ – UFSCar que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

E, principalmente, agradeço a minha pessoa, pela resiliência, força e coragem que me fez chegar até o final, meu muito obrigado!

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Valores de rendimento, cor dos sólidos e solubilidade relativa dos complexos de Cu^{2+} sintetizados.	25
TABELA 3.2 - Valores de análise elementar teórico e calculado, condutividade molar e massa molar atribuída para os complexos.	26
TABELA 3.3 - Valores dos íons moleculares teórico e experimental para cada complexo e respectiva atribuição.	27
TABELA 4.1 - Comprimentos de ligação e ângulos entre átomos selecionados para os monocristais obtidos.	42
TABELA 4.2 - Atribuição das bandas dos espectros de infravermelho de ligantes e complexos.	48
TABELA 4.3 - Transições eletrônicas e absortividades molares dos ligantes em metanol.	50
TABELA 4.4 - Transições eletrônicas e absortividades molares dos complexos de Cu^{2+} na região do ultravioleta-visível em metanol.	52
TABELA 4.5 - Parâmetros eletroquímicos de caracterização dos ligantes e respectivos complexos de Cu^{2+} em PTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) acetonitrila.	57
TABELA 4.6 - Condições reacionais da catálise molecular da redução do 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno.	59
TABELA 4.7 - Condições reacionais da catálise de redução molecular do $\text{CO}_{2(g)}$	80
TABELA 4.8 - Parâmetro cinético (TOF_{max} e k_{cat}) para a eletrorredução do $\text{CO}_{2(g)}$ nas melhores condições.	90
TABELA 4.9 - Valores de eficiência faradáica obtido para os produtos identificados e quantificados considerando o eletrodo de carbono de grafite. ...	94
TABELA 4.10 - Dados coletados pelo EDX dos eletrodos de carbono grafite após as eletrólises.	97

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1** - (A) Estrutura geral do complexo Nitrogenase (PDB entrada 2AFK) atribuídas de A a H de acordo com a numeração do PDB. Imagem retirada de Danyal et.al.^{42,43} (B) Cofator FeMo-co demonstrando as ligações com dos aminoácidos Cys275 e Hys442 e homocitrato além de interação via ligação de hidrogênio com His195 e Gln191 e W541. Esses dados são obtidos da proteína de *Azotobacter vinelandii*. Imagem retirada de Dance et.al.⁴⁴ 4
- FIGURA 1.2** - Demonstração do caminho percorrido pelos prótons a partir da baía de prótons (destacado em vermelho), passando pelo fio de prótons (destacado em azul) até o cofator FeMo-co (Fe, Mo e S ilustrados por esferas amarelas, preta e lilases, respectivamente). 6
- FIGURA 1.3** - Exemplos de complexos miméticos estruturais das Nitrogenases. 8
- FIGURA 1.4** - Esquema explicativo sobre as quatro principais vantagens associadas ao design de ligantes..... 9
- FIGURA 1.5** - Exemplo de trabalhos desenvolvidos no LabMeeB envolvendo design de ligantes para (A) Miméticos estruturais da Urease Jack bean (trabalho não publicado), (B) Relevância da segunda esfera de coordenação no mecanismo de decomposição da ureia (Imagem com modificação de Martins et.al)⁷³ e (C) Miméticos estruturais da Nitrito Redutase e importância do grupo substituinte na eficiência catalítica (Imagem com modificação de Ferreira et.al)⁷⁴. 11
- FIGURA 1.6** - Representação do mecanismo de formação de iminas a partir da condensação de uma amina primária com salicilaldeído. 13
- FIGURA 1.7** - Complexos de cobre reportados pela literatura aplicados para ativação de azidas e formação de nitrenos de Cu¹⁺ (a) intramolecular partindo do próprio ligante coordenado e (b) a partir de uma azida orgânica como substrato. 15
- FIGURA 2.1** - Estruturas propostas para os complexos de Cu²⁺ separados em duas séries. A série 1 corresponde aos complexos não piridínicos e a série 2 corresponde aos complexos piridínicos. 17
- FIGURA 3.1** - Representação do esquema de síntese para as moléculas orgânicas e ligantes desta tese. 20
- FIGURA 3.2** - Representação estrutural dos ligantes. 22
- FIGURA 3.3** - Representação do esquema de síntese dos complexos de Cu²⁺ desta tese..... 24
- FIGURA 4.1** - Espectros de HSQC do ligante L1H em C₆D₆ 400 MHz. 35
- FIGURA 4.2** - Espectros de HMBC do ligante L1H em C₆D₆ 400 MHz..... 36
- FIGURA 4.3** - Representação da estrutura cristalina do ligante L1H e a numeração referente aos átomos de carbono. 37
- FIGURA 4.4** - Espectros de HSQC do ligante L2M em CDCl₃ 400 MHz..... 38

FIGURA 4.5 - Espectros de HMBC do ligante L2M em CDCl ₃ 400 MHz.....	39
FIGURA 4.6 - Estruturas obtidas para os complexos de Cu ²⁺ das séries 1 e 2 de acordo com os respectivos códigos.	40
FIGURA 4.7 - Representação da estrutura cristalina do complexo Cu1MNtra. 41	
FIGURA 4.8 - Representação das estruturas cristalinas dos complexos Cu2MNtra, Cu2HP e Cu2HCl.....	42
FIGURA 4.9 - Representação da estrutura cristalina do complexo Cu2HP.	44
FIGURA 4.10 - Espectro Vibracional na Região do infravermelho comparativo entre os ligantes não-piridínicos e piridínicos.....	45
FIGURA 4.11 - Espectros vibracionais na região do infravermelho comparativos do ligante L2H e respectivos complexos.	46
FIGURA 4.12 - Espectros de UV-Vis do ligante L1H e respectivos complexos em metanol.	49
FIGURA 4.13 - Espectros de UV-Vis do ligante L2H e respectivos complexos em metanol.	51
FIGURA 4.14 - Voltamogramas cíclicos dos ligantes (a) L2H e (b) L2M em acetonitrila-saturada com Ar _(g) contendo PTBA 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹).....	54
FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila-saturada com Ar _(g) contendo PTBA 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹).....	55
FIGURA 4.16 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila-saturada com Ar _(g) contendo PTBA 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ na faixa de 0 a -1,0 vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹)	55
FIGURA 4.17 - Espectros de RMN ¹ H (a) da reação correspondente a entrada 18 listada na Tabela 4.8 e (b) dos padrões do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno (vinho) e do produto 1-amino-4-nitrobenzeno (azul) em acetona deuterada.....	62
FIGURA 4.18 - Acompanhamento da redução in situ do complexo Cu1MP pela adição de ascorbato em (a) metanol e (b) acetonitrila.	63
FIGURA 4.19 - Acompanhamento da redução in situ por Espectrometria de Massas de Alta Resolução do complexo Cu1HP após adição de ascorbato (a) sem adição e (b) com adição de TFE. Os valores de m/z são correspondentes aos valores teóricos para as estruturas propostas.	64
FIGURA 4.20 - Acompanhamento da redução in situ por Espectrometria de Massas de Alta Resolução do complexo Cu2HP após adição de ascorbato em (a) acetonitrila e (b) metanol. Os valores de m/z são correspondentes aos valores teóricos para as estruturas propostas.	66
FIGURA 4.21 - Reação redox do ascorbato (Asc) a dehidroascorbato (DHA). 67	

FIGURA 4.22 - Espectro de EPR para a reação do complexo Cu1MP com DMPO em (a) metanol e acetonitrila e (b) em acetonitrila em função do tempo. Faixa espectral referente ao aparecimento de adutos radicalares com DMPO.....	68
FIGURA 4.23 - Acompanhamento da redução in situ por voltametria cíclica do complexo Cu2HP após adição de ascorbato em (a) acetonitrila e (b) metanol. .	69
FIGURA 4.24 - Esquema da formação do complexo Cu ¹⁺ -fenolato a partir da reação in situ do ascorbato com Cu ²⁺ -fenoxil. Esta reação ocorre antes da varredura de potencial.	70
FIGURA 4.25 - Esquema das reações redox em metanol pelo uso de ascorbato em uma medida eletroquímica.	71
FIGURA 4.26 - Espectros de EPR após adição de ascorbato e o substrato azida conforme indicado nas legendas em cores a 77 K em metanol para os complexos (a) Cu1MP e (b) Cu2MP.	72
FIGURA 4.27 - Espectros de EPR após adição de DMPO na solução contendo o complexo Cu1MP, ascorbato e o substrato azida de acordo com o tempo como indicado nas legendas coloridas a 298 K em (a) metanol e (b) acetonitrila. (preto) Aduto DMPO-(O)ascorbila, (vermelho) Aduto DMPO-(C)ascorbila e (verde-claro) Adutos DMPO-(C)desconhecido.	74
FIGURA 4.28 - Mecanismo de reação de redução molecular do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno.....	76
FIGURA 4.29 - Espectros de infravermelho após dissolução e borbulhamento de CO _{2(g)} por 1 hora para os complexos (a) Cu1MP e (b) Cu2MP.....	78
FIGURA 4.30 - Espectro de UV-Vis da solução reacional do complexo Cu2HP em acetonitrila saturada com CO _{2(g)}	79
FIGURA 4.31 - Espectros de RMN ¹ H das reações (a) 11 em D ₂ O e (b) 28 em CDCl ₃ (ref. Tabela 4.7). Os asteriscos representam (preto) DMF, (vermelho) HCOO ⁻ , (azul) CH ₃ OH e as áreas destacadas em vermelho correspondem aos sinais de degradação do THF.	82
FIGURA 4.32 - Espectro de RMN ¹ H do produto bruto da reação 31 (ref. Tabela 4.X) em CDCl ₃ . Os asteriscos representam (vermelho) H ₂ O ₂ , (verde) Tetrahydrofuran-2-ol, (laranja) 4-Hidroxi butanal e (azul) Butirolactona.	84
FIGURA 4.33 - Comparação do perfil voltamétrico em Ar _(g) e CO _{2(g)} para os complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila/PTBA 0,1 mol L ⁻¹	85
FIGURA 4.34 - Voltamograma cíclicos dos complexos (a) Cu1HP e (b) Cu2HP sob Ar _(g) (preto), sob saturação de CO _{2(g)} (vermelho) e na presença de TFE 0,015 mol L ⁻¹ (azul), 0,045 mol L ⁻¹ (verde), 0,1 M (lilás), 0,2 mol L ⁻¹ (laranja) e 0,6 mol L ⁻¹ (azul-petróleo). Os inset graphs mostram a influência da adição do TFE como fonte de prótons na corrente catalítica. Os dados foram obtidos a 50 mV s ⁻¹	87

FIGURA 4.35 - Correlação entre i_{cat}/i_p e concentração de TFE para os complexos (a) Cu1HP e (b) Cu2HP.	89
FIGURA 4.36 - Eletrodos de carbono utilizados nos experimentos de eletrólise como eletrodos de trabalho sendo (a) eletrodo de carbono vítreo e (b) eletrodo de carbono grafite.....	91
FIGURA 4.37 - Eletrólises sob potencial controlado para os complexos de Cu^{2+} a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹) em acetonitrila-saturada com CO ₂ /PTBA 0,1 mol L ⁻¹ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de 0,6 mol L ⁻¹ . Foi utilizado o eletrodo de carbono grafite como eletrodo de trabalho.	93
FIGURA 4.38 - Imagem de MEV de 2 mm do eletrodo de grafite após a eletrólise a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹) por 120 minutos em acetonitrila-saturada com CO ₂ /PTBA 0,1 mol L ⁻¹ com aproximação de 100X para os complexos (a) Cu2HP, (b) Cu2MP e sob zoom em foco sob o material depositado com aproximação de 5000X para os complexos (c) Cu2HP e Cu2MP.	95
FIGURA 4.39 – Região cortada dos espectros de infravermelho com aplicação de potencial de 0 a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L ⁻¹) em acetonitrila-saturada com CO ₂ /PTBA 0,1 mol L ⁻¹ para o complexo Cu2HP na (a) ausência e (b) presença de TFE 0,6 mol L ⁻¹	99

Resumo

REAÇÕES REDOX CATALISADAS POR COMPLEXOS DE COBRE DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF: IMPACTOS DO ESTADO DE OXIDAÇÃO E DO LIGANTE. Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados duas séries de complexos de Cu^{2+} com ligantes bases de Schiff derivados do aminoácido *L*-Prolina, os quais são tridentados N,N,O (série 1) e tetradentados N,N,N,O (série 2). Os complexos foram aplicados em catálises redox que envolvem a transferência de prótons e elétrons usando as Nitrogenases como metaloenzima modelo de inspiração. Estas enzimas possuem alta capacidade redutiva em razão de íons metálicos no sítio ativo que possuem fácil modulação do estado redox e uma rede de aminoácidos posicionada estrategicamente atuante na transferência de prótons. Neste quesito, os complexos de Cu^{2+} atuam como miméticos funcionais, pois não possuem similaridade estrutural com relação ao sítio ativo dessas metaloenzimas, porém podem ter função catalítica semelhante. Duas reações foram utilizadas como plataforma de estudo: as reduções dos substratos 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno e dióxido de carbono. Durante o trabalho, observou-se que os complexos de Cu^{2+} foram reduzidos a Cu^{1+} pela adição de ascorbato de sódio como agente redutor de sacrifício apenas em acetonitrila, enquanto o uso de metanol como solvente de reação não permitiu a redução *in situ* dos complexos. Este comportamento afetou diretamente a performance catalítica dos complexos, pois no solvente orgânico aprótico foi obtido valor máximo de $TON = 6$ enquanto no solvente orgânico prótico foram obtidos valores de TON entre 16 e 72. A análise da reação por Espectroscopia Paramagnética Eletrônica a 77 K em metanol mostrou a presença da espécie Cu^{2+} -fenoxil e estudos com DMPO como *spin trap* a 298 K mostrou a formação do radical ascorbila que se mantém em solução durante toda a reação, corroborando a reação radicalar a partir da transferência dos elétrons do ascorbato ao substrato azida. Os mesmos complexos também foram avaliados para redução do dióxido de carbono, os quais foram ativos somente pela via eletroquímica. A natureza redox não-inocente dos ligantes foi relevante para a performance catalítica dos complexos, onde foi observada uma reatividade *Metal-Assisted-Ligand-Centered*. A partir dos estudos voltamétricos calculou-se o valor de TOF_{max} sendo 746 s^{-1} para o complexo Cu2HP, apontado como o melhor catalisador. A partir da Eletrólise sob Potencial Controlado foi possível identificar e quantificar alguns produtos de redução como HCOO^- (formato), CH_3COOH (ácido acético) e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ (acetaldeído hidrolisado) analisando a fração líquida por RMN ^1H e ^{13}C e H_2 (hidrogênio) e CO (monóxido de carbono) analisando a fração gasosa por GC-BID.

Palavras-Chave: Redução Eletroquímica do CO_2 , Redução Molecular de Azidas Orgânicas, Geração de Aminas Orgânicas, Ligantes Bases de Schiff, Complexos de Cu^{2+} , Mimetismo Funcional.

Abstract

REDOX REACTIONS CATALYZED BY COPPER COMPLEXES DERIVED FROM SCHIFF BASES: IMPACTS OF OXIDATION STATE AND LIGAND. In this work, two series of Cu^{2+} complexes with Schiff base ligands derived from the amino acid *L*-Proline were synthesized and characterized, which are tridentate N,N,O (series 1) and tetradentate N,N,N,O (series 2). The complexes were applied in redox catalysis involving the transfer of protons and electrons using Nitrogenases as an inspirational model metalloenzyme. These enzymes have high reductive capacity due to metal ions in the active site that have easy modulation of the redox state and a strategically positioned network of amino acids active in proton transfer. In this regard, Cu^{2+} complexes act as functional mimetics, as they do not have structural similarity in relation to the active site of these metalloenzymes, but they can have a similar catalytic function. Two reactions were used as a study platform: the reductions of the substrates 1-azido-4-nitrobenzene to 1-amino-4-nitrobenzene and carbon dioxide. During the work, it was observed that the Cu^{2+} complexes were reduced to Cu^{1+} by the addition of sodium ascorbate as a sacrificial reducing agent in acetonitrile only, while the use of methanol as a reaction solvent did not allow the in situ reduction of the complexes. This behavior directly affected the catalytic performance of the complexes, as in the aprotic organic solvent a maximum value of TON = 6 was obtained while in the protic organic solvent TON values between 16 and 72 were obtained. Analysis of the reaction by Electronic Paramagnetic Spectroscopy at 77 K in methanol showed the presence of the Cu^{2+} -phenoxy species and studies with DMPO as a spin trap at 298 K showed the formation of the ascorbyl radical that remains in solution throughout the reaction, corroborating the radical reaction from the transfer of electrons from ascorbate to the azide substrate. The same complexes were also evaluated for reducing carbon dioxide, which were active only via the electrochemical route. The non-innocent redox nature of the ligands was relevant for the catalytic performance of the complexes, where a Metal-Assisted-Ligand-Centered reactivity was observed. From voltammetric studies, the TOF_{max} value was calculated to be 746 s^{-1} for the Cu2HP complex, considered the best catalyst. From Electrolysis under Controlled Potential it was possible to identify and quantify some reduction products such as HCOO^- (format), CH_3COOH (acetic acid) and $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ (hydrolyzed acetaldehyde) by analyzing the liquid fraction by ^1H and ^{13}C NMR and H_2 (hydrogen) and CO (carbon monoxide) analyzing the gaseous fraction by GC-BID.

Keywords: Electrochemical CO_2 Reduction, Molecular Reduction of Organic Azides, Generation of Organic Amines, Schiff Base Ligands, Cu^{2+} Complexes, Functional Mimicry.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Problemática principal: CO₂	1
1.2. Nitrogenases	3
1.3. Design de ligantes	9
1.4. Complexos de cobre em redução de azidas	14
2. OBJETIVOS	17
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. Reagentes e solventes	19
3.2. Síntese dos ligantes	19
3.2.1. Síntese da molécula 2-((2-(azidodifenilmetil)pirrolidin-1-il)metil)piridina (5B)	20
3.2.2. Síntese da molécula difenil(1-(piridin-2-ilmetil)pirrolidin-2-il)metanamina (6B)	21
3.2.3. Síntese dos ligantes L1H, L2H e L2M	22
3.3. Síntese dos complexos de Cu²⁺	24
3.4. Técnicas de caracterização	27
3.4.1. Espectrometria de Massas de Alta Resolução	27
3.4.2. Difração de raios X de monocristal	27
3.4.3. Ressonância Magnética Nuclear	28
3.4.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica	28
3.4.5. Análise Elementar	29
3.4.6. Condutividade	29
3.4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	29
3.4.8. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	30
3.4.9. Eletroquímica	30
3.5. Protocolos das atividades catalíticas	31
3.5.1. Redução molecular do 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno	31
3.5.2. Redução molecular dióxido de carbono	31
3.5.3. Eletrorredução do dióxido de carbono	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

4.1. Caracterização dos ligantes	34
4.2. Caracterização dos complexos de Cu²⁺	39
4.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	45
4.2.2. Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	49
4.2.3. Voltametria Cíclica.....	53
4.3. Catálise Molecular da redução do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno.....	57
4.3.1. Redução do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno	58
4.3.2. Avaliação da formação de intermediários	63
4.4. Catálise da redução do CO₂(g)	77
4.4.1. Via molecular	77
4.4.2. Via eletroquímica.....	85
5. CONCLUSÃO	101
6. REFERÊNCIAS	103
APÊNDICES	115

1. INTRODUÇÃO

1.1. Problemática principal: CO₂

No momento atual, percebe-se um crescente aumento da preocupação quanto ao agravamento da crise ambiental. Diversos fatores que somatizam para este problema podem ser pontuados, como aumento populacional, aumento do consumo, aumento da demanda energética, custo-benefício de fontes não-renováveis de energia, dentre outros. Todos estes fatores estão correlacionados com a emissão de gases estufa, sendo o principal alvo de estudos o dióxido de carbono (CO₂).¹⁻⁴

Algumas das principais questões associadas ao elo emissão do CO₂ – crise ambiental podem ser colocadas, como: 1) Mudanças climáticas: o aprisionamento de calor resultante do acúmulo de gases estufa na atmosfera advindos das atividades humanas têm resultados no aquecimento global, alteração dos padrões climáticos, aumento do nível do mar e eventos climáticos extremos mais frequentes,^{5,6} 2) Acidificação dos oceanos: como resultado do CO₂ dissolvido em águas marítimas, processo que afeta a biodiversidade do ecossistema marinho,⁷ 3) Poluição do ar: principalmente pela queima de combustíveis fósseis, que além do CO₂, produz outros gases poluentes como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), matéria particulada e compostos orgânicos voláteis (VOCs) impactando na saúde humana e no ecossistema como um todo,^{8,9} 4) Desmatamento e perda de biodiversidade: as florestas agem como reserva de carbono, pois a partir da fotossíntese atuam absorvendo o CO₂. O corte de árvores contribui não somente para o aumento das emissões do dióxido de carbono, como também para a redução de biodiversidade,¹⁰ 5) Escassez de água: um problema decorrente de todas as questões anteriores, pois alteração climática impacta nos padrões de precipitação como também nas taxas de evaporação alterando a disponibilidade de água. Além

disso, a poluição afeta a qualidade da água, gerando impactos em sua biodisponibilidade.^{11,12}

A abordagem desta problemática com a iniciativa de promover a mitigação dos impactos advindos da emissão do CO₂ requer esforços concertados, que incluem a transição para fontes de energia mais limpas, melhoramento da eficiência energética, promover práticas mais sustentáveis e adaptar as medidas tomadas às mudanças climáticas atuais.¹³⁻¹⁶ Dito isto, este trabalho foi pensado para contribuir na pesquisa e desenvolvimento de estratégias que possam auxiliar nos esforços de reduzir os impactos do CO₂ por meio de complexos metálicos aplicados como catalisadores para ativação de pequenas moléculas.

O estudo da ativação de pequenas moléculas pode contribuir para a conversão e utilização do CO₂, visto que se refere ao processo de tornar a pequena molécula mais reativa permitindo a transformação química, como exemplo o próprio CO₂, em outros compostos que tenham um valor agregado.¹⁷ O dióxido de carbono é uma molécula termodinamicamente estável devido as ligações duplas entre carbono e oxigênio que têm caráter forte. Portanto, a sua ativação requer a superação dessa barreira de estabilidade. Nessa perspectiva, a conversão catalítica de CO₂ tem como principal objetivo a conversão para geração de combustíveis, por meio do estudo de catalisadores que possam ativar o dióxido de carbono.¹⁸ Existem diferentes estratégias e mecanismos para o processo de ativação do CO₂, podendo-se destacar (a) a ativação química por meio de catalisadores metálicos (principalmente metais de transição como cobre, paládio ou rutênio), agentes redutores e fotocatalise (energia luminosa associada a fotocatalisadores),¹⁹⁻²⁶ (b) ativação eletroquímica por meio da corrente elétrica sob um eletrodo podendo ou não associar a um eletrocatalisador que melhore a velocidade reacional e seletividade do processo²⁷⁻³⁰ e (c) ativação biológica por meio do funcionamento enzimático ou caminho metabólico, como por exemplo na fotossíntese, onde a enzima RuBisCO age no processo de conversão do CO₂ em compostos orgânicos.^{31,32}

O Laboratório de Metaloenzimas e Biomiméticos têm como diretriz básica buscar inspiração na estrutura das metaloenzimas e como esta afeta o mecanismo da reação em questão para a síntese de complexos metálicos que consigam mimetizar estruturalmente e/ou funcionalmente a atividade enzimática.³³⁻³⁵ Apesar de não replicarem a complexidade e eficiência enzimática, o uso de complexos miméticos apresentam as vantagens como acessibilidade sintética, reatividade personalizada, modulação de seletividade, diversidade funcional e facilitação para o entendimento mecanístico. Além dessas características, o uso de complexos miméticos provém versatilidade e tolerância a diferentes substratos e condições reacionais (temperatura, pH e solubilidade) que contrapõem as desvantagens do uso de metaloenzimas.³⁶⁻³⁸

Nesse âmbito, as Nitrogenases foram as metaloenzimas as quais baseou-se para estudar a composição estrutural pensando na performance catalítica. Na próxima seção será abordada sobre a composição estrutural e o poder catalítico destas enzimas que induziu a formulação dos complexos metálicos deste trabalho.

1.2. Nitrogenases

As Nitrogenases são metaloenzimas capazes de ativar um mol gás nitrogênio (N_2) e por consequência reduzi-lo a 2 moles de amônia (NH_3) e 1 mol de hidrogênio (H_2), como segue a reação estequiométrica $N_2 + 8e^- + 16MgATP + 8H^+ \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16 MgADP + 16P_i$. Portanto, trata-se de catalisadores naturais que são orquestradores em processos biológicos envolvidos na fixação do nitrogênio. Elas são encontradas naturalmente em organismos procarióticos, como as bactérias e o domínio *Archaea*.³⁹

O alto poder redutivo das Nitrogenases pode ser entendido quando a sua complexidade estrutural é analisada. Geralmente, essas metaloenzimas são compostas por dois componentes proteicos denominados proteína de ferro (Fe)

(homodímero como cluster [4Fe-4S]) e proteína de molibdênio-ferro (MoFe, consistem em um heterotetrâmero $\alpha_2\beta_2$). As proteínas de Fe consistem em clusters do tipo Fe-S, os quais possuem sítios de ligação com ATP. Também existem Nitrogenases que são expressas com vanádio (V) ou Fe em substituição ao Mo, que em termos comparativos reduz a atividade da redução do N_2 .^{40,41} A estrutura geral das Nitrogenases e o cofator FeMo-co podem ser vistos na Figura 1.1 a seguir enfatizando os dois componentes proteicos que a formam.

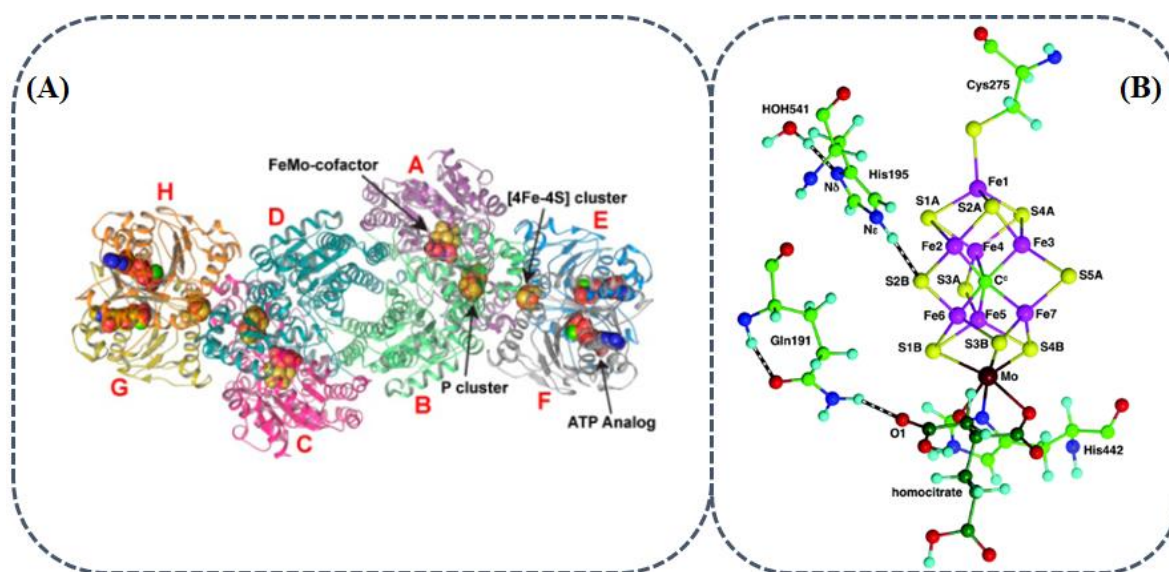


FIGURA 1.1 - (A) Estrutura geral do complexo Nitrogenase (PDB entrada 2AFK) atribuídas de A a H de acordo com a numeração do PDB. Imagem retirada de Danyal et.al^{42,43} (B) Cofator FeMo-co demonstrando as ligações com dos aminoácidos Cys275 e Hys442 e homocitrato além de interação via ligação de hidrogênio com His195 e Gln191 e W541. Esses dados são obtidos da proteína de *Azotobacter vinelandii*. Imagem retirada de Dance et.al.⁴⁴

A completa redução do N_2 é acessada pela transferência de prótons e elétrons entre as proteínas na estrutura das Nitrogenases.⁴² A transferência de elétrons inicia-se após a ligação transeunte da proteína de Fe a proteína de MoFe seguida pela hidrólise de duas moléculas de ATP. A liberação de P_i após a hidrólise e a dissociação entre as proteínas resulta na troca de duas moléculas de ATP por duas moléculas de ADP e a proteína de Fe anteriormente oxidada é

reduzida por flavodoxina/ferrodoxina.^{45,46} Outra informação adicional diz respeito a ligação do cofator FeMo-co ao homocitrato, que é coordenado ao íon Mo e responsável pelo transporte de elétrons do P-cluster ao sítio ativo.

Estudos recentes têm indicado que a ativação do N₂ no sítio ativo das Nitrogenases ocorre após a quarta redução do cofator FeMo-co, formando o estado E₄, que seria a ativação do próprio cofator. Recentemente tem-se discutido os caminhos mais favoráveis após a formação do estado E₄ para a ativação do N₂. Até então, sabe-se que para que essa ativação aconteça, deve ocorrer a liberação de H₂ gerando íons Fe em baixo estado de oxidação (Fe¹⁺ ou Fe²⁺) capazes de ativar a molécula de N₂.⁴⁷ Têm-se discutido também os diferentes mecanismos que levam ao ponto da ativação da molécula de N₂, como a via pela perda de dois hidretos (H⁻) em ponte e liberação de H₂ a partir de prótons fracamente ligados e a via pela perda de sulfeto (S²⁻).⁴⁸

Em termos de transferência de prótons, existe na estrutura das Nitrogenases o *proton wire*, que consiste em oito moléculas de águas interligadas por ligações de nitrogênio. Estas moléculas de águas têm a função de conectar a *proton bay* ao sítio ativo. A posição dos resíduos de aminoácidos é essencial para a manutenção do *proton wire*, visto que estudo relatam que a modificação de resíduos que interagem com as moléculas de água dessa estrutura pode alterar a performance catalítica.⁴⁹ Percebe-se aqui a importância da segunda esfera de coordenação na atividade das Nitrogenases, e em enzimas no geral, logo esta característica é levada em consideração para síntese de complexos miméticos no sentido de modulação estrutural de ligantes com porções estruturais que possam facilitar a aproximação e liberação do substrato/e ou moléculas auxiliaadoras através de ligações intermoleculares. A Figura 1.2 ilustra a ligação entre *proton bay* e *proton wire* ao sítio ativo das Nitrogenases.

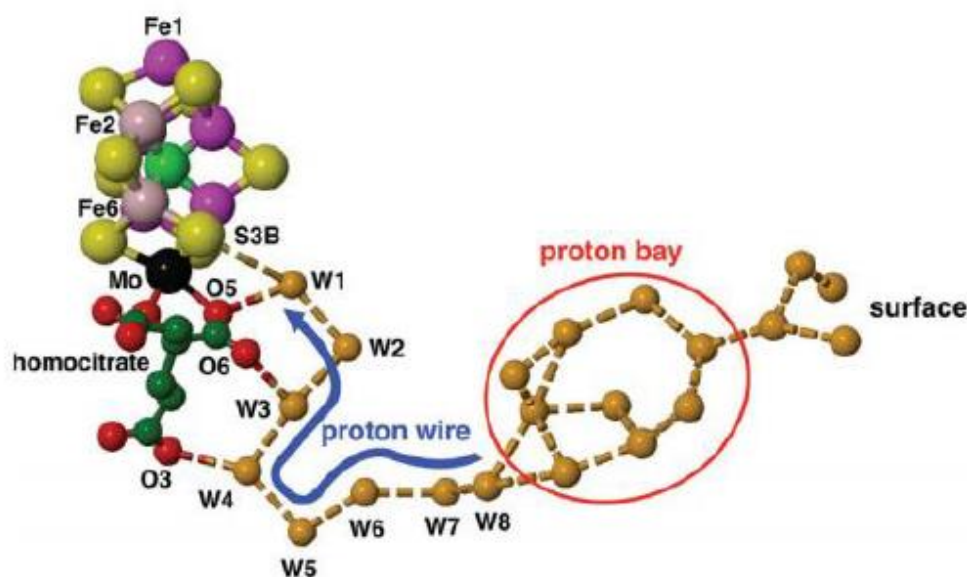


FIGURA 1.2 - Demonstração do caminho percorrido pelos prótons a partir da baía de prótons (destacado em vermelho), passando pelo fio de prótons (destacado em azul) até o cofator FeMo-co (Fe, Mo e S ilustrados por esferas amarelas, preta e lilases, respectivamente).

Alguns pontos podem ser destacados que explicariam o porquê das Nitrogenases serem o alvo para síntese de complexos miméticos para catálises de reações redutivas, como: 1) A complexidade dos caminhos de transferência de elétrons que envolve múltiplos centros metálicos e clusters de Fe-S; 2) Presença de sítios específicos para ligação e ativação do N_2 ; 3) Os efeitos cooperativos dos sítios de transferência de prótons e elétrons, pela presença de porções estruturais e resíduos de aminoácidos que facilitam esse transporte; 4) Estudo mecanístico das Nitrogenases que fornecem informações valiosas para projetos de síntese de complexos miméticos no sentido de investigação de mecanismo de reação e intermediários envolvidos.

Estudos têm relatado que essa metaloenzima também tem a capacidade de ativar outros substratos e mediar reações redutivas não somente com o N_2 . Há relatos que mostram a redução de moléculas com ligação dupla e tripla, como é o caso do acetileno ($HCCH$) a etileno (H_2CCH_2),⁵⁰ íon azida (N_3^-)

a N_2 e NH_3 ,⁵¹ e CO_2 a diferentes produtos de redução como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH) e metano (CH_4), dentre outros substratos que podem agir como inibidores.^{52,53} Essa capacidade de ativar diferentes substratos possibilita aplicação das Nitrogenases na ativação de pequenas moléculas para obtenção dos mais diversos produtos, que depende do objetivo do processo.

Uma alternativa de alcançar a eficiência das Nitrogenases é a síntese de miméticos estruturais. Diversos relatos que mimetizam a estrutura dessa metaloenzima podem ser encontrados, onde alguns exemplos são ilustrados na Figura 1.3. Speelman et. al⁵⁴ apresentaram estudos com um complexo de Fe^{2+} baseado em um ligante na forma tiolato (RS^-) susceptível a coordenação do N_2 (Figura 1.3A), porém com baixo rendimento de conversão do substrato a NH_3 , não sendo observada performance catalítica. O comportamento foi atribuído a presença do sistema π advindo do areno na estrutura do ligante que resulta na ligação fraca com N_2 além da acidez do próprio ligante que resulta em decomposição durante a reação.⁵⁴ Outros modelos, como no exemplo do trabalho de Yang et.al, concentram-se na mimetização de intermediários-chave do mecanismo de ação das Nitrogenases, como ilustrado na Figura 1.3B, não considerando a aplicabilidade prática para ativação e conversão do N_2 e/ou de outros substratos aplicáveis às Nitrogenases.⁵⁵

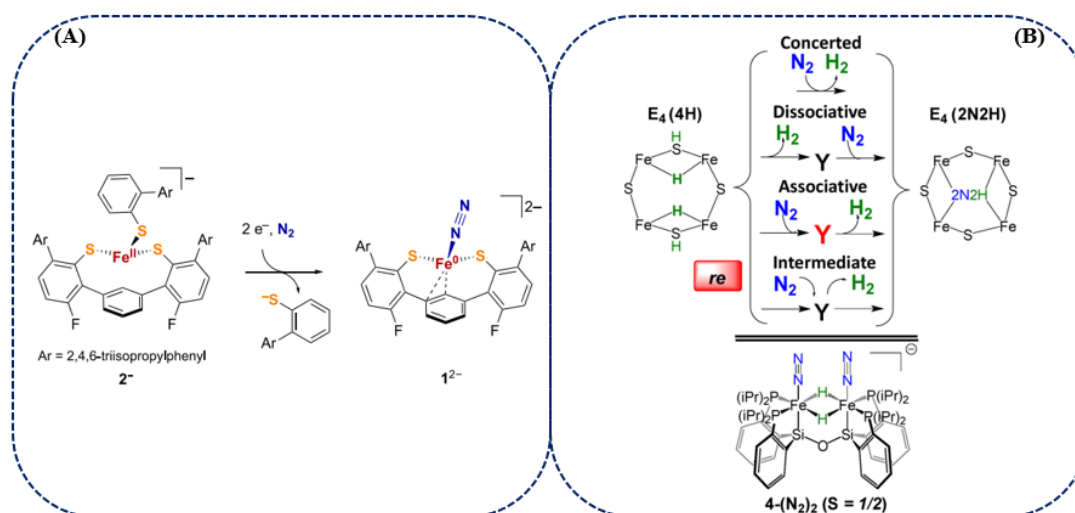


FIGURA 1.3 - Exemplos de complexos miméticos estruturais das Nitrogenases.

Percebe-se pelos exemplos que o uso de complexos miméticos estruturais das Nitrogenases traz consigo duas principais desvantagens como complicações sintéticas e de instabilidade dos compostos, principalmente devido ao uso de Fe¹⁺ e Fe²⁺ reconhecidamente instáveis e ligantes sulfurados, apesar da similaridade estrutural, não apresentam atividade catalítica compatível. Portanto, o trabalho visa obter complexos miméticos funcionais, ou seja, com base no entendimento de como ocorre a atividade das Nitrogenases, planejar complexos metálicos que tenham características parecidas com os pontos de destaque da metaloenzima, que são a capacidade de transferência de próton-elétrons no sítio ativo e presença de porções estruturais que possam cooperar para ligação e ativação do substrato, bem como a saída do produto.

Dessa maneira, na tentativa de solucionar as problemáticas associadas à mitigação do CO₂, ao uso das Nitrogenases em laboratório devido à complexidade estrutural e condições restritas de usabilidade, e aos complexos metálicos miméticos estruturais com baixa estabilidade e desafios sintéticos, uma parcela do trabalho foi atribuída ao *design* dos ligantes.

1.3. Design de ligantes

O *design* de ligantes desempenha um papel crucial na síntese de complexos miméticos enzimáticos podendo fornecer algumas vantagens e contribuir para a eficiência do processo.⁵⁶ Algumas das vantagens e aspectos relacionados a este tema podem ser visualizados no esquema da Figura 1.4.

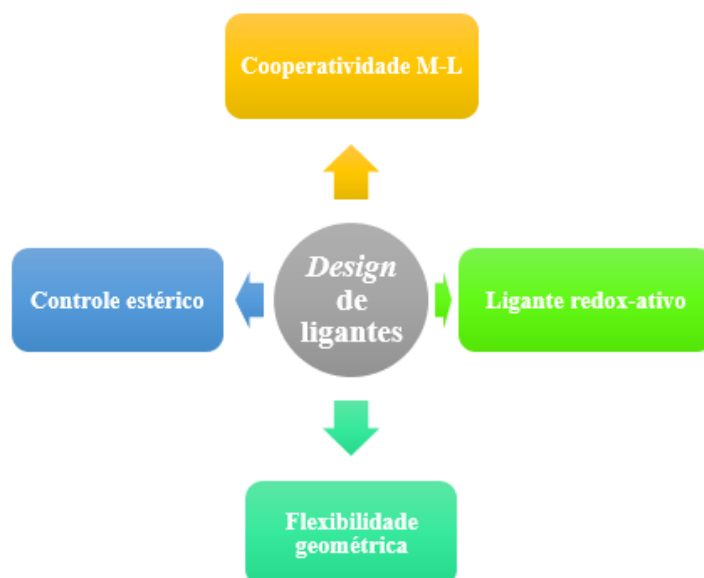


FIGURA 1.4 - Esquema explicativo sobre as quatro principais vantagens associadas ao design de ligantes.

A flexibilidade geométrica promovida pela associação metal-ligante permite melhorar a atividade para reações específicas, visto que a modulação da estrutura do ligante em modelos flexíveis auxilia na mudança conformacional facilitando a acomodação do substrato. Diretamente correlacionado a isso, a configuração do ligante também afeta a esfera de coordenação do centro metálico, ou seja, a geometria do complexo obtido e por conseguinte a acessibilidade ao centro metálico. Além disso, dependendo dos grupos funcionais que compõem a estrutura do ligante e também da natureza do centro metálico, pode ocorrer a cooperação M-L, onde os grupos funcionais podem agir interagindo diretamente com o substrato ou participando do próprio mecanismo da reação.

A cooperação M-L pode ser mais significativa quando há uso de ligantes redox-ativos em complexos metálicos aplicados em catálises de transferência de elétrons.⁵⁶ Essa classe de ligante também é conhecida como ligante não-inocente e na prática significa que são ligantes ativos na performance catalítica dos complexos metálicos.^{57,58} A reatividade de complexos com ligantes redox-ativos depende do tipo de metal ao qual o ligante está coordenado, podendo ser classificada como 1) *Ligand-Assisted Metal-Centered Reactivity*, quando o ligante age como reserva de elétrons e o íon metálico coordena e libera o produto,⁵⁹ 2) *Ligand-Centered Reactivity*, quando o metal tem apenas o papel de carrear o ligante redox-ativo^{60,61} e 3) *Metal-Assisted Ligand-Centered Reactivity*, quando o íon metálico tem a função de reserva de elétrons enquanto o ligante interage com o substrato e libera o produto.⁶²⁻⁶⁴

Conseqüentemente, o uso de ligantes não-inocentes altera e melhora a performance catalítica de complexos metálicos, e por isso transforma-os em candidatos no campo da catálise. São principalmente requeridos em catálises de oxidorredução, podendo-se citar oxidação da água,^{65,66} oxidação de álcoois,⁶⁷ ativação do CO₂,⁶⁸ produção e oxidação de H₂,^{69,70} dentre outras. Estas aplicações ganharam atenção após a descoberta de radicais localizados em ligações metal-ligante no sítio ativo de metaloenzimas como a Galactose Oxidase (baseada em cobre) e Hidrogenases, onde o estudo mecanístico mostra que são cruciais para a atividade dessas enzimas.^{71,72}

Exemplos do *design* de ligantes para síntese de complexos miméticos enzimáticos e como eles afetam a resposta catalítica podem ser dados pelos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Metaloenzimas e Biomiméticos e sustentam a *expertise* do grupo de pesquisa nesta área. Por exemplo, foram sintetizados complexos binucleares de Ni²⁺ com ligantes bis-triazóis coordenados via hidroxil em ponte entre os dois íons metálicos (Figura 1.5A). Estes complexos foram aplicados como miméticos estruturais e funcionais da Urease Jack Bean, onde foi possível estudar o mecanismo de formação de NH₃ a partir da ureia. A

importância da segunda esfera de coordenação para a hidrólise da ureia foi demonstrada quando se analisou dois miméticos estruturais (Figura 1.5B), verificando-se diferença no intermediário de reação entre os miméticos e metaloenzima, apesar do mesmo produto. Isso foi possível porque a amônia pode ser formada a partir de dois mecanismos diferentes partindo-se da ureia como substrato, e este resultado enfatizou a importância da segunda esfera de coordenação no mecanismo enzimático.⁷³

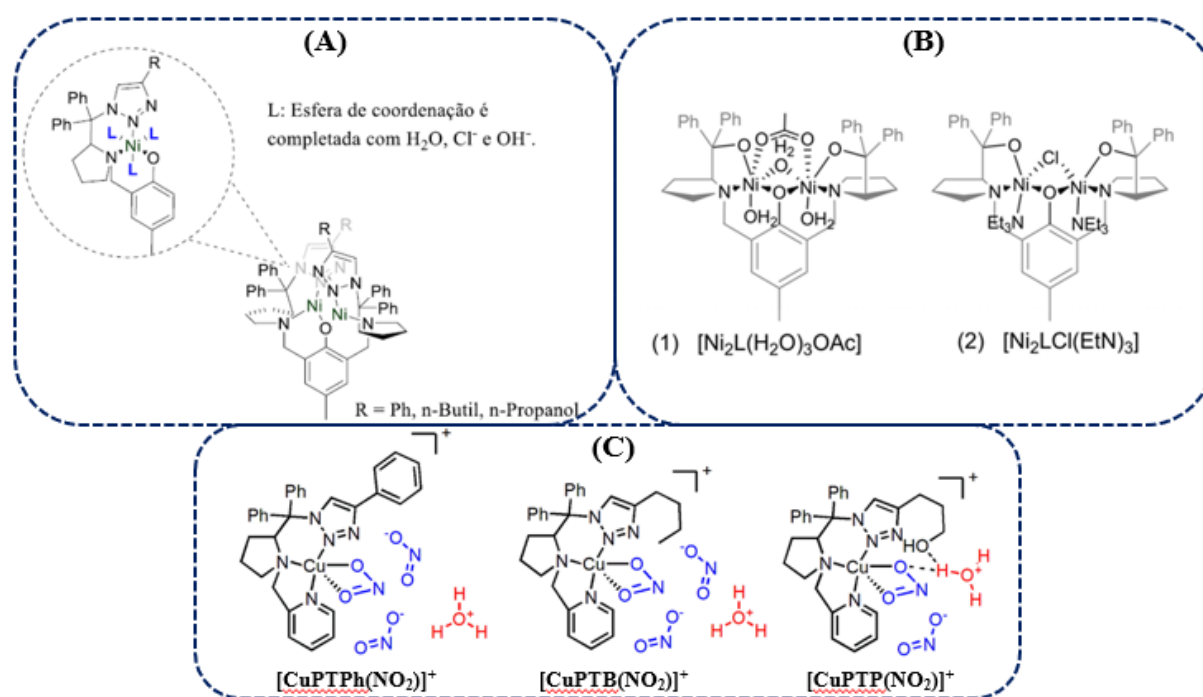


FIGURA 1.5 - Exemplo de trabalhos desenvolvidos no LabMeeB envolvendo desing de ligantes para (A) Miméticos estruturais da Urease Jack bean (trabalho não publicado), (B) Relevância da segunda esfera de coordenação no mecanismo de decomposição da ureia (Imagem com modificação de Martins et.al)⁷³ e (C) Miméticos estruturais da Nitrito Redutase e importância do grupo substituinte na eficiência catalítica (Imagem com modificação de Ferreira et.al)⁷⁴.

Recentemente, estudos em nosso laboratório com complexos de Cu^{2+} miméticos estruturais da Nitrito Redutase (Figura 1.5C) mostraram novamente a importância da segunda esfera de coordenação da atividade catalítica, porém neste

caso na performance catalítica dos complexos, onde o ligante com substituinte hidroxil (-OH) mostrou-se fundamental na etapa de protonação do nitrito (NO_2^-) coordenado ao centro metálico mediante interação por ligação de hidrogênio com H_3O^+ , enquanto os demais substituintes alifático e aromático não permitem essas interações.

Assim sendo, analisando-se o *background* fornecido pelo LabMeeb como também os exemplos dos trabalhos desenvolvidos pelo grupo, a concepção dos complexos de Cu^{2+} foi pautada seguindo alguns pontos: 1) Na presença de um íon metálico reconhecidamente capaz de alterar o estado de oxidação conforme o caminho da reação, característica fundamental na atividade das Nitrogenases e cumprida pelo cobre; 2) Trabalhos anteriores do grupo que mostram que complexos de Cu^{2+} podem ser reduzidos quimicamente ou eletroquimicamente e a importância da segunda esfera de coordenação tanto por influenciar interações intermoleculares no entorno do centro metálico⁷⁴ quanto por modular a conformação espacial do complexo em solução através do impedimento estérico de substituintes,⁷⁵ e 3) Ligantes que possam ter atividade redox e auxiliar na performance catalítica dos complexos, como as bases de Schiff.⁷⁵

Os ligantes bases de Schiff são bastante utilizados para síntese de complexos aplicados em catálise^{76,77} por características como fácil modulação estrutural, que incrementa funções eletrônicas e estéricas ao ligante,⁷⁸ fácil obtenção, mediante condensação entre uma amina primária e um grupo carbonílico advindo de cetona ou aldeído,⁷⁹ e relativa estabilidade. Também são usados frequentemente para composição estrutural de complexos aplicados em reações mimético-enzimáticas, porque a presença de átomos doadores como N, O e S permitem mimetizar a primeira esfera de coordenação de metaloenzimas.⁸⁰⁻⁸³

A relevância das bases de Schiff como plataforma para obtenção de ligantes não-inocentes foi verificada no primeiro relato do uso dessa classe de

ligantes coordenado ao Al^{3+} , não pertencente aos metais de transição. Foi observado que a catálise ocorreu inteiramente sob o ligante (*Ligand-Centered Reactivity*), mediante redução do grupo imina e eventos de protonação resultando na produção de H_2 .⁸⁴ Outros trabalhos com ligantes tiosemicarbazonas, semelhantes às bases de Schiff, mostram a influência do comportamento redox do ligante na performance catalítica tanto *metal-free* quanto compondo complexos, por exemplo quando coordenado ao Zn^{2+} ,⁶⁰ que é um íon metálico sem função redox e ao Ni^{2+} , que assiste a catálise por meio da transferência de elétrons.⁸⁵

Em visto disso, ligantes bases de Schiff foram usados como composição estrutural para os complexos de Cu^{2+} deste trabalho, modificados com substituintes que permitam estudar a influência da interação via ligação de hidrogênio no sentido de facilitar a transferência de prótons. Diversos exemplos de bases de Schiff relatadas na literatura são advindas do salicilaldeído, porque quando condensado com uma amina primária fornece dois pontos de coordenação do tipo N,O. Logo, os substituintes que serão avaliados podem ser provenientes do salicilaldeído em posição *orto* ao fenol, como ilustrado pela Figura 1.6.

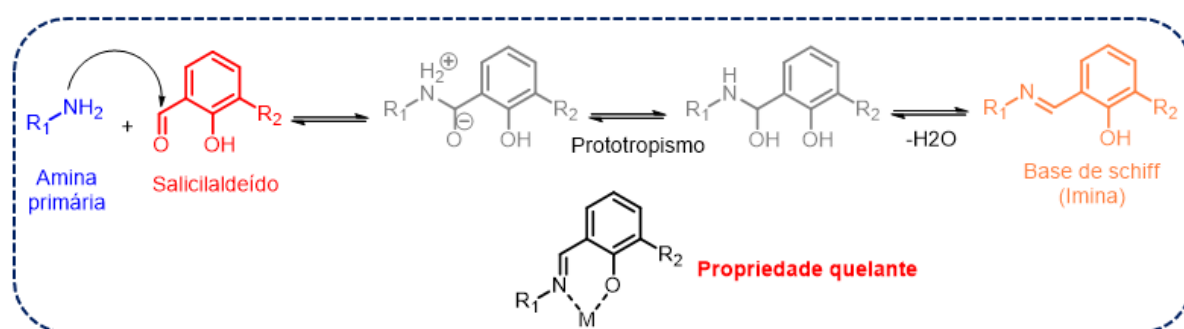


FIGURA 1.6 - Representação do mecanismo de formação de iminas a partir da condensação de uma amina primária com salicilaldeído.

No *design* dos ligantes também foi levado em consideração que em trabalhos anteriores percebeu-se a influência do grupo piridínico na estabilidade de complexos Cu^{2+} coordenados a ligantes do tipo N,N,N.⁷⁴ Aliado a isso, geralmente os ligantes sintetizados no LabMeeB são provenientes de

aminoácidos, como é o caso do *L*-Prolina em trabalhos já publicados,^{73,75} molécula reconhecidamente aplicada como organocatalisador em diferentes tipos de reação.^{86,87} O uso de ligantes advindos de aminoácidos é interessante em termos de catálise devido ao fornecimento de características como assimetria estrutural e presença de sítios básicos.⁸⁷⁻⁸⁹

Para efetivamente justificar o uso de complexos de Cu^{2+} como miméticos funcionais das Nitrogenases, estes foram avaliados tanto na ativação e redução do CO_2 , ligado especificamente a problemática central, quanto para um substrato similar ao N_2 , porém energeticamente mais reativo, a azida (N_3^-). Isto também, porque, como será colocado na próxima seção, complexos de cobre têm demonstrado funcionalidade para ativação de azidas orgânicas

A correlação que se faz entre a metaloenzima e os complexos é a necessidade de pontos estruturais que facilitem a troca de prótons, que será fornecida por substituintes na estrutura do ligante e possibilidade de transferência de elétrons no entorno do sítio ativo, que será possibilitada pelo uso do íon Cu^{2+} como centro metálico e as bases de Schiff como ligante redox-ativo.

1.4. Complexos de cobre em redução de azidas

Complexos de Cu^{2+} e Cu^{1+} já são amplamente reconhecidos como catalisadores da reação de formação de 1,2,3-triazóis 1,4-disubstituídos partindo de alcinos terminais e azidas orgânicas, conhecida como cicloadição [3+2] ou Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC).⁹⁰⁻⁹⁴ Porém, poucos são os trabalhos que atribuem a funcionalidade de redução de azidas aos complexos deste metal.

De acordo com dados da literatura, azidas orgânicas podem ser ativadas por complexos de Cu^{1+} para envolvimento em catálise de formação de ligação C–N, como a aziridinação e aminação. Em termos de mecanismo, a ativação ocorre através da formação de um intermediário nitreno de cobre (Cu^{1+} -

NR) pela perda de N_2 . Há alguns exemplos da formação desse intermediário, como no artigo de Corona et. al⁹⁵ a formação de um complexo a temperatura ambiente baseado no Cu^{1+} -NR após coordenação de um ligante macrocíclico com uma azida como um dos pontos de coordenação que participa de reação de transferência de prótons (*H-atom Transfer*, HAT) para formação de ligação C-H. Este complexo é estável a temperatura ambiente graças a natureza quelante do ligante empregado (Figura 1.7A). Já Bakhoda et. al⁹⁶ demonstrou a formação de uma dicetimida coordenado ao Cu^{2+} a partir de um intermediário Cu^{1+} -NR após reação com arilazida 2,6-dissubstituída (Figura 1.7B), mostrando o envolvimento da transferência de elétrons do metal ao nitreno coordenado e formação de um radical na posição 4 do anel para formação do dímero.

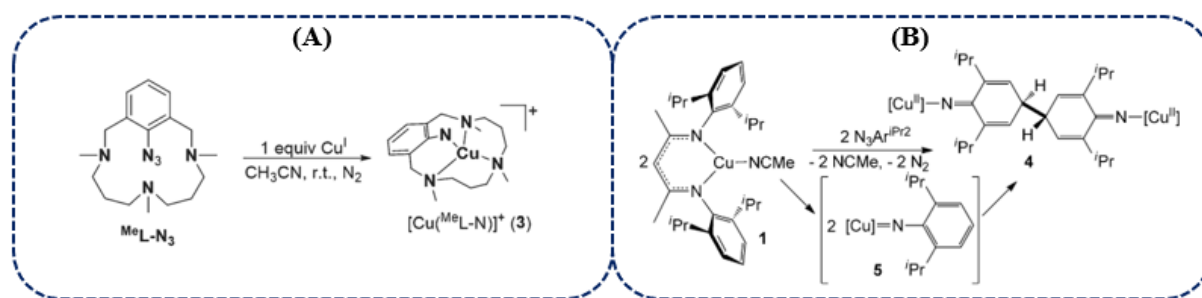


FIGURA 1.7 - Complexos de cobre reportados pela literatura aplicados para ativação de azidas e formação de nitrenos de Cu^{1+} (a) intramolecular partindo do próprio ligante coordenado e (b) a partir de uma azida orgânica como substrato.

A importância do estudo mecanístico da ativação de azidas também é interessante quando se pensa no papel das aminas como grupos funcionais essenciais para indústria farmacêutica.^{97,98} Normalmente, a síntese de aminas requer o uso de amidas ou carbamatos, que são moléculas que requerem grupos protetores e baixa solubilidade. Logo, as azidas funcionam como via alternativa atrativa para obtenção de aminas por se tratar de moléculas pouco reativas, fácil manuseio e solúveis.^{99,100} Outro fator que fortifica a proposta de estudar complexos de cobre para esta finalidade é disponibilidade e baixo custo dos metais da 1ª série de transição frente a maneira tradicional de síntese de amina

partindo de azida pela reação de Staudinger que requer uso de fosfinas ou fosfetos e por isso formação de subprodutos de fosfina oxidada.^{101,102} Dito isto, segue-se para proposta geral do trabalho, onde as estruturas dos complexos foram planejadas seguindo os conhecimento levantados .

2. OBJETIVOS

Esta tese tem como objetivo geral a síntese de complexos de Cu^{2+} aplicados em reações redox tendo como inspiração principal as Nitrogenases. Duas reações foram utilizadas como plataforma de estudo: as reações de redução do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno e dióxido de carbono a diferentes produtos de redução. As estruturas propostas dos complexos são ilustradas na Figura 2.1. Os ligantes L1 e L2 são não-piridínicos e dão origem a série 1, enquanto os ligantes L3 e L4 que são piridínicos correspondem a série 2.

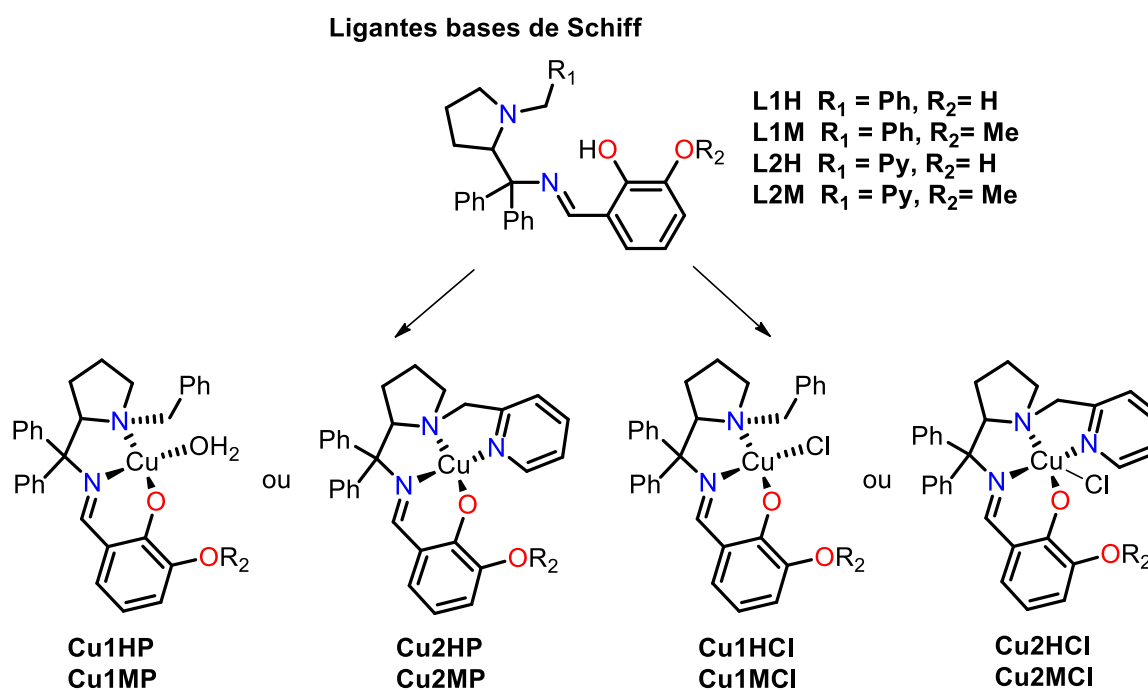


FIGURA 2.1 - Estruturas propostas para os complexos de Cu^{2+} separados em duas séries. A série 1 corresponde aos complexos não piridínicos e a série 2 corresponde aos complexos piridínicos.

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar os ligantes bases de Schiff das séries 1 e 2, e caracterizar pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C uni- e bidimensionais, Espectroscopias na Região do Infravermelho, Ultravioleta e Visível,

Espectrometria de Massas, Voltametria Cíclica e Difração de Raios X, quando obtidos monocristais;

- Sintetizar os complexos de Cu^{2+} oriundos do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e CuCl_2 com os ligantes bases de Schiff previamente obtidos e caracterizar pelas mesmas técnicas aplicadas sob os ligantes com acréscimo da Análise Elementar, Condutividade e Ressonância Paramagnética Eletrônica.
- Avaliar a redução *in situ* dos complexos através do Ascorbato de Sódio como agente redutor de sacrifício;
- Avaliar a catálise da redução molecular do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno;
- Estudar o mecanismo da redução molecular do substrato azido com a finalidade de identificação de intermediários por meio de diferentes técnicas para propor o ciclo catalítico;
- Avaliar a catálise da redução eletroquímica do substrato dióxido de carbono pelas vias molecular com Ascorbato de Sódio como agente redutor de sacrifício e eletrocatalítica;
- Identificar e quantificar os produtos de redução do dióxido de carbono;
- Atribuir as espécies ativas na tentativa de propor o mecanismo para redução eletroquímica do dióxido de carbono.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes utilizados para síntese de compostos como também nos estudos catalíticos foram de grau analítico e sem prévia purificação. A exceção ocorreu com o reagente $\text{SOCl}_2(\text{s})$ que é utilizado na reação de esterificação do aminoácido L-Prolina e que necessitou ser purificado previamente por destilação.

Todos os solventes utilizados foram de grau analítico e purificados por meio de destilação quando requerido pelo procedimento.

3.2. Síntese dos ligantes

As sínteses das moléculas orgânicas prévias aos ligantes foram iniciadas partindo-se do aminoácido *L*-Prolina, como ilustrado no Esquema 3.1. As reações foram acompanhadas por meio de cromatografia em camada delgada (CCD) em plaquinhas de sílica e estas foram reveladas com soluções de $\text{I}_2(\text{s})$, vanilina e ninidrina, como também sob lâmpada UV a 254 nm. A confirmação estrutural foi realizada mediante a correlação de deslocamentos químicos (δ , ppm), multiplicidades e constantes de acoplamento (J, Hz) adquiridos pelos espectros de RMN ^1H e ^{13}C unidimensionais dos compostos sintetizados em laboratório em comparação aos reportados pela literatura.^{103–107}

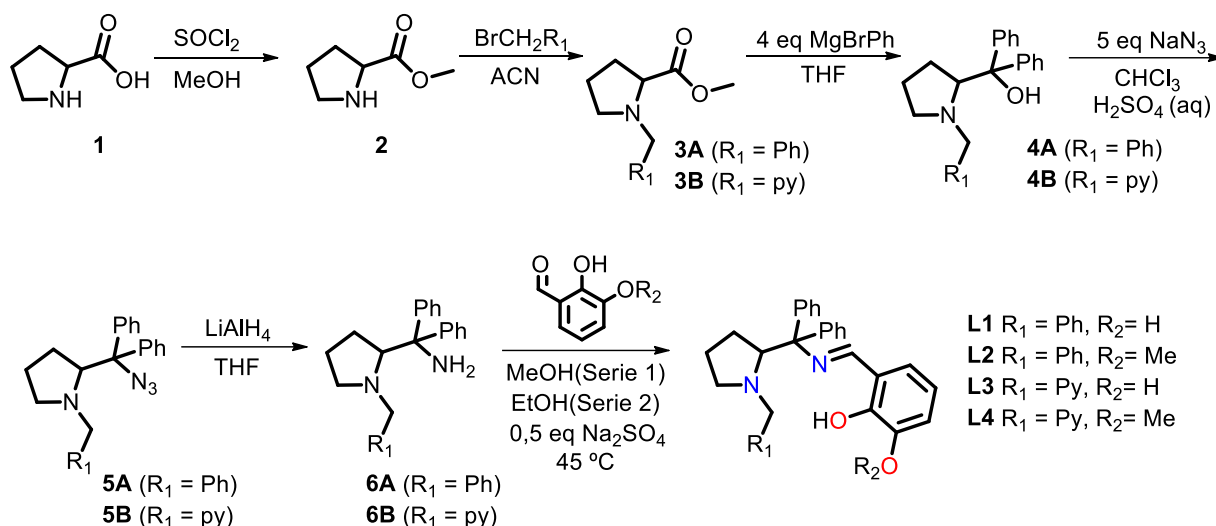


FIGURA 3.1 - Representação do esquema de síntese para as moléculas orgânicas e ligantes desta tese.

Nas próximas seções serão descritas as sínteses apenas das moléculas orgânicas inéditas (5B e 6B) bem como dos ligantes (L1H, L2H e L2M).

3.2.1. Síntese da molécula 2-((2-(azidodifenilmetil)pirrolidin-1-il)metil)piridina (5B)

1,00 g de 4B (2,90 mmol) foi adicionado a 40 mL de CHCl_3 , com seguida adição gota-a-gota de 10 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (75% v/v) a 0 °C (banho de gelo). Em seguida, 0,95 g de $\text{NaN}_3(\text{s})$ (5, eq) foi adicionado e a temperatura aumentada e estabilizada a 12 °C. Após 18 horas sob forte agitação, a reação foi neutralizada com uma solução saturada de $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, extraída com CH_2Cl_2 , seca com $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ anidro e rotoevaporada até securo para obtenção de um óleo amarelo castanho. Rendimento: ~100%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,43 (d, 1H); 7,61 (td, 1H); 7,51 (d, 2H); 7,46 (d, 2H); 7,38-7,20 (m, 8H); 7,11 (t, 1H); 4,20 (dd, 1H); 3,88 (d, 1H); 3,66 (d, 1H); 2,88 (m, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,10 (m, 1H); 1,86 (m, 1H) 1,63 (m, 1H) 1,37 ppm (m, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 148,29; 141,60; 141,17; 137,09; 128,49; 128,41; 128,24; 127,85; 123,08; 122,32; 77,36; 76,20; 71,64; 62,85; 55,73; 29,84; 24,34 ppm.

3.2.2. Síntese da molécula difenil(1-(piridin-2-ilmetil)pirrolidin-2-il)metanamina (6B)

544,1 mg de 5B (1,47 mmol) foi adicionado a 5 mL de THF previamente destilado em balão Schlenk sob argônio. Logo após, 223,9 mg de $\text{LiAlH}_4(\text{s})$ (5,89 mmol) foi adicionado a 0 °C (banho de gelo). Após 8 horas em refluxo, a mistura reacional foi deixada *overnight* a temperatura ambiente sob agitação. Ao passar esse tempo, uma solução saturada de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ foi adicionada gota-a-gota até não observar nenhuma mudança visual. A mistura foi filtrada à vácuo e a solução sobrenadante foi levada a extração líquido-líquido com CH_2Cl_2 , onde a fase orgânica foi seca com $\text{MgSO}_4(\text{s})$ e rotoevaporada para concentração do produto. À solução foi adicionada uma mistura equivalente de hexano e éter dietílico e deixada sob lenta evaporação até a formação de um sólido cristalino branco. Rendimento: 40%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,42 (d, 2H); 7,62 (t, 1H); 7,54 (t, 2H); 7,32 (t, 3H); 7,23 (t, 2H); 7,18 (t, 2H), 7,13 – 7,03 (m, 2H); 4,04 (dd, 1H); 3,32 (d, 1H); 3,12 (d, 1H); 2,99 – 2,91 (m, 1H); 2,53 (bs, 2H); 2,47 – 2,37 (m, 1H); 2,28 – 2,15 (m, 1H); 1,86 – 1,76 (m, 1H); 1,76 – 1,67 (m, 1H) e 1,63 – 1,48 ppm (m, 1H).

3.2.3. Síntese dos ligantes L1H, L2H e L2M

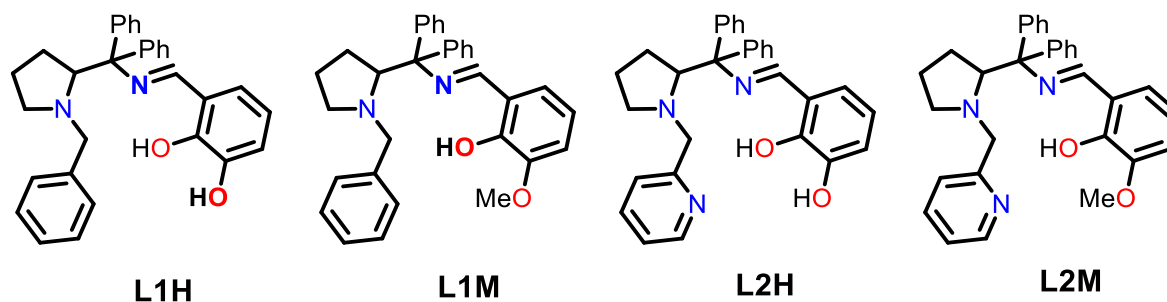


FIGURA 3.2 - Representação estrutural dos ligantes.

Os ligantes da série 1 foram sintetizados por meio da mesma metodologia já reportada pelo grupo.⁷⁵ Os ligantes da série 2 foram sintetizados seguindo o mesmo protocolo, porém com pequenas modificações como descrito a seguir.

45,0 mg de 6B (0,1309 mmol) e 0,5 mg de NaOH(s) (10% mol) foram adicionados em um balão de reação contendo 2,0 mL de CH₃CH₂OH(l). Após 30 minutos sob agitação a temperatura ambiente, 1,05 equivalentes do derivado do salicilaldeído para obtenção de cada ligante foi adicionado, onde 19,0 mg de 2,3-dihidroxibenzaldeído para L2H e 21,9 mg de 2-hidroxi-3-metoxilbenzaldeído para L2M. Também foi adicionado 9,0 mg de Na₂SO₄(s) (0,5 eq) como agente secante. A reação foi deixada sob agitação a 40 °C e acompanhada por plaquinhas de cromatografia em camada delgada até haver nenhuma mudança no consumo dos reagentes. Após 24 horas, a mistura reacional foi filtrada e lavada extensivamente com etanol para obtenção de um sólido amarelo o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel como fase estacionária e mistura de solvente metanol/diclorometano (2,5/97,5) como fase móvel para obtenção dos compostos amarelos purificados. Rendimentos: 45 e 40% para L2H e L2M, respectivamente.

L1H. FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3552, 3468, 3412, 3238, 3084, 3057, 3026, 2964, 2874, 2793, 1655, 1626, 1581, 1545, 1495, 1460, 1446, 1358, 1275, 1234, 1209, 1190, 1028, 1003, 856, 738, 700, 638, 474, 403 cm^{-1} .

UV-Vis (nm, metanol): 248 ($11500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$); 300 ($6871 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 430 nm ($1701 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6): 7,85 (s, 1H), 7,52 (d, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,40 – 7,00 (m, 11 H), 6,88 (d, 1H), 6,37 (t, 1H), 6,20 (d, 1H), 3,73 (dd, 1H), 3,27 (d, 1H), 3,01 (d, 1H), 2,92 (t, 1 H), 2,10 – 2,00 (m, 1H), 1,85 – 1,75 (m, 1H), 1,50 (m, 1 H), 1,20 – 1,10 ppm (m, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, C_6D_6): 163,35, 159,47, 148,30, 144,33, 141,91, 140,58, 130,40, 128,06, 127,35, 126,99, 122,69, 116,43, 116,25, 116,04, 76,02, 71,63, 62,16, 55,43, 30,87, 24,19 ppm.

L2H. FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3553, 3476, 3412, 3238, 3057, 3028, 2964, 2872, 2804, 1626, 1595, 1545, 1491, 1466, 1446, 1358, 1273, 1235, 1207, 1190, 1030, 1005, 995, 850, 748, 703, 623, 472, 405 cm^{-1} .

UV-Vis (nm, metanol): 254 ($10826 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$); 262 ($10604 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$); 298 ($5480 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 430 nm ($2283 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 8,28 (d, 1H), 7,82 (s, 1H), 7,33 – 7,23 (m, 9H), 7,15 – 6,96 (m, 5H), 6,84 (dd, 1H), 6,49 (dd, 1H), 6,37 (t, 1H), 4,12 (dd, 1H), 3,39 (d, 1H), 3,18 (d, 1H), 2,89 (t, 1 H), 2,29 – 2,16 (m, 2H), 1,74 – 1,63 (m, 1H), 1,52 – 1,41 (m, 1H), 1,20 – 1,05 (m 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 163,02, 162,73, 160,25, 148,19, 130,20, 130,01, 128,80, 128,40, 128,13, 127,98, 127,40, 122,89, 122,79, 121,70, 114,76, 77,36, 75,94, 71,56, 63,18, 55,43, 30,77, 24,44 ppm.

L2M. FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3547, 3477, 3412, 3236, 3055, 2964, 2872, 2804, 1620, 1593, 1568, 1491, 1474, 1468, 1460, 1446, 1271, 1252, 1080, 1007, 993, 984, 839, 781, 748, 738, 703, 621, 476, 401 cm^{-1} .

UV-Vis (nm, metanol): 244 ($12148 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$); 262 ($9187 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$); 296 ($6645 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 424 nm ($1295 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 15,25 (bs, 1H), 8,27 (d, 1H), 7,91 (s, 1H), 7,41 – 7,19 (m, 9H), 7,08 (t, 2H), 7,04 – 6,95 (m, 2H), 6,84 (dd, 1H), 6,67 – 6,60 (m, 2H), 4,09 (dd, 1H), 3,87 (s, 3H), 3,44 (d, 1H), 3,30 (d, 1H), 2,90 – 2,82 (m, 1H), 2,27 – 2,15 (m, 2H), 1,72 – 1,63 (m, 1H), 1,52 – 1,42 (m, 1H), 1,26 – 1,16 ppm (m, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 164,25, 160,19, 155,15, 149,32, 147,70, 144,55, 142,24, 137,07, 130,33, 128,75, 128,43, 128,04, 127,56, 126,95, 123,86, 123,20, 121,75, 118,05, 117,01, 113,65, 77,69, 72,15, 63,65, 56,07, 55,49, 30,71, 24,59 ppm.

3.3. Síntese dos complexos de Cu^{2+}

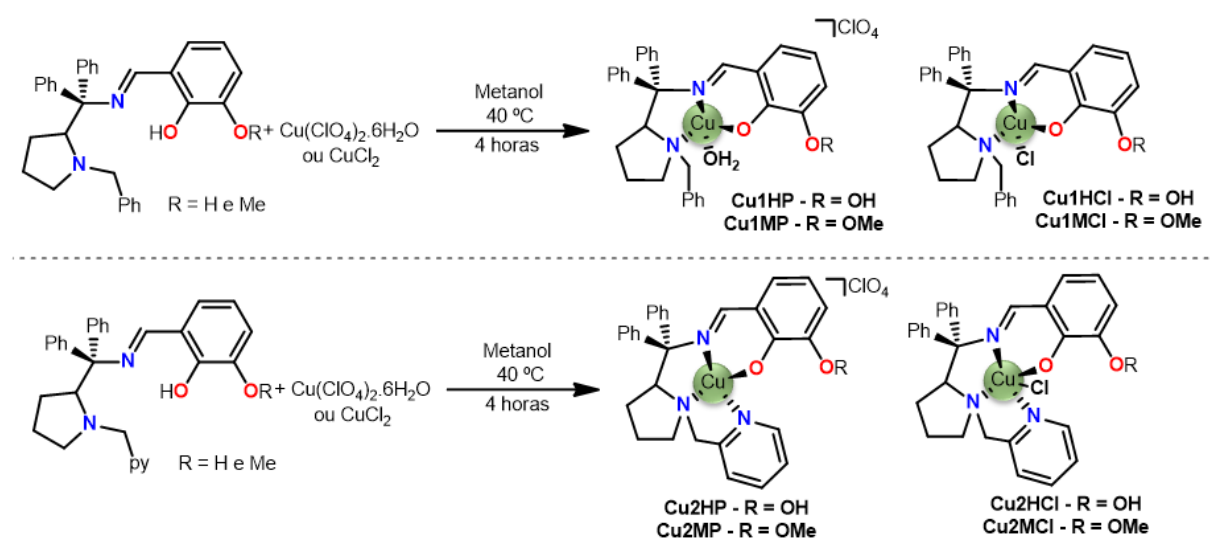


FIGURA 3.3 - Representação do esquema de síntese dos complexos de Cu^{2+} desta tese.

Os complexos Cu1MP e Cu1MCl têm suas sínteses descritas pelo grupo.⁷⁵ Portanto, devido às semelhanças com os demais complexos, as sínteses foram realizadas com protocolo semelhante ao relatado. Em um balão reacional foram adicionados os sais $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,23 mmol, 1,1 eq) ou CuCl_2 anidro

(0,23 mmol, 1,1 eq) em 6,0 mL de metanol previamente destilado. A mistura foi deixada a 40 °C por 10 minutos com seguida adição do ligante (0,21 mmol, 1,0 eq). Após 4 horas, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada para separação de qualquer sólido insolúvel. Ao sobrenadante foi adicionada água destilada para precipitação dos compostos (exceção para os complexos Cu₂HCl e Cu₂MCl os quais continuaram solúveis após adição de água). A mistura foi centrifugada e o sólido obtido foi lavado extensivamente com água e estocado em dessecador sob vácuo por 3 dias antes do uso. Para os complexos Cu₂HCl e Cu₂MCl, a mistura aquosa foi evaporada à secura sob pressão reduzida, o sólido lavado com água gelada e estocado sob vácuo por 3 dias antes do uso. A Tabela 3.1 lista os valores de rendimentos, cor dos sólidos e solubilidade relativa dos complexos. Em seguida estão colocados os resultados analíticos de análise elementar e espectrometria de massas de alta resolução nas Tabelas 3.2 e 3.3.

TABELA 3.1 - Valores de rendimento, cor dos sólidos e solubilidade relativa dos complexos de Cu²⁺ sintetizados.

	Rendimento, %	Cor	CH₃CN	CH₃OH	H₂O
Cu1HP	63	Marrom	XXX	XX	-
Cu1HCl	46	Marrom	XXX	XX	-
Cu1MP	74	Verde-escuro	XXX	XX	-
Cu1MCl	53	Verde-musgo	XXX	XX	-
Cu2HP	70	Verde-pálido	XXX	XX	-
Cu2HCl	67	Marrom	XXX	XX	X
Cu2MP	86	Verde-escuro	XXX	XX	-
Cu2MCl	60	Marrom	XXX	XX	X

- : insolúvel; X : pouco solúvel; XX : solúvel; XXX : muito solúvel.

TABELA 3.2 - Valores de análise elementar teórico e calculado, condutividade molar e massa molar atribuída para os complexos.

	$\%C_{TEO}$ ($\%C_{EXP}$)	$\%H_{TEO}$ ($\%H_{EXP}$)	$\%N_{TEO}$ ($\%N_{EXP}$)	$^a\Lambda_M$ (μS cm^{-1})	Fórmula Molecular
[Cu(Cl)L1M(MeOH)]	65,34(65,71)	5,82(6,43)	4,62(4,86)	39,4	C ₃₃ H ₃₅ ClCu N ₂ O ₃
[Cu(Cl)L1H(MeOH)]	64,86(64,90)	5,61(5,64)	4,73(4,76)	13,3	C ₃₂ H ₃₃ ClCu N ₂ O ₃
[CuL2M]Cl	64,69(64,73)	5,25(5,42)	7,30(7,41)	57,8	C ₃₁ H ₃₀ ClCu N ₃ O ₂
[Cu(Cl)L2H]	64,16(64,24)	5,03(5,34)	7,48(7,96)	50,6	C ₃₀ H ₂₈ ClCu N ₃ O ₂
[Cu(H ₂ O)L1M]ClO ₄	58,53(58,65)	5,07(5,16)	4,27(4,62)	79,2	C ₃₂ H ₃₃ ClCu N ₂ O ₇
[Cu(H ₂ O)L1H]ClO ₄	57,94(58,14)	4,86(4,94)	4,36(4,45)	60,8	C ₃₁ H ₃₁ ClCu N ₂ O ₇
[CuL2M]ClO ₄	58,21(58,18)	4,73(4,78)	6,57(6,73)	112,9	C ₃₁ H ₃₀ ClCu N ₃ O ₆
[CuL2H]ClO ₄	57,60(57,95)	4,51(4,91)	6,72(6,82)	88,0	C ₃₀ H ₂₈ ClCu N ₃ O ₆

^aEm metanol: $\Lambda_M=2,61 \mu S cm^{-1}$ (branco), $\Lambda_M=62,0 - 123 \mu S cm^{-1}$ para eletrólito 1:1 e 87 - 204 para eletrólito 2:1

TABELA 3.3 - Valores dos íons moleculares teórico e experimental para cada complexo e respectiva atribuição.

	Téorico, m/z	Experimental, m/z	Erro, ppm	Atribuição
Cu1HP	538,1676	538,1677	0,18	[CuL-H ₂ O] ^{·+}
Cu1MP	524,1520	524,1522	0,38	[CuL-H ₂ O] ^{·+}
Cu2HP	539,1629	539,1631	0,37	[CuL] ⁺
Cu2MP	525,1473	525,1476	0,57	[CuL] ⁺

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Espectrometria de Massas de Alta Resolução

Os espectros de massas foram obtidos pela central analítica da *Emory University* – USA em parceria com o prof. R. Brian Dyer. As medidas foram realizadas com os compostos diluídos em metanol e a ionização foi realizada por *electrospray* no modo positivo (ESI⁺). Os erros (ppm) foram calculados mediante a relação entre a diferença dos valores de *m/z* experimental e teórico pelo valor teórico multiplicado por 10⁶. Os valores obtidos foram dispostos na Tabela 4.7 da seção dos resultados e discussão.

3.4.2. Difração de raios X de monocristal

As coletas de dados dos monocristais, por difração de raios-X, foram realizadas em minidifratômetro Rigaku XtaLAB com radiação MoK α ($\lambda = 0,71073$ Å), no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos, na Universidade de São Paulo. Os cálculos dos parâmetros de célula unitária e as correções por absorção foram realizados utilizando o software CrysAlisPro e o refinamento de estruturas foram obtidos utilizando o pacote SHELX, hospedado no programa OLEX2. O método multi-scan foi usado para as correções de

absorção. As representações das moléculas e tabelas de dados foram geradas por OLEX2 e MERCURY.

A coleta dos dados e tratamento foram realizados pelo Prof. Dr. João Honorato

3.4.3. Ressonância Magnética Nuclear

As análises foram realizadas em espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz multiusuário pertencente ao Laboratório de Ressonância do prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

Os deslocamentos químicos (δ , ppm), multiplicidade e constantes de acoplamento H-H (J, Hz) foram obtidos pelas técnicas de RMN ^1H e ^{13}C unidimensionais. Para melhor caracterização dos compostos não relatados pela literatura, as técnicas bidimensionais de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) e HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) foram utilizadas. Utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3), benzeno deuterado (C_6D_6) e acetona deuterada (CD_3CO) como solventes deuterados nos experimentos.

3.4.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR foram obtidos em colaboração com o Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento do Instituto de Física de São Carlos – USP Campus 2. As amostras líquidas, para as medidas em temperatura ambiente, foram colocadas em uma celinha de quartzo plana e ajustadas na cavidade ressonante. Para as medidas a temperatura de N_2 líquido, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo de 3 mm internos e inseridas em *dewar* já resfriado e ajustado na cavidade ressonante.

As medidas foram realizadas utilizando o equipamento de EPR Modelo Varian E109, banda X, utilizando a cavidade retangular e modulação de campo a 100 kHz. Os parâmetros de ajuste das medidas foram: potência de micro-

ondas de 20 mW, amplitude de modulação de 0,4 mT pico a pico, ganho ajustável para cada amostra, varredura de campo de 160 mT, constante de tempo de 0,064 s, tempo de varredura de 3 minutos. Para as medidas a N₂ líquido foi utilizado o *dewar* de imersão. Utilizou-se um padrão de EPR para calibração do campo magnético (cristal de MgO:CrIII $g = 1,9797$) e a frequência de ressonância foi medida com um frequencímetro de micro-ondas.

3.4.5. Análise Elementar

Os dados de análise elementar foram obtidos por meio do analisador Fisons – EA1108 *Elemental Analyser CE Instruments* e *software* EAGER 200. As massas utilizadas para as análises foram em torno de 1,000 – 1,500 mg pesadas na microbalança Sartorius Micro (XM-1000P) calibrada por Fujitec em 29/07/2020. Os resultados listados neste trabalho foram obtidos em 15/12/2020 e 12/01/2021.

3.4.6. Condutividade

Os dados de condutividade molar foram obtidos pelo equipamento Meter Lab modelo CDM230. Para a análise, foram preparadas soluções de concentração 1,0 mmol L⁻¹ dos complexos, os valores de condutividade obtidos foram comparados às faixas de não eletrólito e eletrólito em diferentes proporções em metanol, solvente utilizado para as medidas. Também foi avaliada a condutividade apenas do solvente (branco) com objetivo de verificar a veracidade das medidas. Os dados estão colocados na Tabela 4.6 da seção resultados e discussão.

3.4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de IV foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Michelson FT modelo MB-102 na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4

cm^{-1} . Para análise, os compostos foram dispersos em pastilha de brometo de potássio (KBr) na proporção de massa 1:99 (composto:KBr).

3.4.8. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro HP – Hewlett Packard 8452 A na faixa de 200 a 800 nm em cubeta de quartzo com capacidade de 1,0 mL e caminho óptico de 1,0 cm. Para as análises, foram utilizadas soluções de concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ as quais foram diluídas em diversas concentrações diferentes para a obtenção dos coeficientes de extinção molar (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

3.4.9. Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram obtidos pelo potenciostato EG&G Princeton Applied Research Model 273 A. Para as análises, foi utilizada uma solução de concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do composto em solução de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte no solvente orgânico (acetonitrila ou metanol). Uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos: de carbono vítreo ($A=0,071 \text{ cm}^2$) como trabalho, de platina como auxiliar e de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{KCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência. As medidas foram realizadas sob ambiente livre de $\text{O}_{2(g)}$ garantido pela deaeração com $\text{Ar}_{(g)}$ por borbulhamento no mínimo 20 minutos antes da primeira medida e 2 minutos entre cada medida. Durante todos os experimentos foi mantida a atmosfera de $\text{Ar}_{(g)}$. Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho foi polido com uma pasta aquosa de alumina ($0,05 \mu\text{m}$), lavado com água destilada e acetona.

Os parâmetros eletroquímicos, potencial formal de meia-onda ($E_{1/2}$) e variação dos potenciais de pico (ΔE_p), foram calculados para efetuar a

comparação entre os complexos quanto estabilidade do par redox $\text{Cu}^{1+/2+}$ e avaliar a reversibilidade do sistema. Para isto, foram obtidos os valores de potenciais dos picos oxidação (E_a) e redução (E_c) a partir da extrapolação vertical considerando os valores de correntes anódico e catódico máximos dos processos analisados. Estes parâmetros são calculados a partir das Equações 3.1 e 3.2 a seguir.

$$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2 \text{ (EQUAÇÃO 3.1)}$$

$$\Delta E_p = E_a - E_c \text{ (EQUAÇÃO 3.2)}$$

3.5. Protocolos das atividades catalíticas

3.5.1. Redução molecular do 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno

Em um balão tipo *Schlenk* de 50 mL 1% mol do complexo de Cu^{2+} foi adicionado juntamente ao solvente e deixado sob ambiente inerte por no mínimo 20 minutos. Após, o substrato (1,0 eq) foi adicionado com sequente adição de ascorbato de sódio (0,5 eq) pré-solubilizado. Logo após, foi adicionado 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) ou água destilada (H_2O) como fonte de prótons na concentração específica mencionada na seção de discussão de resultados. O balão foi colocado em banho de óleo a 80 °C e após 1 hora de reação foi realizada uma extração líquido-líquido por funil de separação com acetato de etila e água destilada. A fase orgânica colhida foi acrescida de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ para remoção de água remanescente. Após, a fase orgânica foi rotaevaporada e o produto foi analisado por RMN ^1H .

O *turnover number* (TON) foi calculado a partir da razão entre o número de moles do produto obtido pelo número de moles do catalisador (complexo de Cu^{2+}) aplicado na reação.

3.5.2. Redução molecular dióxido de carbono

A catálise foi realizada em sistema Schlenck sob atmosfera de dióxido de carbono. No balão Schlenck, aproximadamente 3,0 mg do complexo ($4,56 \times 10^{-3}$ mmol) foram adicionados ao solvente orgânico (metanol ou acetonitrila) e deixado sob borbulhamento de $\text{CO}_2(\text{g})$ por 20 min para saturação. Em seguida, 9,04 mg (10 eq, $4,56 \times 10^{-2}$ mmol) de ascorbato de sódio foi adicionado e a reação foi deixada sob atmosfera de $\text{CO}_2(\text{g})$ até análise por RMN ^1H .

3.5.3. Eletrorredução do dióxido de carbono

O estudo de eletrocatalise foi realizado na mesma cela eletroquímica utilizada nos experimentos de caracterização (seção 3.4.9). O mesmo conjunto de três eletrodos também foi utilizado para os experimentos de voltametria cíclica. A solução de PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solvente orgânico previamente seco foi usado como eletrólito suporte. Esta solução foi previamente saturada por borbulhamento com dióxido de carbono por no mínimo 25 minutos e o gás foi mantido em atmosfera durante todas as medidas.

A partir dos experimentos voltamétricos foi possível calcular os parâmetros cinético e termodinâmico para cada complexo. O valor de *turnover frequency* (TOF_{max}) foi calculado a partir do coeficiente angular seguindo a Equação 3.3 que correlaciona linearmente i_{cat}/i_p e $v^{-1/2}$ (velocidade de varredura). O valor de sobrepotencial (η) foi calculado a partir dos potenciais padrão da reação ($E^{\circ}_{\text{CO}_2/\text{CX}}$) e catalítico (E_{cat}) seguindo a Equação 3.4.

$$i_{\text{cat}}/i_p = 4,484 \left(\frac{RT}{F}\right)^{1/2} \text{TOF}_{\text{max}}^{1/2} v^{-1/2} \text{ (EQUAÇÃO 3.3)}$$

A partir dos parâmetros obtidos foi possível construir o gráfico de Taffel,¹⁰⁸ que é uma ferramenta utilizada para comparação da performance catalítica a partir da correlação entre o TOF e o sobrepotencial pelo uso de

diferentes valores de potencial catalítico. O TOF pode ser calculado a partir da Equação 3.5.

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{(1 + \exp[\frac{F}{RT}(E^{\circ}_{CO_2/HCOOH} - E_{1/2} - \eta))]} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Além do eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, também foi aplicado o eletrodo de carbono grafite com a finalidade de aumentar a área de atividade. Esses experimentos foram realizados seguindo as melhores condições obtidas para os complexos nos experimentos voltamétricos. O principal objetivo da eletrólise para a tese foi verificar os produtos de redução e quantificá-los para cálculo da eficiência faradáica (EF%), a partir da Equação 3.4.

$$EF (\%) = \frac{n \times Z \times F}{\Sigma Q} \times 100\% \quad (\text{EQUAÇÃO 3.4})$$

Onde, n é o número de moles do produto obtido, Z o número de elétrons necessários para a formação do produto, F a constante de Faraday e ΣQ indica a carga total do processo. Os valores para as eletrólises com os complexos foram obtidos a partir da subtração do valor encontrado pelo experimento e o valor do branco.

Os produtos foram identificados na fase líquida através da técnica de RMN, enquanto foi utilizada a técnica de GC-BID (*Gas Chromatography Barrier Ionization Discharge*) para identificação dos produtos na fase gasosa. Para obtenção dos espectros de RMN, o eletrólito é rotaevaporado até atingir volume aproximado de 250 μL . Após, 250 μL de D_2O e 2 μL de DMSO (56 mM) ou 5 μL de DMF (129 mM) são adicionados ao tubo de RMN. O solvente orgânico é utilizado como padrão interno.

Para realização do GC-BID, o *headspace* da cela eletroquímica é analisado. Utilizou-se uma seringa tipo *gas tight* de 1 mL contendo uma válvula do tipo push-button.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a introdução desta tese foram pontuadas as principais justificativas para o *design* dos ligantes. Desta forma, inicialmente será discutida a caracterização dos ligantes incluindo as técnicas de RMN uni, bidimensionais e DRX para o ligante L1 (seção 4.1). Na seção 4.2 serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização dos complexos, inicialmente com breve discussão dos dados de análise elementar, condutividade e valores de m/z obtidos por espectrometria de massas de alta resolução e em seguida sobre os dados de DRX, FT-IR, UV-Vis e dados eletroquímicos em comparação com os resultados dos ligantes.

4.1. Caracterização dos ligantes

A formação dos ligantes foi verificada pela técnica de RMN ^1H e ^{13}C uni- e bidimensionais. Como foram sintetizadas duas séries de ligantes, serão apresentados os espectros de um ligante de cada classe para facilitar a discussão e os demais espectros podem ser visualizados na seção Apêndices.

É importante ressaltar que a atribuição definitiva de cada deslocamento químico e respectivos átomos de carbono e hidrogênios foi realizada a partir dos espectros bidimensionais HMBC e HSQC. Portanto, neste tópico serão apresentados os resultados desta técnica para os ligantes L1H e L2M demonstrando como foi realizada a certificação estrutural com respectiva atribuição dos deslocamentos químicos.

A Figura 4.1 ilustra o espectro de HSQC para o ligante L1H demonstrando a correlação entre alguns carbonos e hidrogênios que auxiliam na atribuição dos picos dos dois átomos a molécula. As atribuições foram realizadas de acordo com ligantes bases de Schiff já sintetizados e reportados pelo laboratório. O espectro de HSQC clarifica os carbonos hidrogenados da molécula, sendo atribuídos os carbonos do anel pirrolidina (**C1** a **C4**) e os respectivos

hidrogênios (**H1**, **H2a,b**, **H3a,b** e **H4a,b**), carbono metilênico **C5** ($\delta=62,19$ ppm) e hidrogênios **H5a,b** ($\delta=3,27$ e $3,01$ ppm), carbono imínico **C7** ($\delta=163,35$ ppm) e hidrogênio **H7** ($\delta=7,85$ ppm) e carbonos aromáticos do anel aromático derivado do salicilaldeído **C9** a **C11** ($\delta=116,04$, $116,25$ e $116,43$ ppm, respectivamente) e hidrogênios **H9** a **H11** ($\delta=6,20$, $6,37$ e $7,06$ ppm, respectivamente).

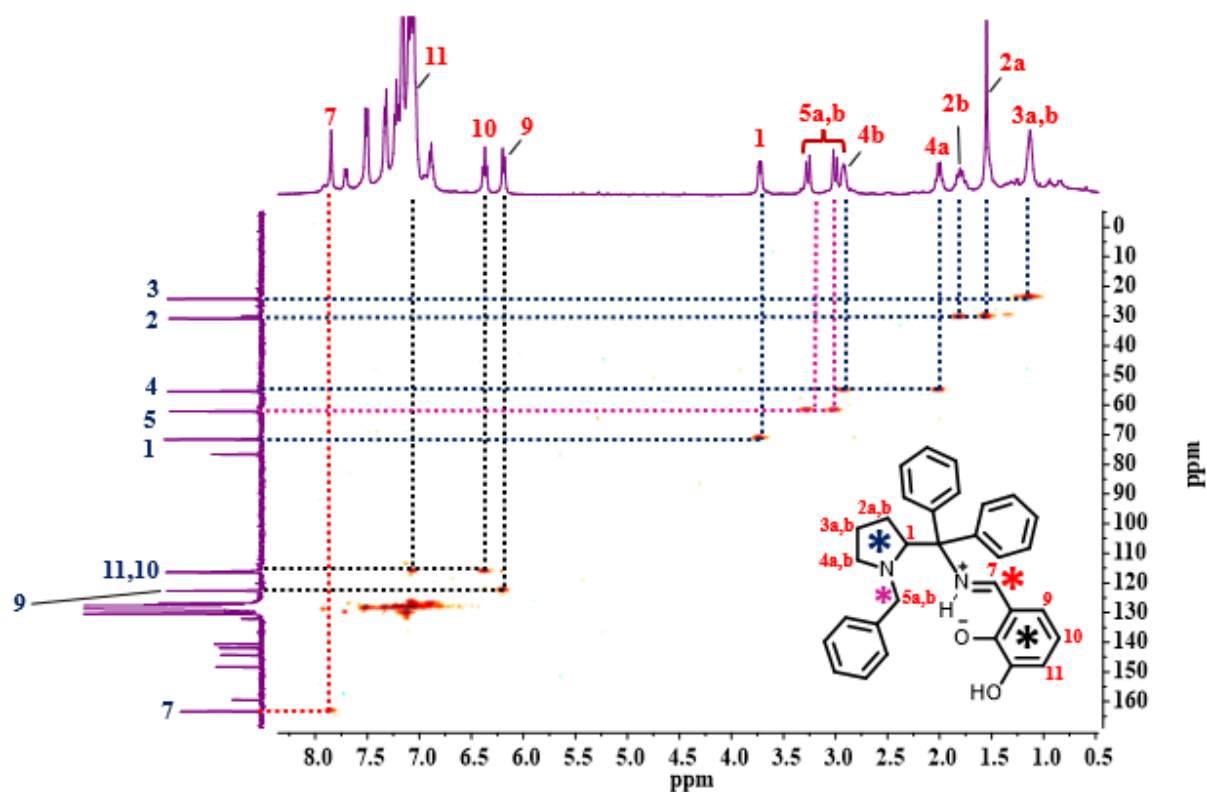


FIGURA 4.1 - Espectros de HSQC do ligante L1H em C_6D_6 400 MHz.

Pelo espectro de HMBC do ligante L1H (Figura 4.2), é possível verificar e atribuir os demais carbonos como também confirmar a atribuição realizada pelo espectro de HSQC. A ênfase ocorreu para corroborar o carbono metilênico **C5** ($\delta=62,19$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H1**, **H4a,b** ($\delta=3,73$, $2,92$ e $2,00$ ppm, respectivamente) do anel pirrolidínico, **H19** e **H15** aromáticos ($\delta=7,32$ ppm, 2H), carbono quaternário **C6** ($\delta=76,02$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H2b** ($\delta=3,27$ e $3,01$ ppm) **H7** imínico ($\delta=7,85$ ppm), **H21**, **H25**, **H27** e **H31** aromáticos ($\delta=7,52$ 2H e $7,10$ 2H ppm, respectivamente) dos anéis fenílicos, carbono fenólico **C13** ($\delta=159,47$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H11** e **H9** aromáticos ($\delta=7,06$ e $6,20$ ppm), carbono fenólico **C12** ($\delta=148,30$ ppm)

que acopla com o hidrogênio **H10** aromático ($\delta=6,37$ ppm) e carbono não hidrogenado do anel benzílico **C14** ($\delta=140,58$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H5a,b** ($\delta=1,87 - 1,75$ ppm), **H18** e **H16** aromáticos ($\delta=7,23$ ppm, 2H), como mostrado na Figura 4.1.

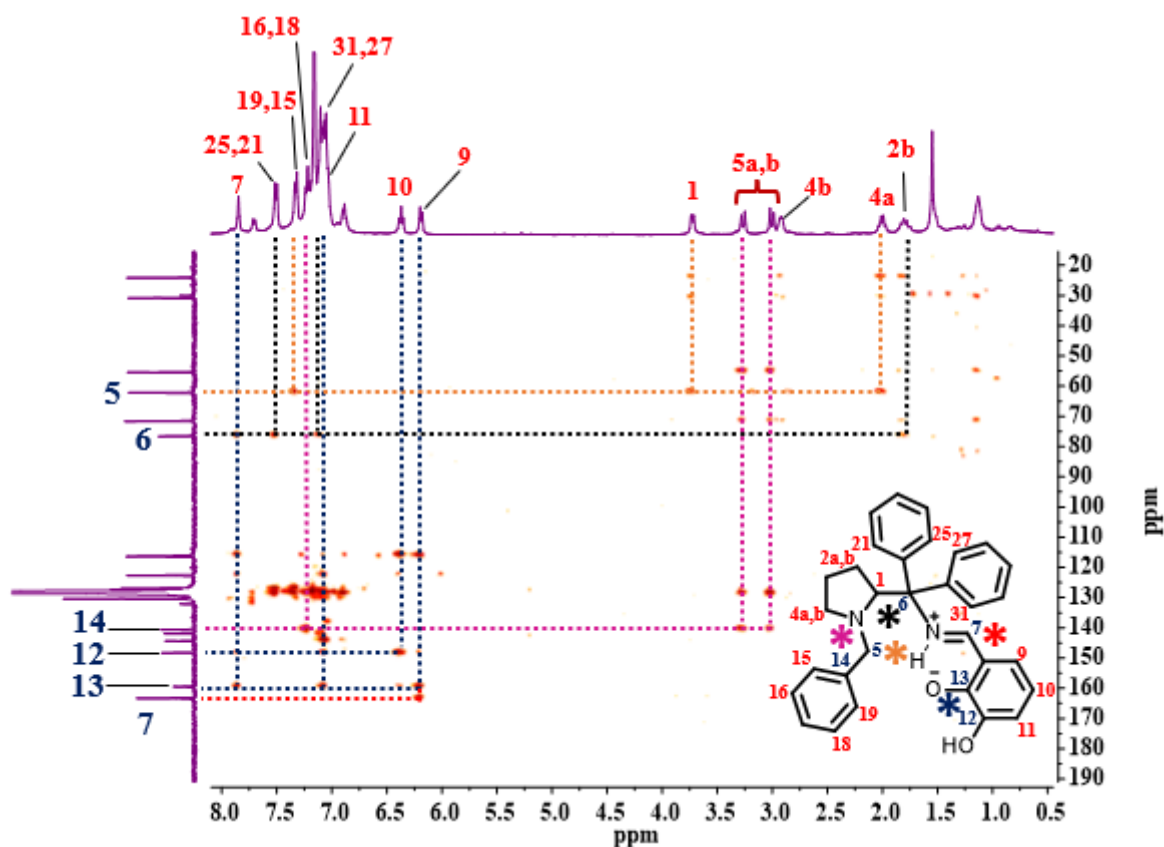


FIGURA 4.2 - Espectros de HMBC do ligante L1H em C_6D_6 400 MHz.

Interessantemente, o espectro de COSY para o ligante L1H mostra uma correlação entre o hidrogênio **H7** ($\delta=7,85$ ppm) e o hidrogênio mais ácido ($\delta=15,83$ ppm), que é possível apenas se este hidrogênio estiver protonando a imina (Figura Apêndice 8). Esse resultado é corroborado pela estrutura do monocrystal obtido para essa molécula, podendo ser visualizada na Figura 4.3, que mostra uma interação por ligação de hidrogênio que resultou na protonação da imina e desprotonação do fenol proximal, resultado de ligação de hidrogênio bifurcada oriundas de catecóis. O ligante L1H possui estrutura condizente com a proposta e características similares aos monocrystalis de ligantes semelhantes relatados pelo grupo.⁷⁵ As informações sobre a estrutura cristalina, como célula

unitária e grupos de espaço estão listada nas Tabelas Apêndice 1 – 3 da seção Apêndices.

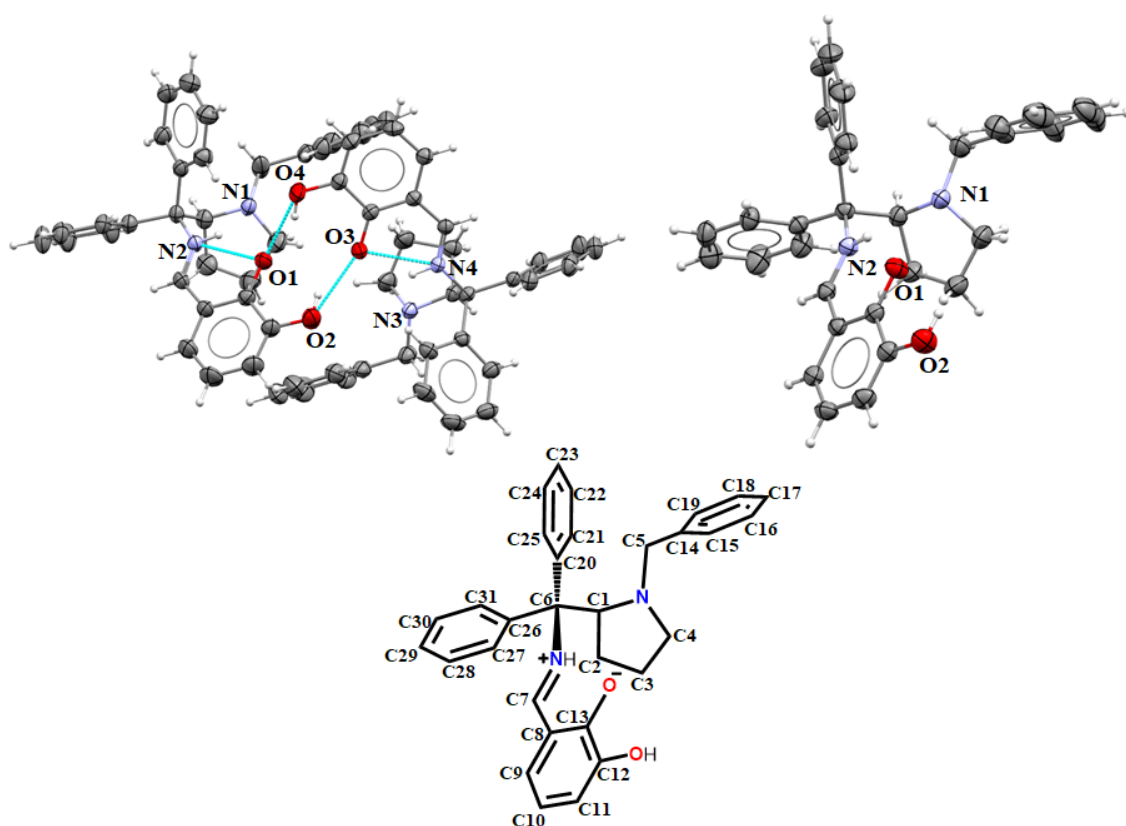


FIGURA 4.3 - Representação da estrutura cristalina do ligante L1H e a numeração referente aos átomos de carbono.

A análise realizada para o ligante L1M serviu como molde para o estudo dos espectros dos demais ligantes e suas atribuições. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C unidimensionais para os ligantes L1H e L2M podem ser visualizados nas Figuras Apêndice 6, 7, 9 e 10. Logo a seguir, estão os espectros de HSQC e HMBC para o ligante L2M. A partir do espectro de HSQC foi possível atribuir os principais carbonos hidrogenados, que foram os carbonos alifáticos **C1** a **C4** do anel pirrolidínico ($\delta=72,15, 30,71, 24,59, 55,49$ ppm, respectivamente) que acopla com os seus hidrogênios **H1** a **H7**, **C5** metilênico ($\delta=63,65$ ppm) que acopla com os dois hidrogênios **H8** e **H9** ($\delta=3,34$ e $3,30$ ppm) e **C14** do substituinte metoxi ($\delta=56,07$ ppm) que acopla com os três hidrogênios **H14** ($\delta=3,87$ ppm). Também foram atribuídos alguns carbonos aromáticos, como os carbonos do anel derivado

do salicilaldeído **C9**, **C10** e **C11** ($\delta=117,01$, $123,86$, $113,65$ ppm), carbono **C7** da imina ($\delta=164,25$ ppm) e carbono **C19** do anel piridínico ($\delta=147,70$ ppm) que acopla com o hidrogênio aromático mais ácido do espectro. Os hidrogênios podem ser acompanhados pelo espectro da Figura 4.4.

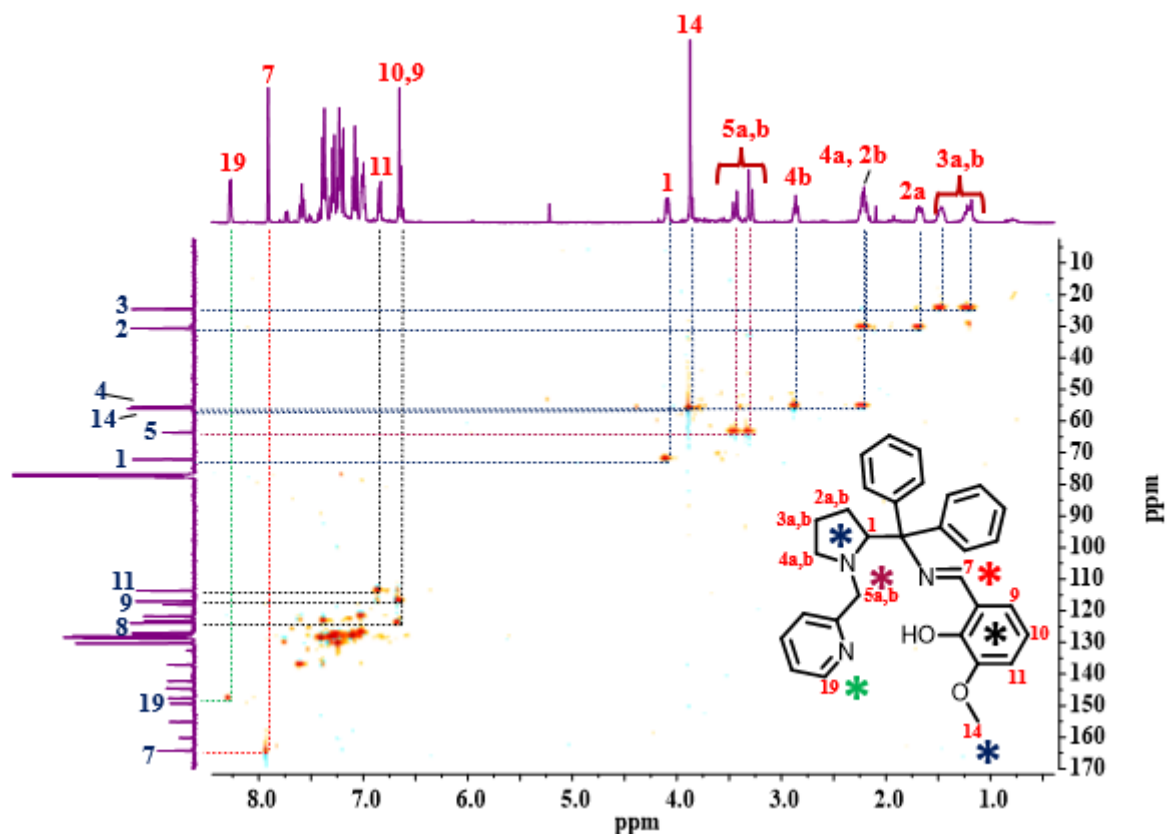


FIGURA 4.4 - Espectros de HSQC do ligante L2M em CDCl_3 400 MHz.

A análise dos principais carbonos não hidrogenados da molécula que permitiram a atribuição de todos os outros demais foi realizada pelo estudo do espectro de HMBC (Figura 4.5). Destacou-se as correlações entre o carbono **C5** metilênico ($\delta=63,65$ ppm) com os hidrogênios **H1** ($\delta=4,09$ ppm) do carbono quiral e **H6** ($\delta=2,23$ ppm) do anel pirrolidínico o que explica a diferença magnética dos hidrogênios do heterociclo, o carbono quaternário **C6** ($\delta=77,69$ ppm) que acopla com os hidrogênios do anel fenílico **H23**, **H19**, **H28** e **H24** e hidrogênio da imina **H10** ($\delta=7,93$ ppm), o carbono aromático **C8** ($\delta=118,20$ ppm) que acopla com os hidrogênios aromáticos **H11**, **H12** e **H13**, o carbono ligado ao substituinte metoxi **C12** ($\delta=149,47$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H12** e

H13, o carbono ligado ao fenol **C13** ($\delta=155,34$ ppm) que acopla com hidrogênios **H11** e **H13** bem como com o hidrogênio **H10** da imina, que justifica sua atribuição, o carbono não hidrogenado **C15** do anel piridínico ($\delta=160,18$ ppm) que acopla com os hidrogênios **H18** e **H16** ($\delta=8,28$ e $7,59$ ppm) e o carbono **C7** da imina que foi corroborado pela HMBC por acoplar com o **H11** e confirmar a atribuição do **H13**, que não permite o acoplamento devido à distância química.

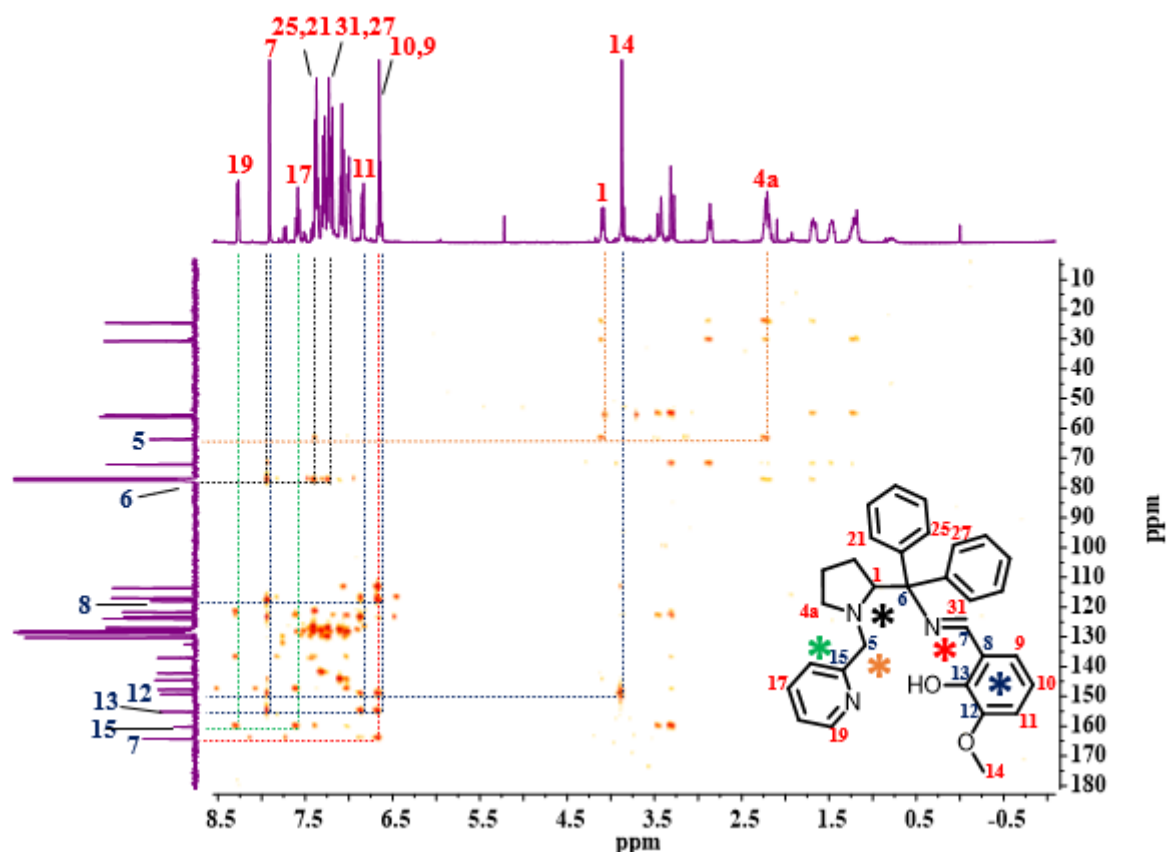


FIGURA 4.5 - Espectros de HMBC do ligante L2M em CDCl_3 400 MHz.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C unidimensionais, HSQC e HMBC bidimensionais dos demais ligantes estão colocados nas Figuras Apêndice 8, 11, 14 e 15. Os espectros das moléculas precursoras que fazem parte da metodologia sintética estão dispostos nas Figuras Apêndice 1 – 5.

4.2. Caracterização dos complexos de Cu^{2+}

Levando em consideração os dados apresentados na Tabela 3.3 de análise elementar e condutividade molar, pode-se dizer que os sólidos obtidos

foram condizentes com as estruturas gerais propostas para os complexos (Figura 4.6). As diferenças foram para os complexos clorido da série 1, os quais foi proposta a presença de uma molécula de metanol proveniente do solvente de síntese e coordenado ao centro metálico devido à natureza insaturada da esfera de coordenação destes compostos.

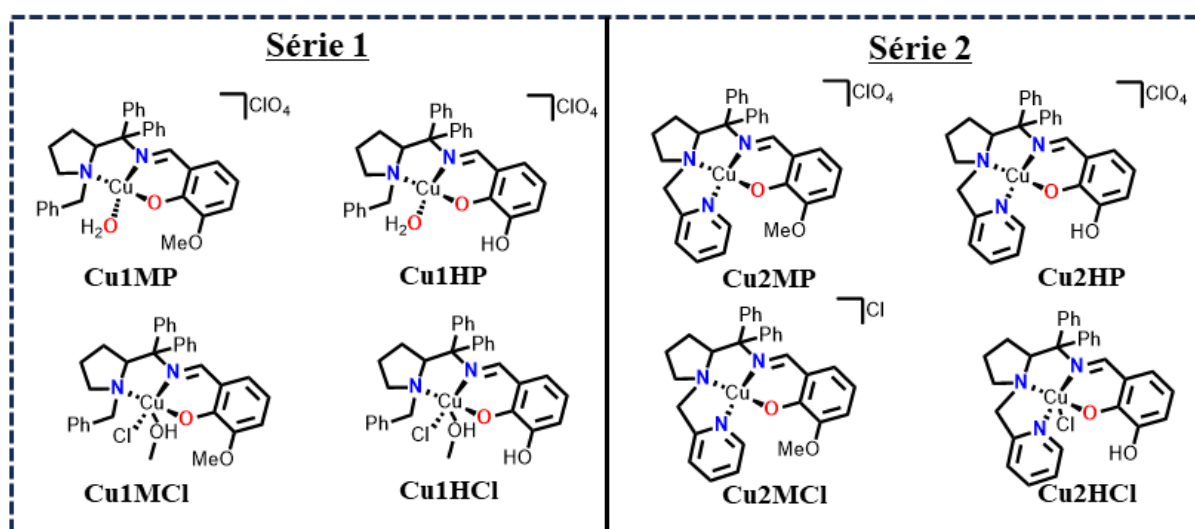


FIGURA 4.6 - Estruturas obtidas para os complexos de Cu²⁺ das séries 1 e 2 de acordo com os respectivos códigos.

Analisando-se os valores de condutividade molar apresentados na Tabela 3.3, observa-se que no geral os complexos clorido são não-eletrólitos em metanol sendo indicativo da coordenação do íon Cl⁻ na esfera de coordenação que conjuntamente aos ligantes monoaniônicos formam complexos de Cu²⁺ neutros, com exceção de Cu2MCl onde o resultado de condutividade molar aproxima-se da faixa de eletrólito 1:1. Esta exceção será mais bem discutida na seção 4.2.3 sobre UV-Vis. Enquanto isso, os complexos perclorato apresentaram valores na faixa de 1:1 em metanol indicando a formação de íons complexos monocatiônicos, indicativo do íon perclorato como contraíon.

A natureza monocatiônica dos íons complexos derivados do perclorato de cobre foi corroborada pelos espectros de massas de alta resolução obtidos (Figuras Apêndices 16 – 19) e os dados listados na Tabela 3.4. Os

resultados foram condizentes com ligantes monoaniônicos (forma fenolato) coordenada ao íon Cu^{2+} . Os complexos da série 1 foram obtidos com a perda de uma molécula de água, enquanto os da série 2 foram observados sem fragmentação assim como a estrutura proposta.

Foi possível a obtenção de monocristais dos complexos da série 1 (Figura 4.7 – Cu1MNtra) e da série 2 (Figura 4.8 – Cu2MNtra , Cu2HP e Cu2HCl). Estes foram obtidos a partir da solução dos complexos em metanol:diclorometano (1:1) sob difusão lenta do vapor de éter dietílico. Os complexos Cu1MNtra e Cu2MNtra foram obtidos a partir da síntese com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que foi realizada com o exclusivo objetivo de obtenção de monocristais, onde a palavra “Ntra” na sigla destes complexos corresponde ao íon nitrato. A mesma metodologia descrita na seção experimental para síntese dos complexos foi seguida.

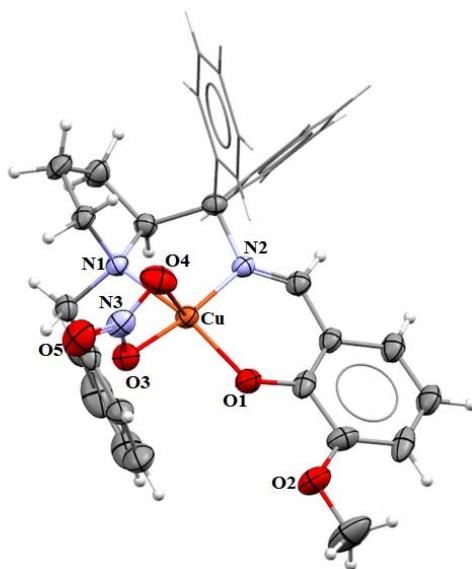


FIGURA 4.7 - Representação da estrutura cristalina do complexo Cu1MNtra .

Todos os monocristais obtidos apresentaram um ambiente de coordenação pirâmide quadrática distorcida, sendo três os átomos ligantes para o complexo Cu1MNtra : **N1** (nitrogênio pirrolidínico), **N2** (nitrogênio imínico), **O1** (oxigênio fenólico) do ligante, **O3** e **O4** do íon nitrato bidentado. Os complexos da série 2 apresentaram quatro átomos ligantes sendo: **N1** (nitrogênio

pirrolidínico), **N2** (nitrogênio imínico), **N3** (nitrogênio piridínico) e **O1** (oxigênio fenólico) do ligante, **O3** (oxigênio do íon nitrato para Cu2MNtra), **O1S** (oxigênio metánolico) e **Cl** (íon cloreto). A Tabela 4.1 lista os valores de comprimento e ângulo de ligação das estruturas obtidas as quais serão discutidas a seguir.

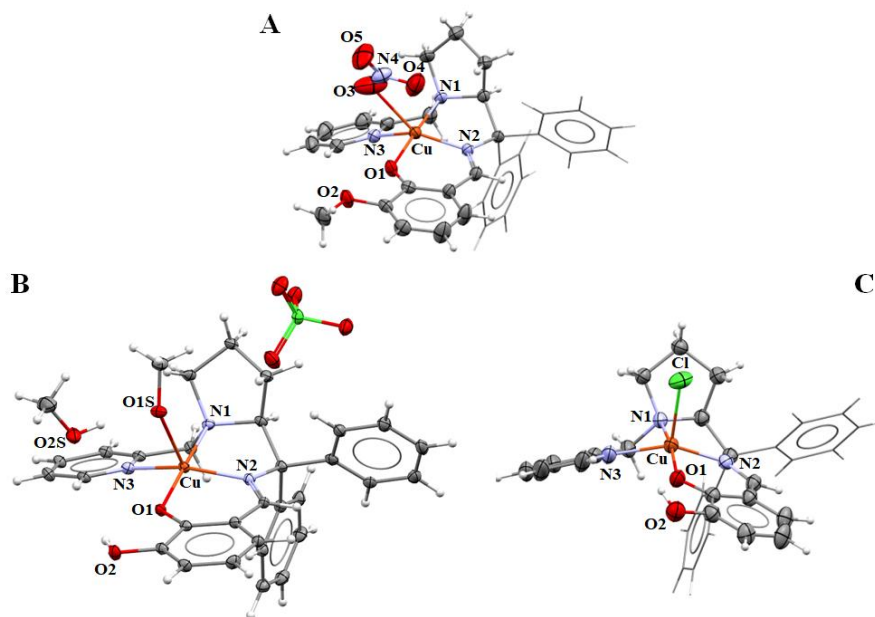


FIGURA 4.8 - Representação das estruturas cristalinas dos complexos Cu2MNtra, Cu2HP e Cu2HCl.

TABELA 4.1 - Comprimentos de ligação e ângulos entre átomos selecionados para os monocristais obtidos.

Comprimento de ligação (Å)

Átomos	Cu1MNtra	Cu2MNtra	Cu2HP	Cu2HCl
C-N(1)	2,017(4)	2,038(3)	2,031(5)	2,044(3)
Cu-N(2)	1,932(4)	1,950(3)	1,946(4)	1,975(3)
Cu-N(3)	-	2,048(3)	2,015(4)	2,019(4)
Cu-O(1)	1,893(4)	1,899(3)	1,919(4)	1,917(2)
Ângulo (°)				
Átomos	Cu1MNtra	Cu2MNtra	Cu2HP	Cu2HCl
O(1)-Cu-N(1)	163,0(2)	175,6(1)	176,6(2)	168,5(1)
O(1)-Cu-N(2)	94,0(2)	94,4(1)	94,9(2)	93,7(1)
O(1)-Cu-N(3)	-	96,5(1)	96,6(2)	94,0(1)
N(1)-Cu-N(2)	85,1(2)	85,2(1)	85,4(2)	85,2(1)
N(1)-Cu-N(3)	-	81,2(1)	81,7(2)	80,5(1)
N(2)-Cu-N(3)	-	140,8(1)	152,6(2)	144,1(1)

O complexo Cu1MNtra apresentou o íon nitrato coordenado em modo bidentado, característica relatada para complexos de Cu²⁺ com ligantes bases de Schiff tridentados semelhantes.^{109,110} A proximidade entre os oxigênios **O3** e **O4** é um comportamento já visto para esse tipo de complexo, com o ângulo **O(3)-Cu-O(4)** igual a 52,4°. Os ângulos listados na Tabela 4.1 são de acordo com a distorção da geometria pirâmide quadrática proveniente principalmente na natureza assimétrica dos ligantes. Essa distorção é principalmente verificada através dos ângulos **O(1)-Cu-N(2)**, **N(1)-Cu-N(2)** e **N(2)-Cu-N(3)**, o último exclusivo para os monocristais da série 2.

As ligações **Cu-O(1)** foram mais curtas que as ligações **Cu-N(2)** para todos os monocristais obtidos, que é condizente com compostos similares da literatura derivados do salicilaldeído.¹¹¹⁻¹¹³ A ligação **Cu-O(1)** foi consistente com o fenolato coordenado e possui o comprimento de ligação de 1,893, 1,899, 1,919 e 1,917 Å para os complexos Cu1MNtra, Cu2MNtra, Cu2HP e Cu2HCl

coincidente com valores de complexos de Cu^{2+} coordenado por esse grupo funcional.¹¹⁴ No comprimento dessa ligação fica claro o efeito nucleofílico do substituinte hidroxí e metoxi, onde os complexos Cu_2HP e Cu_2HCl possuem maior comprimento devido à influência ativante do substituinte hidroxí tornando o carbono ligado ao **O1** mais eletrofílico. Em contrapartida, como o substituinte metoxi possui natureza ativante menor, o mesmo carbono é menos eletrofílico resultando em maior densidade eletrônica sob a ligação **C(13)-O(1)**.¹¹⁵

A Figura 4.9 ilustra novamente a estrutura cristalina do complexo Cu_2HP , porém adicionando as interações por ligação de hidrogênio entre o complexo e as moléculas adjacentes.

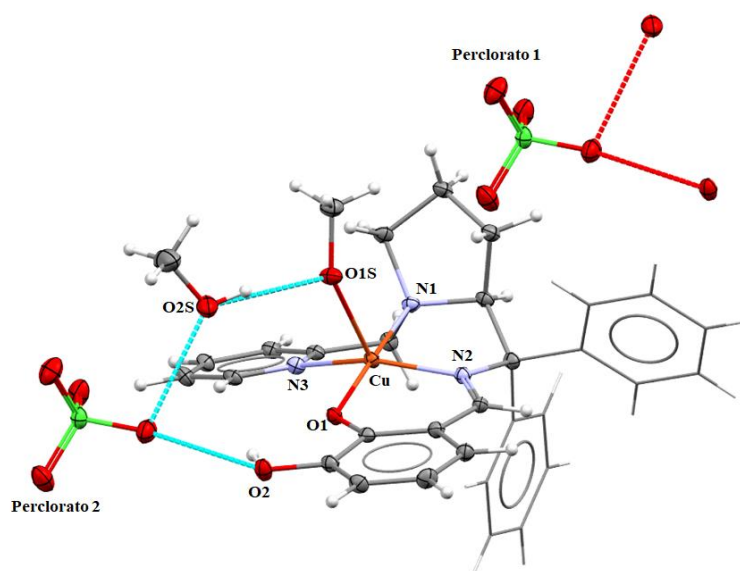


FIGURA 4.9 - Representação da estrutura cristalina do complexo Cu_2HP .

Percebe-se que o metanol coordenado interage com uma segunda molécula de metanol contida no retículo cristalino. Essa segunda molécula interage com um contra-íon perclorato adjacente indicado como **Perclorato 2** (Figura 4.9), o qual está interagindo via ligação de hidrogênio também com o substituinte hidroxí. Tal resultado indica que este complexo pode apresentar influência de ligações de hidrogênio próximo ao centro metálico com papel fundamental na performance catalítica, sabendo que as catálises estudadas

possuem etapas chaves de transferência de prótons. A seguir encontram-se as caracterizações comparativas entre ligantes e complexos.

4.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os ligantes e complexos são similares entre si e apresentam modos vibracionais bastante similares. A Figura 4.10 ilustra os espectros de infravermelho comparativo entre os ligantes.

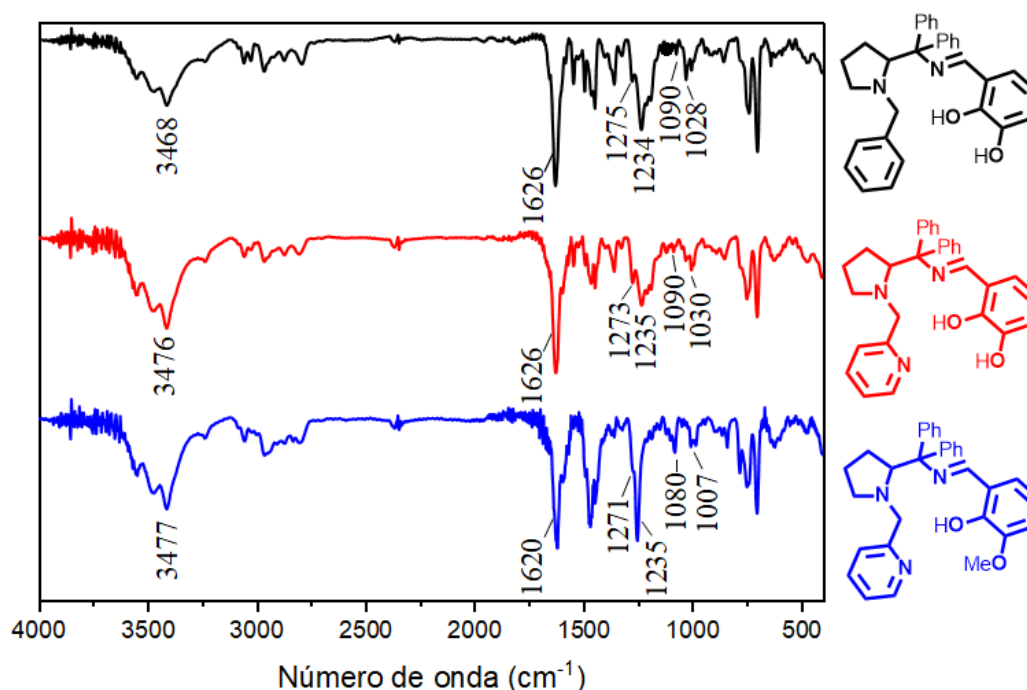


FIGURA 4.10 - Espectro Vibracional na Região do infravermelho comparativo entre os ligantes não-piridínicos e piridínicos.

Todos os ligantes apresentam a banda de $\nu_{\text{O-H}}$ em torno de 3400 cm^{-1} que corresponde ao fenol. Em torno de 1620 cm^{-1} está a banda de $\nu_{\text{C=N}}$ da imina que caracteriza a formação deste tipo de ligante, onde os ligantes com o substituinte hidroxil apresentam esse estiramento em torno de 7 cm^{-1} mais energético que os ligantes metoxilados devido ao caráter mais ativante do substituinte OH. Na região entre 1300 e 1220 cm^{-1} estão as bandas de $\nu_{\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}}$

que para os ligantes metoxi as bandas coalescem em uma banda forte em torno de 1230 cm^{-1} , enquanto para os ligantes hidroxí há aparecimento de algumas bandas de média intensidade entre 1250 e 1220 cm^{-1} que caracteriza as formas de ressonância do catecol.

A Figura 4.11 ilustra os espectros comparativos do ligante L2H e os respectivos complexos com ênfase nas principais bandas que sofrem alterações após a coordenação.

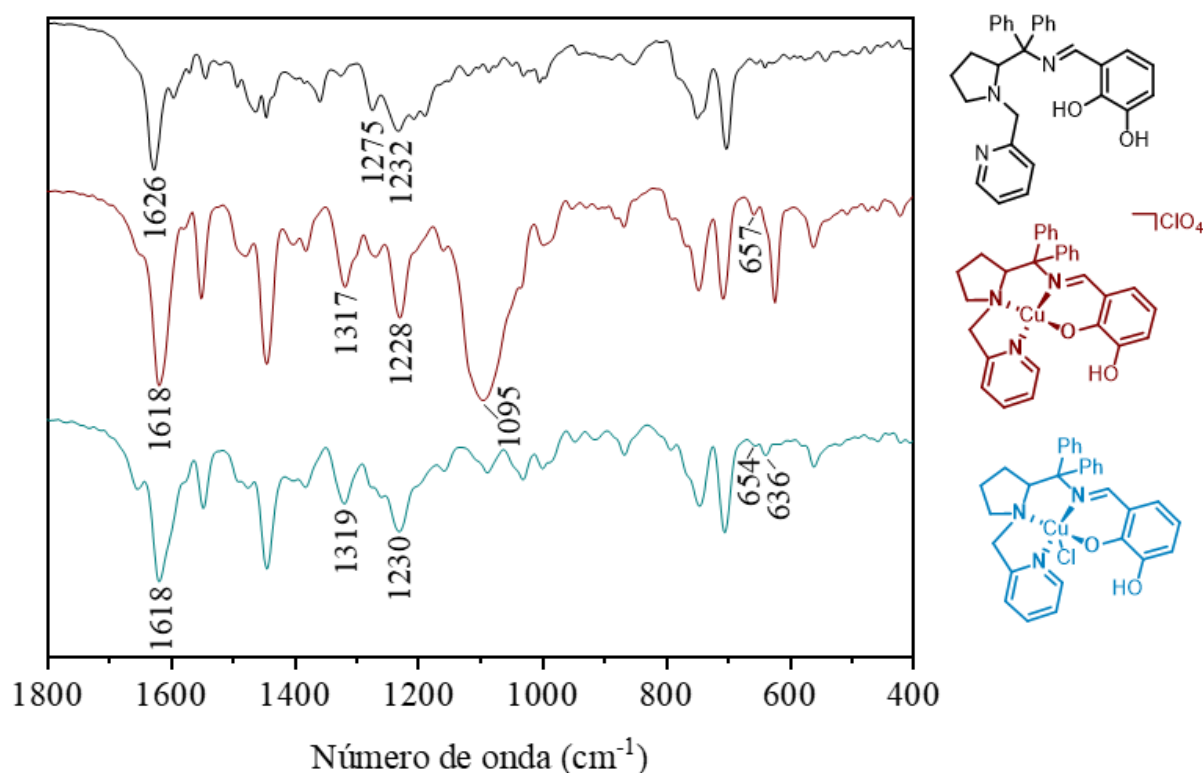


FIGURA 4.11 - Espectros vibracionais na região do infravermelho comparativos do ligante L2H e respectivos complexos.

Mesmo após a coordenação, a região em 3400 cm^{-1} permanece caracterizada por uma banda alargada indicando a presença de moléculas hidroxiladas. Os complexos não-piridínicos apresentam uma molécula de água coordenada enquanto os complexos piridínicos em sua proposição estrutural não apresentam nenhuma molécula de solvente coordenada e os dados de análise elementar que ainda serão apresentados corroboram essa proposta. Na seção

anterior pôde ser vista a representação ORTEP do monocristal obtido para o complexo Cu₂HP que apresentou uma molécula de metanol coordenada ao íon Cu²⁺ assim como uma molécula do mesmo solvente não coordenada que interage com o solvente coordenado por meio de ligação de hidrogênio. A presença do substituinte hidroxil já explicaria a presença da banda em 3400 cm⁻¹. Porém, para Cu₂MP possivelmente há presença de resquícios de solvente no pó do complexo que explicaria a presença dessa banda.

A região entre 1700-1200 cm⁻¹ tem como principais modos vibracionais ν C=N e ν C-O, que estão relacionados com dois pontos de coordenação do ligante. Todos os complexos apresentaram decréscimo de frequência entre 4 e 8 cm⁻¹ do modo de ν C=N, resultado que indica coordenação da imina ao íon Cu²⁺. Todos os complexos apresentaram surgimento de uma banda de média intensidade em torno de 1320 cm⁻¹ que foi atribuída a ν C_{arom}-O do íon fenolato coordenado.

Na região de 1200-1000 cm⁻¹ pôde-se observar os modos de ν Cl-O, para os complexos com íon perclorato, e ν C-N. A banda de maior intensidade do espectro na faixa de 1130-1090 cm⁻¹ para os complexos com perclorato foi atribuída ao modo vibracional deste ânion na forma de contra-íon. Para esses complexos, a atribuição de bandas referentes ao ν C-N tornou-se dificultosa, pois estas possuem intensidade de média a fraca. Desse modo, a atribuição foi realizada de modo comparativo aos complexos clorido, os quais apresentaram esse estiramento na faixa de 1085-1000 cm⁻¹, que comparado ao ligante há decréscimo de frequência. Esse resultado foi condizente com a coordenação. A Tabela Apêndice 4.1 lista os valores das bandas que foram discutidas e as atribuições de acordo com a literatura.

TABELA 4.2 - Atribuição das bandas dos espectros de infravermelho de ligantes e complexos.

	$\nu\text{O-H (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{C=N (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{C-O}_{(\text{aromático})} \text{(cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{Cl-O (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{C-N (cm}^{-1}\text{)}$
L1H	3468	1626	1275, 1234	-	1090, 1028
Cu1HP	3412	1655, 1620	1319, 1279, 1234	1120, 1109	1001
Cu1HCl	3445	1657, 1620	1317, 1277, 1232	-	1028, 1001
L1M	3458	1623	1269, 1253	-	1114, 1097
Cu1MP	3442	1655, 1620	1319, 1279, 1246	1122, 1109	1005
Cu1MCl	3477	1655, 1618	1317, 1277, 1244	-	1082, 1005
L2H	3476	1626	1273, 1235	-	1090, 1030
Cu2HP	3464	1618	1319, 1265, 1230	1146	1032, 1001
Cu2HCl	3467	1655, 1618	1319, 1275, 1235	-	1088, 1001
L2M	3477	1620	1271, 1252	-	1080, 1007
Cu2MP	3444	1604	1340, 1296, 1248	1167, 1142	1032, 1005
Cu2MCl	3469	1616	1329, 1242, 1217	-	1082, 1005

4.2.2. Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis dos ligantes em comparação aos respectivos complexos estão ilustrados na Figura 4.12 e 4.13 para L1H e L2H e complexos, respectivamente, enquanto para os demais encontram-se nas Figuras Apêndice 20 e 21. Alguns comportamentos são esperados para os espectros de UV-Vis em solução desses compostos, como o aparecimento das transições $\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$ e $n\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$ que caracterizam o grupo imina para o ligante^{116,117} e após coordenação o desaparecimento da banda referente ao par de elétrons não-ligante.

Após a coordenação, o surgimento de novas bandas que compreendem a transferência de carga, pois esses ligantes são reconhecidos por terem comportamento receptor-doador de densidade eletrônica como também a transição proibida d-d do íon Cu^{2+} , a qual pode ser visualizada para alguns complexos deste íon metálico.

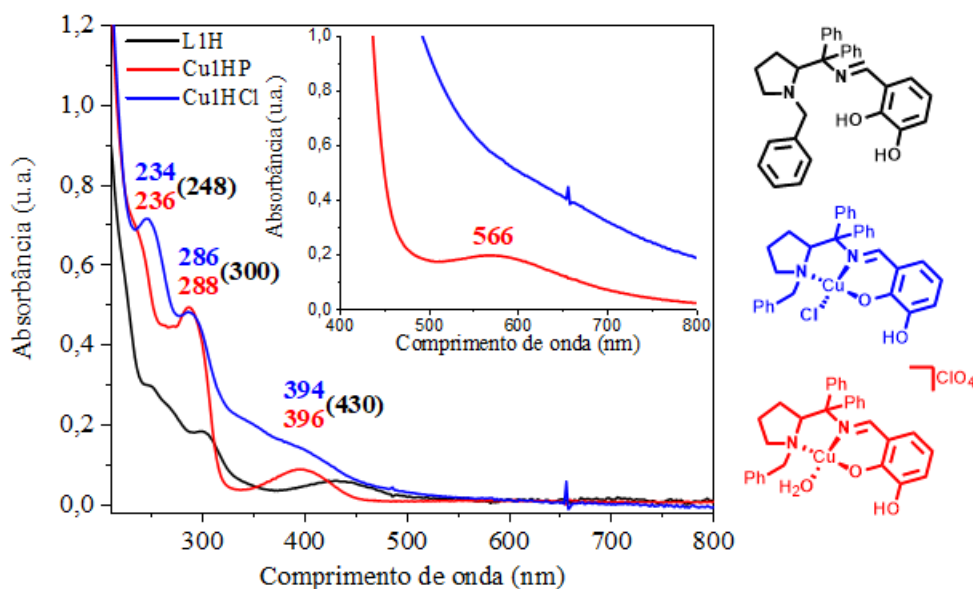


FIGURA 4.12 - Espectros de UV-Vis do ligante L1H e respectivos complexos em metanol.

Observou-se bandas na região do ultravioleta entre 200 e 300 nm referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$. A transição $\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$ é representada pela banda em 300 ($\epsilon_{\max}=6871 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 311 ($\epsilon_{\max}=3046 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 298 ($\epsilon_{\max}=5480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 296 nm ($\epsilon_{\max}=6645 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para L1H, L1M, L2H e L2M, respectivamente, que ocorre em energia mais alta comparada a transição $n\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$ devido a conjugação com o sistema π -aromático. Esta última ocorre com baixa absorvidade molar em 430 ($\epsilon_{\max}=1701 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 422 ($\epsilon_{\max}=871 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 430 ($\epsilon_{\max}=2283 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 424 nm ($\epsilon_{\max}=1295 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para L1H, L1M, L2H e L2M, respectivamente, e caracteriza a coloração amarela dessa classe de ligantes. A Tabela 4.3 lista os valores de comprimento de onda de cada banda e respectiva atribuição.

TABELA 4.3 - Transições eletrônicas e absorvidades molares dos ligantes em metanol.

	$\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$	$n\pi \rightarrow \pi^*$
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
	($\epsilon_{\max}, \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	($\epsilon_{\max}, \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	($\epsilon_{\max}, \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
L1H	248 (11500)	300 (6871)	430 (1701)
L1M	243 (15775)	311 (3046)	422 (871)
L2H	254 (10826), 262 (10604)	298 (5480)	430 (2283)
L2M	244 (12148), 262 (9187)	296 (6645)	424 (1295)

Após a coordenação, não há mudanças significativas nas bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ referente aos anéis aromáticos e são bandas que não auxiliam na discussão quanto à química de coordenação. Portanto, essas bandas não serão levadas em consideração.

Referente as bandas do grupo imina, a transição $\pi \rightarrow \pi^*_{C=N}$ dos ligantes sofre um deslocamento hipsocrômico após a coordenação, comportamento condizente com compostos similares derivados do salicilaldeído reportados na literatura.^{118–120} Há também o desaparecimento da transição $n\pi \rightarrow \pi^*$ da imina envolvida na coordenação ao íon Cu^{2+} que corrobora a coordenação pelo uso do par de elétrons não-ligante envolvido na ligação σ .⁷⁷

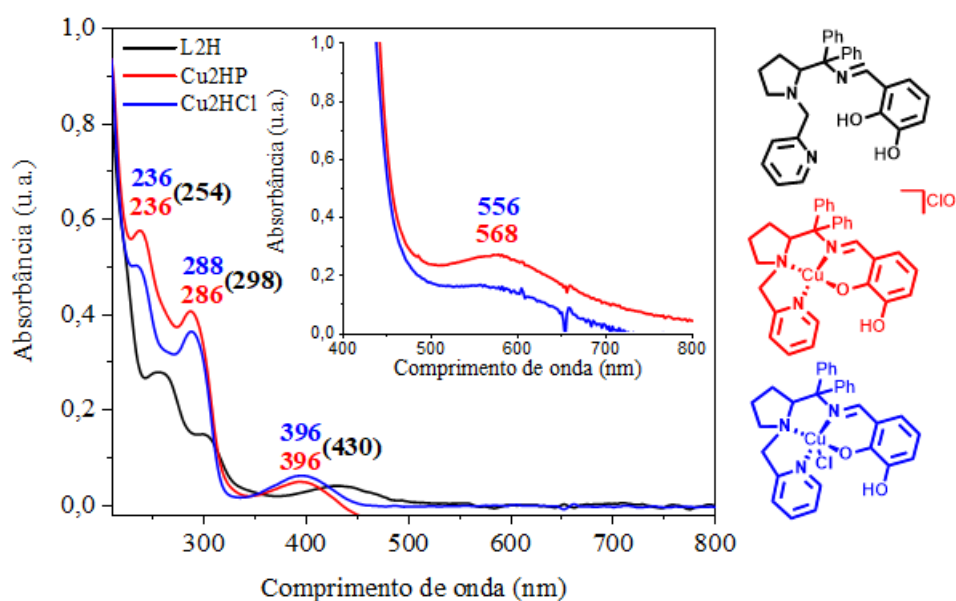


FIGURA 4.13 - Espectros de UV-Vis do ligante L2H e respectivos complexos em metanol.

A banda em torno de 390 nm para todos os complexos foi atribuída a Transferência de Carga Ligante-Metal (TCLM).¹²¹ Essa transição é comum para complexos com fenolato coordenado ao íon metálico, onde o orbital ligante deslocaliza a densidade eletrônica em direção ao metal, caracterizando o caráter receptor-doador-receptor dessa classe de ligante.¹²²

Todos os complexos apresentaram a banda característica para complexos mononucleares de Cu^{2+} derivados de salicilaldeído de caráter alargado na faixa de 560–620 nm com baixa absorvidade molar (180–260 $L mol^{-1} cm^{-1}$) correspondente a transição d-d do íon Cu^{2+} de configuração eletrônica $3d^9$.^{123,124}

A Tabela 4.4 lista os comprimentos de onda de cada transição dos complexos bem como os valores de absorvidade molar máxima medidos em metanol.

TABELA 4.4 - Transições eletrônicas e absorvidades molares dos complexos de Cu^{2+} na região do ultravioleta-visível em metanol.

	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C=C}}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C=N}}$	TCLM	d-d Cu^{2+}
	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)
	(ϵ_{max} , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	(ϵ_{max} , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	(ϵ_{max} , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	(ϵ_{max} , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Cu1HCl	236 (11904)	286 (8376)	394 (ombro)	-
Cu1HP	234 (ombro)	288 (22379)	396 (4123)	566 (184)
Cu1MCl	240 (31022)	282 (20570)	388 (3700)	608 (200)
Cu1MP	238 (29879)	282 (21388)	388 (3950)	598 (214)
Cu2HCl	236 (21595)	288 (15066)	396 (2890)	556 (188)
Cu2HP	236 (33913)	286 (24763)	396 (4494)	568 (253)
Cu2MCl	236 (25112)	282 (16805)	392 (3690)	562 (206)
Cu2MP	238 (39622)	284 (27606)	394 (6181)	562 (258)

A principal diferença entre as séries dos complexos diz respeito ao comprimento de onda da banda de transição d-d do íon Cu^{2+} . Essa é uma transição sensível aos tipos de ligantes coordenados bem como às características dos átomos coordenantes e à geometria em torno do centro metálico. Para os complexos da série 1, a banda ocorre em 598 e 608 nm para Cu1MP e Cu1MCl, respectivamente, diferença que pode ser explicada pelo tipo de ligante coordenado na posição lábil sendo H_2O (apenas σ -doador) em Cu1MP e Cl^- (σ -doador e π -doador) em Cu1MCl, que afeta a energia de estabilização do campo ligante.

O mesmo deve ocorrer para os complexos Cu1HP e Cu1HCl, porém o perfil espectral demonstra que outro fator tem maior efeito sob o perfil espectral, pois não se observa claramente a banda d-d para o complexo Cu1HCl, como

também a transição TCLM identificada como ombro em 394 nm. Propõe-se que exclusivamente para este complexo pode ocorrer agregação dos íons mononucleares formando pontes a partir do substituinte hidroxil que pode ser desprotonado facilmente por ligação de hidrogênio com o fenolato e por consequência pode interagir com outro íon Cu^{2+} .

Para os complexos da série 2 as mudanças não são tão significativas pois possuem maior similaridade estrutural devido ao ligante tetradentado impossibilitar a coordenação de demais moléculas no “plano equatorial” do complexo. Ainda assim, observa-se diferença na banda d-d em 568 e 556 nm para Cu_2HP e Cu_2HCl , respectivamente, que corrobora com o resultado de Difração de Raios-X que mostrou o íon cloreto coordenado. Como para os complexos Cu_2MP e Cu_2MCl não há essa diferença, propõe-se que o íon cloreto não esteja coordenado na posição axial.

4.2.3. Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica mostra-se importante devido à natureza redox não-inocente dos ligantes bases de Schiff como também as aplicações as quais os complexos de Cu^{2+} foram submetidos. Essa natureza intrínseca dessa classe de ligantes pode ser melhor observada analisando a Figura 4.14 a seguir, que ilustra um processo de redução com $E_{pc} = -1,70 \text{ V}$ e $-1,76 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) para L_2H e L_2M respectivamente em acetonitrila saturada com $\text{Ar}_{(g)}$. De acordo com a literatura, esse processo está associado a redução da imina que caracteriza ligantes bases de Schiff.

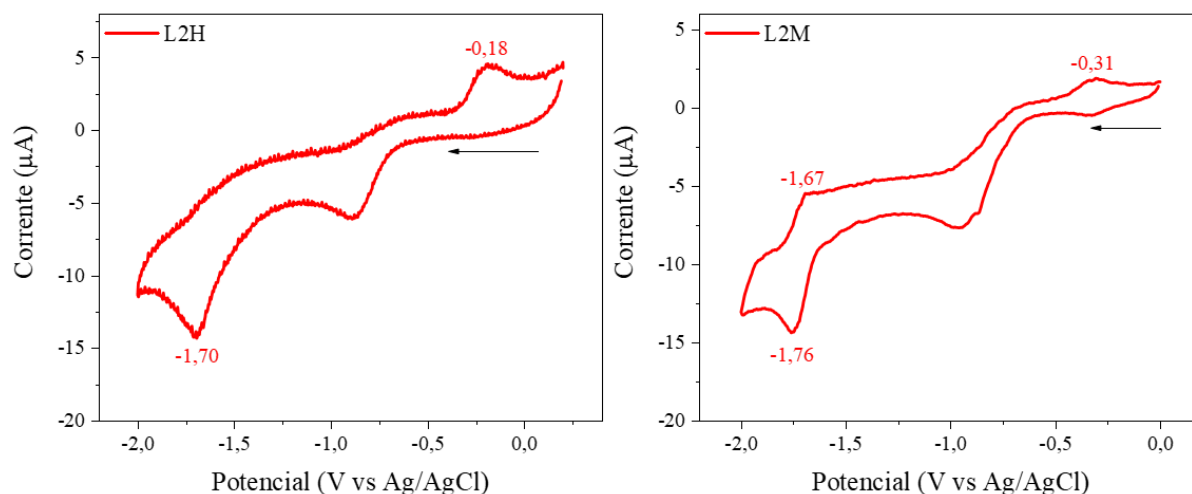


FIGURA 4.14 - Voltamogramas cíclicos dos ligantes (a) L2H e (b) L2M em acetonitrila-saturada com $\text{Ar}_{(g)}$ contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} vs Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentaram características que evidenciam a coordenação do ligante ao metal, como pode ser observado na Figura 4.15 para os complexos Cu2HP e Cu2MP. Observa-se que o processo centrado no ligante torna-se quase reversível pois há o surgimento do E_{pa} não visualizado do voltamograma do ligante livre.

Este resultado pode ser correlacionado com a atribuição realizada na discussão dos espectros de UV-Vis, que os complexos possuem a TCLM resultante do conjunto metal ácido de Lewis – ligante base de Lewis, indicando a comunicação eletrônica entre ligante e metal após coordenação. Observa-se também o aparecimento dos potenciais E_{pc} em $-0,51$ e $-0,61 \text{ V}$ e E_{pa} em $-0,41$ e $-0,55 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L}^{-1})$ para os complexos Cu2HP e Cu2MP, respectivamente, atribuídos aos processos centrados no íon Cu^{2+} .

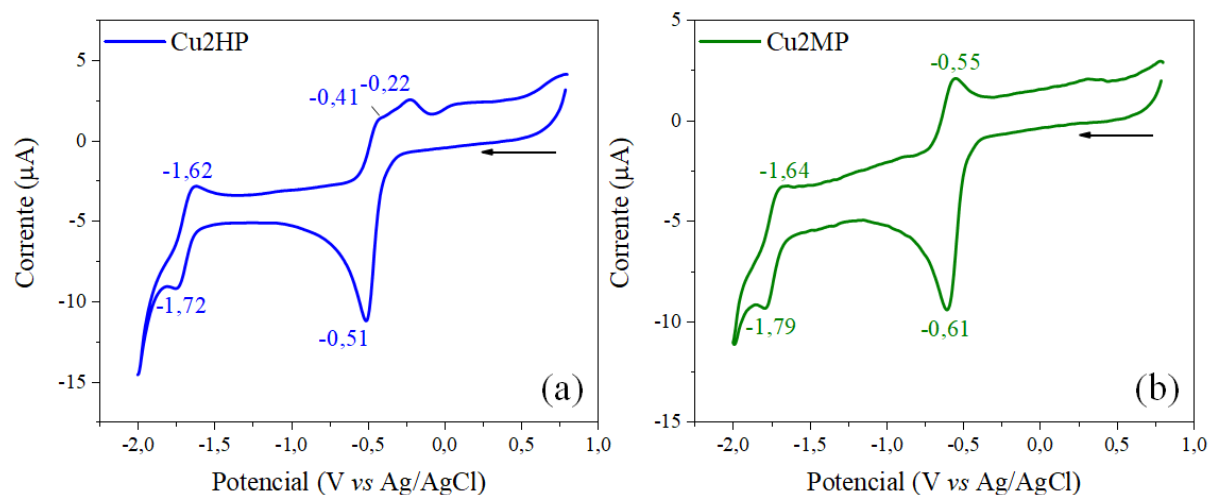


FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila-saturada com Ar_(g) contendo PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹).

Quando a varredura é realizada apenas na região dos processos centrados no metal, observa-se que para o complexo Cu2HP o processo anódico em -0,41 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) não é tão significativo quanto quando a varredura é realizada até a região do processo centrado no ligante, como pode ser observado na Figura 4.16a.

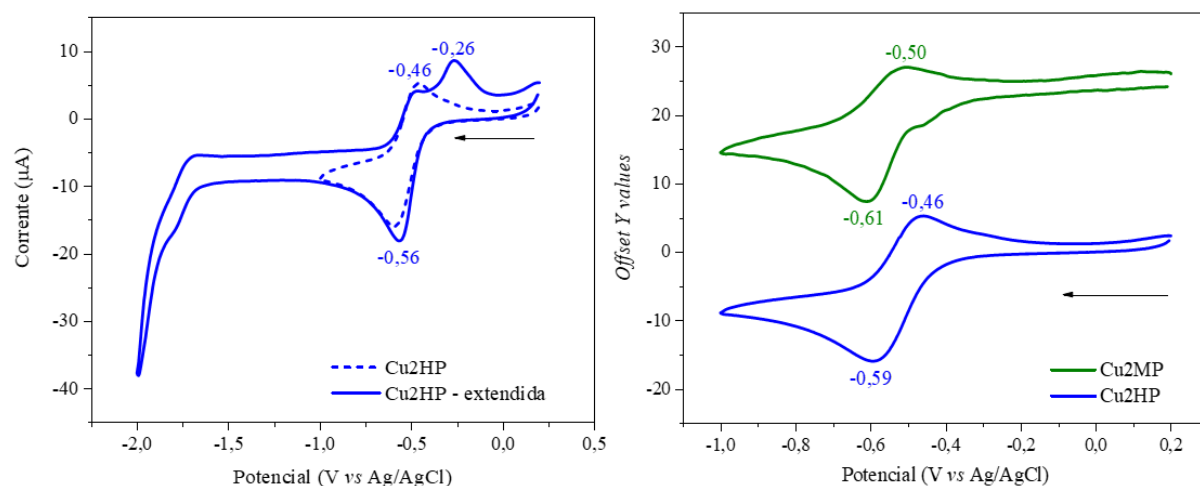


FIGURA 4.16 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila-saturada com Ar_(g) contendo PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹ na faixa de 0 a -1,0 vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹)

Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma nova espécie de Cu^{1+} para este complexo, que considerando a natureza do substituinte que o caracteriza (-OH), propõe-se que haja protonação do ligante após redução da imina. Considerando que o potencial para oxidação do Cu^{1+} desloca-se para maior valor, isto indica que esta mudança na estrutura favorece o íon metálico no estado reduzido. Logo, atribui-se a formação de uma amina após protonação da imina reduzida.

Pela Figura 4.16b fica claro o par redox $\text{Cu}^{2+/1+}$ para os complexos da série 2 com $E_{1/2} = -0,46$ e $-0,58$ V vs Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) em acetonitrila para Cu2HP e Cu2MP, enquanto para os complexos da série 1 o par redox não foi verificado. Esse comportamento foi correlacionado com a natureza do ligante, onde sabe-se que ligantes do tipo N,N,N piridínicos auxiliam na estabilização do par redox $\text{Cu}^{2+/1+}$ permitindo a reversibilidade do estado de oxidação.⁷⁴ Esse comportamento é dificultado por ligantes do tipo NNO, os quais dão origem a complexos de Cu^{2+} que apresentam maiores valores de potencial para o processo de redução, indicativo de compostos menos estáveis na presença de $\text{O}_{2(g)}$. Desse modo, $E_{1/2}$ do par redox $\text{Cu}^{1+/2+}$ foi atribuído apenas para os compostos da série 2.

A Tabela 4.5 atribui os valores de potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e a diferença dos potenciais de picos de oxidação e redução (ΔE) para os complexos caracterizados por voltametria cíclica

TABELA 4.5 - Parâmetros eletroquímicos de caracterização dos ligantes e respectivos complexos de Cu^{2+} em PTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) acetonitrila.

	$E_{1/2}, \text{V} (\Delta E, \text{mV})$	
	$[\text{Cu}^{1+}\text{L}]^0$	$[\text{Cu}^{1+}\text{L}\cdot]^{1-}$
Cu1HP	-	-1,78 (90)
Cu1MP	-	-1,76 (90)
Cu2HP	-0,46 (100)	-1,67 (100)
Cu2MP	-0,58 (60)	-1,72 (150)

4.3. Catálise Molecular da redução do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno

Inicialmente, a catálise molecular da redução do substrato azida a amina foi avaliada seguindo o protocolo de reação descrito na seção experimental. Com base nos resultados de rendimento/TON obtidos para cada condição, foram realizadas as considerações importantes para a discussão quanto a influência das estruturas dos compostos na atividade catalítica.

Também foram realizados estudos na tentativa de elucidar e propor o mecanismo para essa reação, sendo eles baseados na reação *in situ* dos complexos com ascorbato de sódio. A finalidade consistiu na verificação da formação de espécies de Cu^{1+} na mistura reacional, espécies com o substrato coordenado ou intermediário de reação a partir da adição do substrato na mistura contendo o complexo de Cu^{2+} e ascorbato de sódio. Na seção 4.3.1 serão apresentados os estudos de redução da azida a amina partindo do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno.

4.3.1. Redução do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno

A Tabela 4.8 lista as condições reacionais para a catálise da redução do substrato azida a amina com respectivos rendimentos e *turnover number* (TON), onde foram realizadas as reações-controle sem uso do catalisador, com um ligante e com o íon Cu^{2+} não complexado, sendo escolhido o $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e as reações com os complexos de Cu^{2+} em dois sistemas de solventes diferentes: acetonitrila e metanol. Essa escolha ocorreu devido aos estudos anteriores do grupo sobre a influência do solvente orgânico em reações que envolve transferência de prótons, em que esta ação altera a atividade de água no sistema.⁷⁵

TABELA 4.6 - Condições reacionais da catálise molecular da redução do 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno.

!!REAÇÃO	CATALISADOR	SOLVENTE	TON ^B (R%) ^A	REAÇÃO	CATALISADOR	SOLVENTE	TON ^B
1	-	CH ₃ CN/TFE (96/4)	-	14	Cu2MP	CH ₃ CN/TFE (96/4)	3 (3)
2	-	CH ₃ OH/TFE (96/4)	-	15	Cu2MP	CH ₃ OH/TFE (96/4)	63 (68)
3	L2H	CH ₃ OH/TFE (96/4)	25 (27)	16	Cu1HP	CH ₃ CN/H ₂ O (96/4)	5 (5)
4	Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	CH ₃ OH/TFE (96/4)	14 (15)	17	Cu1HP	CH ₃ OH/D ₂ O (96/4)	53 (57)
5	Cu1HCl	CH ₃ OH/TFE (96/4)	72 (77)	18	Cu1HP	CH ₃ OH/H ₂ O (96/4)	53 (57)
6^C	Cu1HCl	CH ₃ OH/TFE (96/4)	90	19	Cu2HP	CH ₃ CN/H ₂ O (96/4)	<1 (<1)
7	Cu1HP	CH ₃ CN/TFE (96/4)	2 (2)	20	Cu2HP	CH ₃ OH/H ₂ O (96/4)	20 (22)
8	Cu1HP	CH ₃ OH/TFE (96/4)	56 (60)	21	Cu1MP	CH ₃ CN/H ₂ O (96/4)	<1 (<1)
9	Cu2HCl	CH ₃ OH/TFE (96/4)	6 (7)	22	Cu1MP	CH ₃ OH/H ₂ O (96/4)	50 (54)
10	Cu2HP	CH ₃ CN/TFE (96/4)	4 (4)	22	Cu2MP	CH ₃ CN/H ₂ O (96/4)	2 (2)
11	Cu2HP	CH ₃ OH/TFE (96/4)	61 (66)	24	Cu2MP	CH ₃ OH/H ₂ O (96/4)	16
12	Cu1MP	CH ₃ CN/TFE (96/4)	6 (6)				
13	Cu1MP	CH ₃ OH/TFE (96/4)	38 (41)				

^aRendimento obtido a partir da análise relativas das integrais do substrato e produto por RMN ¹H do produto bruto da reação. Sob N₂(g), substrato:ascorbato:complexo (100:50:1), 1 hora a 80 °C. ^bO TON foi calculado pela relação entre n° de moles de amina formada por n° de moles de catalisador. ^cReação realizada com substrato e ascorbato de sódio em proporção equimolar.

Analisando-se as reações-controle, têm-se que apenas o ascorbato de sódio não é suficiente para realizar a redução do substrato (Tabela 4.8, entrada 1 e 2). No entanto, tanto o ligante L2H quanto o $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram capazes de produzir a amina como produto com rendimentos de 27 e 15 %, respectivamente. Esses resultados mostram que o ligante possui alguma função organocatalítica, que pode ser correlacionada com a literatura que mostra moléculas derivadas do aminoácido L-Prolina agindo como organocatalisadores em reações de redução de iminas, por exemplo, na presença de pequena quantidade de água. A aproximação do substrato é favorecida por interações π - π stacking e ligações de hidrogênio entre organocatalisador derivado da L-Prolina – substrato – HSiCl_3 (agente redutor).¹²⁵

Quanto ao sal do metal, a atividade catalítica pode ser correlacionada, por exemplo, com o uso de sais de Cu^{2+} na reação de formação de 1,2,3-triazóis a partir da mistura com agentes redutores de sacrifício, pois o íon Cu^{1+} que é ativo nesse tipo de reação. O papel do íon metálico reduzido compreende a ativação do alcino terminal permitindo o ataque nucleofílico da azida orgânica em questão. Essa ação também pode ocorrer considerando a coordenação do ascorbato de sódio ao íon Cu^{2+} gerando um intermediário capaz de reagir com o substrato azida para efetivação da redução.

Quando se avaliam os dados obtidos a partir do uso dos complexos de Cu^{2+} , observa-se que a natureza do solvente impacta mais fortemente nos rendimentos, onde o metanol permite a obtenção de melhores rendimentos quando comparado com as reações realizadas em acetonitrila independente da fonte de prótons usada. Esse comportamento indica que no solvente prótico possivelmente há manutenção do ciclo catalítico enquanto no solvente aprótico pode haver a interrupção da reação.

Olhando como exemplo o estudo publicado pelo grupo que mostra a interferência na atividade catalítica de complexos similares por esses solventes,

possivelmente esta influência tem relação com a força das ligações de hidrogênio na segunda esfera de coordenação dos complexos que auxiliam na entrada e saída das moléculas de substratos e/ou prótons.

Comparando apenas as reações em metanol, a avaliação da fonte de prótons mostrou que a influência está acima da simples diferença de pKa entre TFE e H₂O. Essa afirmação é realizada com base na diferença de rendimentos quando a comparação é realizada entre os mesmos complexos. A série 1 não apresentou diferenças significativas no TON com a mudança da fonte de prótons, por exemplo para o complexo Cu1MP que apresentou os valores de TON = 38 e 40 para as reações com TFE e H₂O, respectivamente. No entanto, a série 2 apresentou maiores diferenças com essa mudança, como exemplo o complexo Cu2MP com TON = 68 e 17, respectivamente. Esses resultados indicam que os complexos da série 2 são sensíveis as diferentes espécies que podem ser formadas a partir dessas fontes de prótons e uma hipótese prévia seria a formação das bases conjugadas 2,2,2-trifluoroetóxido e hidróxido. Como os complexos da série 1 não foram tão sensíveis e possuem esfera de coordenação insaturada, possivelmente esta diferença pode estar correlacionada com a ocupação de pontos de coordenação a partir das moléculas básicas que são formados no decorrer do ciclo catalítico.

Outra comparação que se faz importante a partir dos resultados obtidos listados na Tabela 4.8 é a influência do íon Cl⁻, que pode ser amplificada para as séries, na esfera de coordenação de ambos os complexos Cu1HCl e Cu2HCl. Considerando apenas as reações realizadas em metanol, observa-se que para os complexos da série 1, a diferença de TON entre Cu1HCl (entrada **5**) e Cu1HP (entrada **7**) é significativamente menor que para os complexos da série 2 Cu2HCl (entrada **6**) e Cu2HP (entrada **10**). Esse resultado corrobora com a discussão do parágrafo anterior em que os complexos da série 2 por apresentar apenas a posição axial para a coordenação, podem rapidamente apresentar bloqueio do ciclo catalítico, e no caso dos complexos clorido, esse bloqueio ocorre

a partir da sua estrutura original. A Figura 4.17a ilustra o espectro de RMN ^1H do produto bruto da entrada 18 (Tabela 4.6) mostrando em comparação com a Figura 4.17b os picos referentes ao substrato e ao produto, bem como as integrais que são aplicadas para cálculo do rendimento.

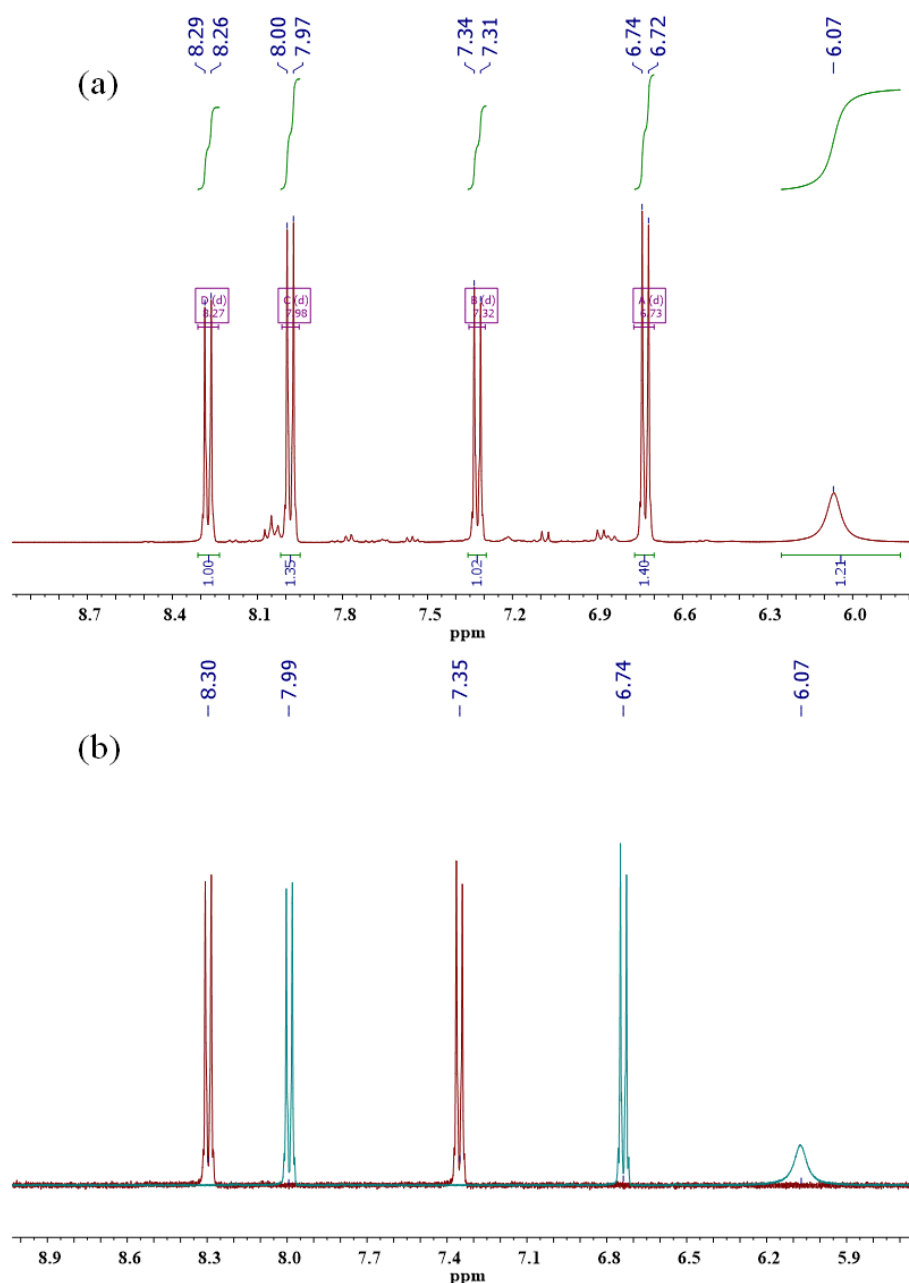


FIGURA 4.17 - Espectros de RMN ^1H (a) da reação correspondente a entrada 18 listada na Tabela 4.8 e (b) dos padrões do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno (**vinho**) e do produto 1-amino-4-nitrobenzeno (**azul**) em acetona deuterada.

4.3.2. Avaliação da formação de intermediários

Após verificar na seção 4.3.1 as diferenças de atividade catalítica perante as condições estudadas, faz-se necessário entender a reatividade dos complexos na tentativa de atribuição do mecanismo de reação. Como a principal diferença nos valores de TON ocorreu com a mudança de solvente orgânico, os experimentos para verificação dos possíveis intermediários de reação foram realizados de modo comparativo nos dois solventes: acetonitrila e metanol.

Os compostos foram submetidos a redução *in situ* usando o ascorbato de sódio como agente redutor de sacrifício com a finalidade de monitorar a redução do complexo de Cu^{2+} . A partir da espectroscopia na região do visível foi avaliada a alteração das bandas correspondentes TCLM e transição d-d dos complexos. A Figura 4.18 ilustra a comparação espectral na região do UV-Vis para esses experimentos em acetonitrila e metanol.

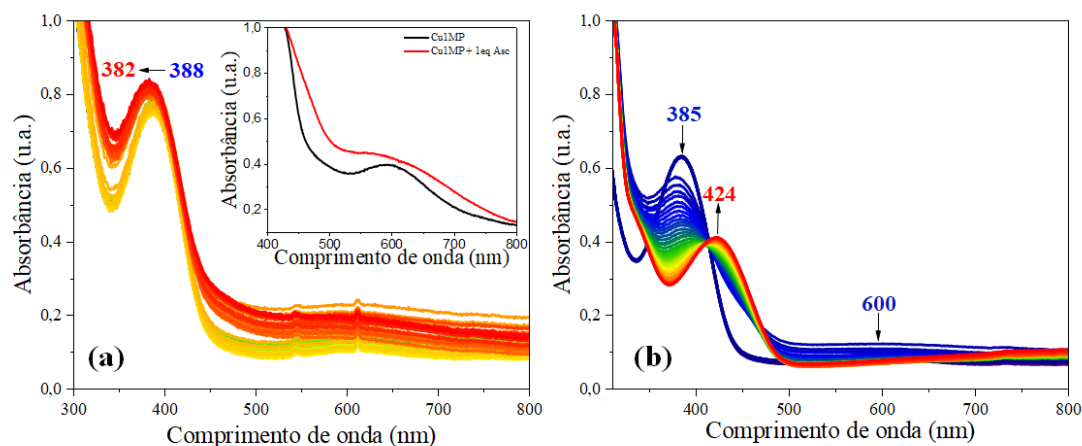


FIGURA 4.18 - Acompanhamento da redução *in situ* do complexo Cu1MP pela adição de ascorbato em (a) metanol e (b) acetonitrila.

Baseando-se nas mudanças espectrais da Figura 4.18, pode-se afirmar que os complexos da série 1 são reduzidos a Cu^{1+} pela adição de ascorbato de sódio em acetonitrila, pois há deslocamento batocrômico da banda atribuída a TCLM como também achatamento da banda de transição d-d em 600nm. A nova

banda em 424 nm (Figura 4.18b) é atribuída a Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML) decorrente da maior densidade eletrônica sobre o metal com concomitante natureza π -receptora do ligante. Por outro lado, o mesmo experimento realizado em metanol mostrou um pequeno deslocamento da banda de TCML e alargamento da banda de transição d-d, indicando a manutenção do Cu^{2+} em solução.

Para identificar as estruturas formadas a partir da reação com ascorbato, analisou-se os espectros de massas para essa reação como ilustrados na 4.19.

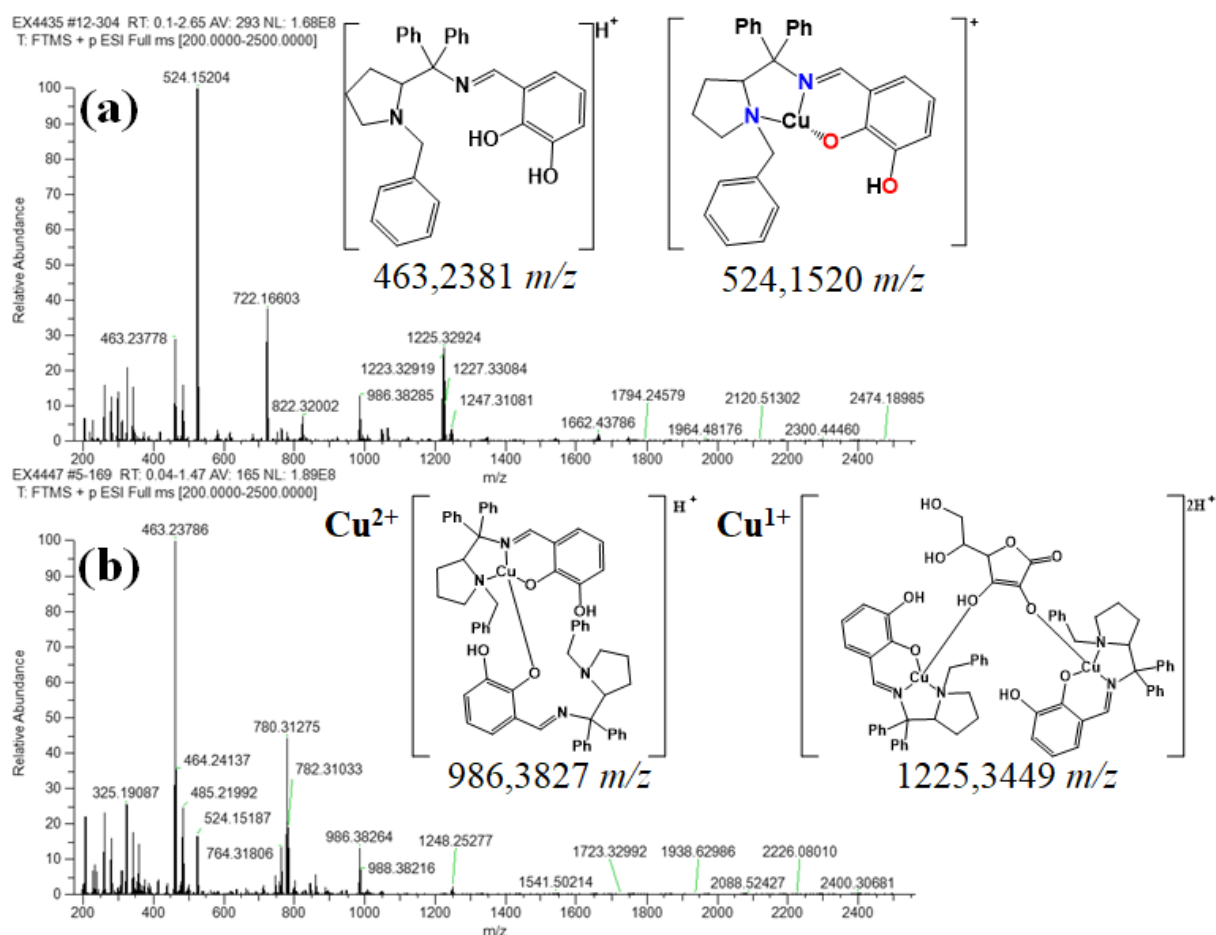


FIGURA 4.19 - Acompanhamento da redução *in situ* por Espectrometria de Massas de Alta Resolução do complexo CuIHP após adição de ascorbato (a) sem adição e (b) com adição de TFE. Os valores de m/z são correspondentes aos valores teóricos para as estruturas propostas.

Para o complexo Cu1HP em metanol observou-se o aparecimento dos picos de m/z 463,2378 e m/z 524,1520 atribuídos a $[L+H^+]^+$ e $[CuL-H_2O]^+$, respectivamente. O pico em m/z 463 indica a labilização do ligante da esfera de coordenação, enquanto o pico em m/z 524 indica o complexo com a estrutura original em solução. Essa afirmação é verdadeira, pois sem adição do ascorbato como redutor *in situ* (Figura Apêndice 16), não se observa o pico referente ao m/z do ligante livre. Portanto, a reação com ascorbato favorece a saída do ligante da esfera de coordenação de uma fração do complexo em solução.

Também foram identificados os picos de m/z 986,3828 e m/z 1225,3292 que foram atribuídos a $[CuL-H_2O+L]^+$ e $[Cu_2L_2+Asc+2H^+]^+$, respectivamente, onde o primeiro pico corresponde ao ligante coordenado ao íon complexo de Cu^{2+} após labilização e o segundo indica a coordenação do ascorbato a dois complexos de Cu^{1+} . A presença desses picos confirma a labilização do ligante que ocorre após movimentação eletrônica envolvendo o centro metálico.

Comparando-se com a Figura 4.19b após adição de TFE, observa-se que o pico referente ao ligante livre torna-se o pico do íon molecular, sendo indicativo de que a presença da fonte de prótons favorece a formação de uma espécie instável de cobre que libera o ligante em solução.

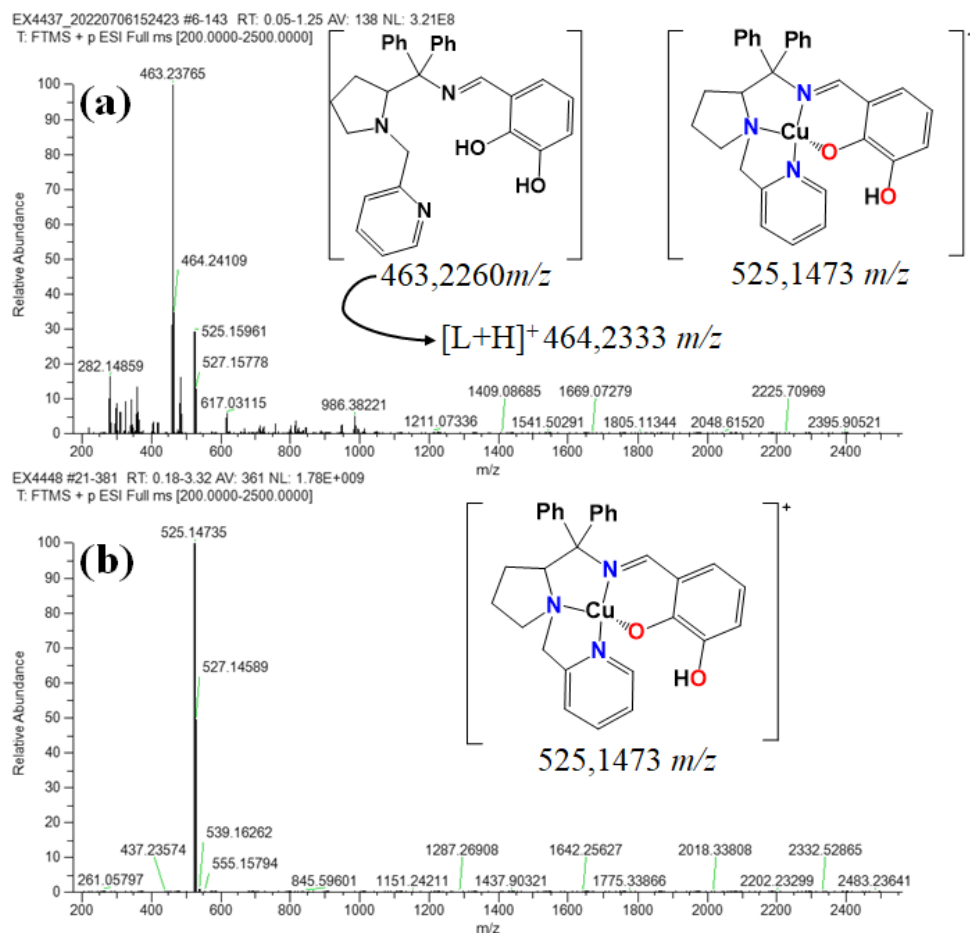


FIGURA 4.20 - Acompanhamento da redução in situ por Espectrometria de Massas de Alta Resolução do complexo Cu₂HP após adição de ascorbato em (a) acetonitrila e (b) metanol. Os valores de m/z são correspondentes aos valores teóricos para as estruturas propostas.

O mesmo experimento foi realizado para o complexo Cu₂HP em acetonitrila e metanol (Figura 4.20). Observou-se que no solvente aprótico (Figura 4.20a) o pico do íon molecular teve m/z 463,2376 atribuído ao ligante livre. Também foi observado o pico de m/z 525,1596 atribuído ao ligante coordenado ao complexo de Cu²⁺, mesmo pico observado na caracterização deste complexo. A identificação do pico de m/z 986,3822 corrobora essa hipótese, pois sugere a formação da espécie [CuL+L]⁺, onde o ligante livre é advindo da formação da espécie Cu¹⁺. No solvente prótico, somente o pico de m/z 525,1473 foi

identificado, sugerindo que em metanol os complexos da série 2 mantêm prioritariamente a estrutura com o ligante coordenado ao centro de cobre.

Sabe-se que a oxidação do ascorbato gera o radical ascorbil que rapidamente oxida gerando o dehidroascorbato (DHA) em uma reação de $2e^-$ acoplado a $2H^+$ ilustrada na Figura 4.21.^{126,127} Por isso, foram realizados experimentos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), que além de averiguar a presença de radicais usando o N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolidina (DMPO) como capturador de radicais, é uma técnica sensível a presença de Cu^{2+} e as diferentes geometrias as quais seus complexos podem adquirir.

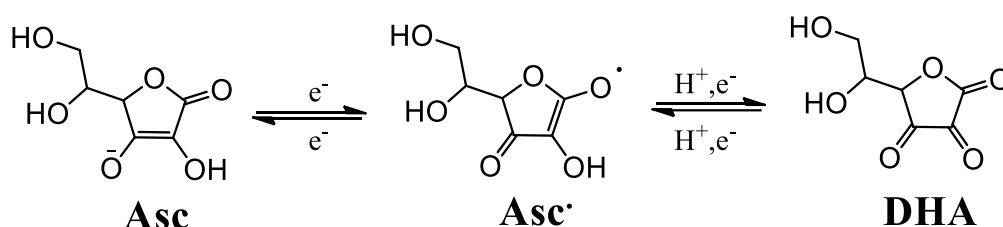


FIGURA 4.21 - Reação redox do ascorbato (Asc) a dehidroascorbato (DHA)

Ao adicionar DMPO numa solução do complexo Cu1MP em metanol e acetonitrila, observou-se o aparecimento de um padrão de 6 linhas e 4 linhas, respectivamente, de acordo com o solvente (Figura 4.22a). O padrão do radical é correspondente a formação de aduto DMPO-(O), e por isso foi atribuído a presença de $[Cu^{2+} \cdot OPh]$ (Cu^{2+} -fenoxil). A diferença do número de linhas foi atribuída a decoordenação do radical fenoxil ao centro metálico, onde o maior número de linhas sugere redução da interação com o íon Cu^{2+} .

Observou-se também pela Figura 4.22b que em acetonitrila após certo tempo o padrão do radical muda de 4 para 6 linhas, indicando a labilização do radical fenoxil com o tempo.

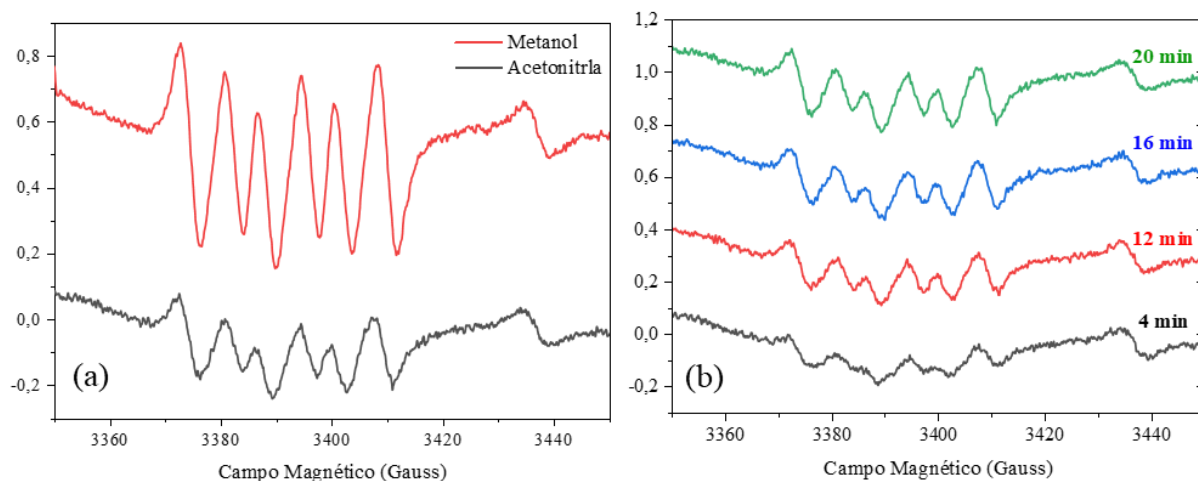


FIGURA 4.22 - Espectro de EPR para a reação do complexo Cu1MP com DMPO em (a) metanol e acetonitrila e (b) em acetonitrila em função do tempo. Faixa espectral referente ao aparecimento de adutos radiculares com DMPO.

A formação de Cu^{2+} -fenoxil pode ocorrer a partir de um tautomerização de valência de acordo com a mudança de geometria em solução. Suzuki et.al¹²⁸ relata esse comportamento para um complexo de Cu^{2+} difenolato, onde a mudança de solvente de diclorometano para metanol na presença de O_2 favorece a formação da espécie Cu^{2+} -fenoxil a partir dos tautômeros de valência $[\text{Cu}^{1+}\text{-fenoxil}] \leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}\text{-fenolato}]$. Fazendo a correlação com este trabalho, os complexos após serem solubilizados em metanol, podem passar para um estado de transição entre a labilização da molécula de H_2O , neste caso específico para os complexos da série 1, e a coordenação da molécula de metanol, estado de transição este que pode favorecer a tautomerização de valência devido à natureza estérica do ligante. Para fortalecer essa hipótese, avaliou-se o comportamento na reação com ascorbato *in situ* por eletroquímica.

Considerando a reversibilidade redox observada para os complexos piridínicos na seção de caracterização, foram realizados experimentos de voltametria cíclica da reação *in situ* com ascorbato, pois quaisquer mudanças na estrutura e/ou estado de oxidação do complexo metálico ficarão expostas após a varredura de potencial e darão informações importantes para avaliação das

espécies de cobre que estão em equilíbrio. A Figura 4.23 ilustra os voltamogramas cíclicos após a adição de 1 e 2 eq em mol de ascorbato de sódio em solução de PTBA 0,1 M/acetonitrila e metanol para os complexos Cu₂HP.

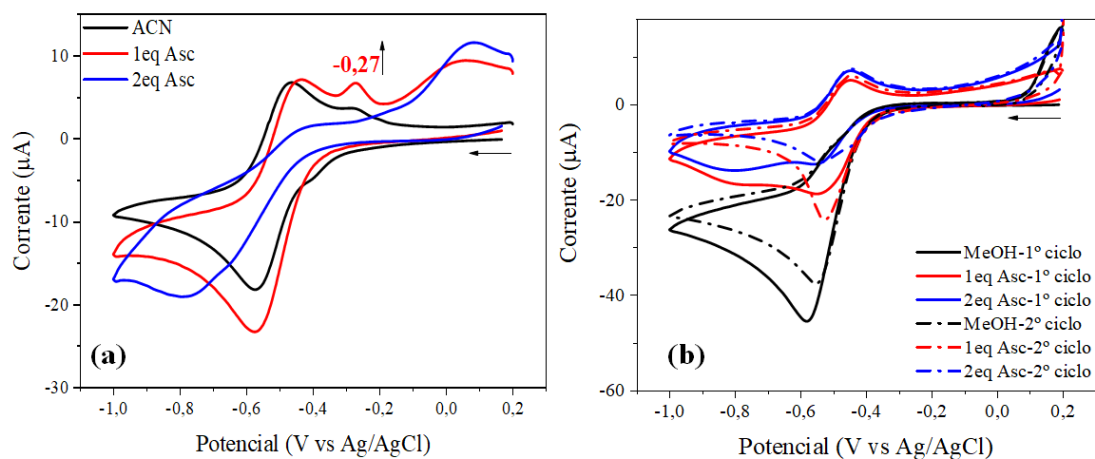


FIGURA 4.23 - Acompanhamento da redução *in situ* por voltametria cíclica do complexo Cu₂HP após adição de ascorbato em (a) acetonitrila e (b) metanol.

Verificando as mudanças do perfil voltamétrico, de forma geral pode-se concluir pela Figura 4.23a que em acetonitrila há supressão do par redox Cu^{2+/1+} com adição de 2 equivalentes de ascorbato. Considerando a hipótese anterior da presença da espécie Cu²⁺-fenoxil, o deslocamento do processo de redução do par redox Cu^{2+/1+} sugere a formação da espécie totalmente reduzida Cu¹⁺-fenolato a partir da oxidação *in situ* do Asc a DHA de 2e⁻ (Figura 4.24).

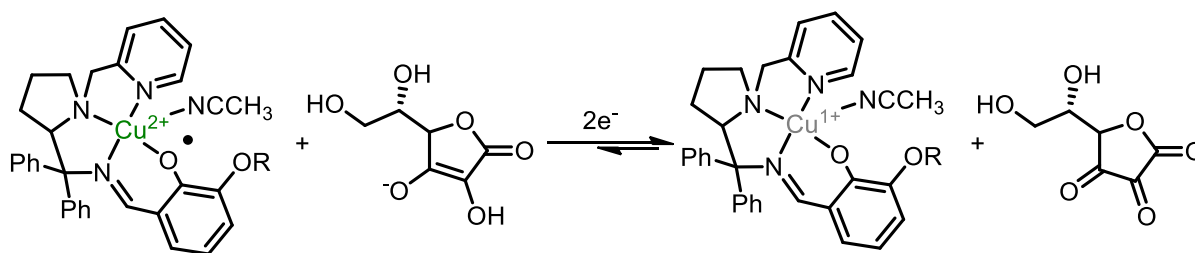


FIGURA 4.24 - Esquema da formação do complexo Cu^{1+} -fenolato a partir da reação *in situ* do ascorbato com Cu^{2+} -fenoxil. Esta reação ocorre antes da varredura de potencial.

Em metanol (Figura 4.23b) a presença do ascorbato promove a visualização do par redox corresponde ao cobre. Então, considerando a mesma espécie inicial do sistema em acetonitrila, esse comportamento indica que em metanol sem ascorbato há redução do Cu^{2+} -fenoxil a Cu^{1+} -fenoxil que na presença do metanol oxida quimicamente a Cu^{2+} -fenolato e, portanto, o E_{pa} não aparece para oxidação do centro metálico. Essa proposta é confirmada pela presença do ascorbato, que previamente ao processo eletroquímico, há a redução química a partir da transferência de $1e^-$ ao Cu^{2+} -fenoxil gerando o complexo Cu^{1+} -fenoxil. Novamente, este complexo oxida quimicamente a Cu^{2+} -fenolato que pode ser reduzido eletroquimicamente como visualizado na Figura 4.23b. O esquema dessa hipótese é representado pela Figura 4.25. A Figura Apêndice 22 ilustra o mesmo experimento para o complexo Cu2MP.

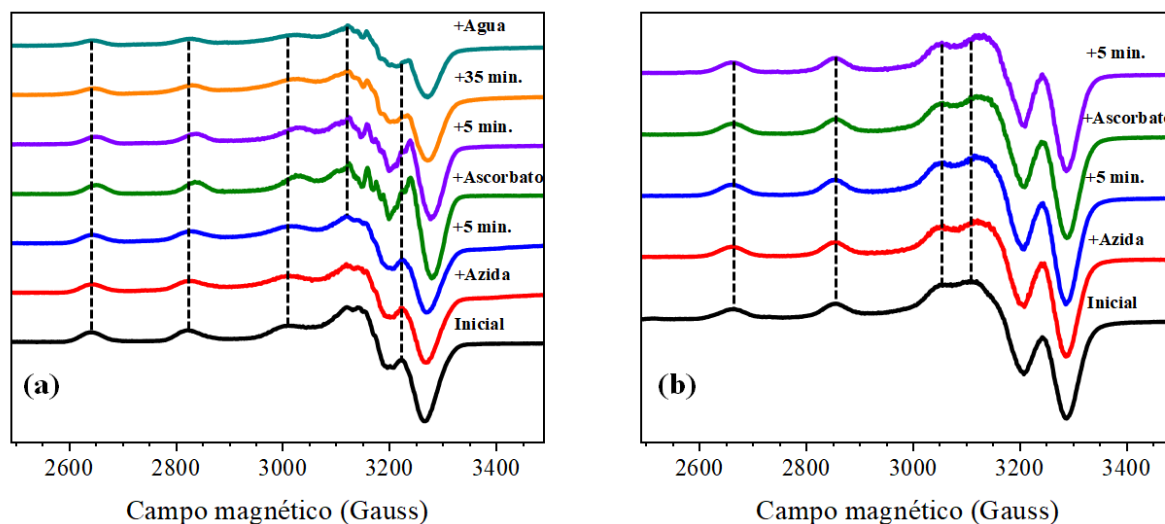


FIGURA 4.26 - Espectros de EPR após adição de ascorbato e o substrato azida conforme indicado nas legendas em cores a 77 K em metanol para os complexos (a) Cu1MP e (b) Cu2MP.

Para o complexo Cu1MP a 77 K em metanol (Figura 4.26a) foi observado que a adição do substrato azida não altera significativamente o perfil espectral indicando que não há coordenação do substrato ao complexo de Cu^{2+} . Todavia, quando o ascorbato de sódio é adicionado em excesso, há mudanças significativas que indicam a formação de um novo composto de Cu^{2+} . Interessantemente, como o padrão de 4 linhas de Cu^{2+} se mantém, não há indícios de mistura de compostos indicando a formação de apenas uma espécie monomérica.

O mesmo experimento realizado para o complexo Cu2MP (Figura 4.26b) indicou que a adição do substrato azida e do ascorbato não promove mudanças nos espectros, indicando que para esses complexos de geometria saturada prefere-se a espécie Cu^{2+} -fenolato como mais estável. Ambos os complexos apresentaram os perfis espectrais referentes ao íon Cu^{2+} indicando que em metanol não há redução a Cu^{1+} -fenolato por ação do ascorbato.

Segundo dados publicados, a ativação do substrato azida usando complexos de Cu^{1+} pode ocorrer pela formação de intermediários radicalares, dependendo do estado de oxidação do metal. Com base nisso, também foram realizados experimentos a 298 K com adição de DMPO após adição do substrato.

Como pode ser visualizado na Figura 4.27a, a reação realizada em metanol permitiu a identificação do sinal correspondente ao aduto DMPO-(O)ascorbila indicativo da formação de radical ascorbila, como também formação de radicais DMPO-(C)ascorbila, comum em reações redox de ascorbato em metanol.¹²⁹ Associando com os demais experimentos, ocorre em metanol a transferência de $1e^-$ do ascorbato ao complexo na forma Cu^{2+} -fenoxil, resultando na espécie Cu^{1+} -fenoxil e em consequência o radical ascorbil. Portanto, o substrato azida é reduzido a $2e^-$ sendo um deles proveniente do radical ascorbil e o outro da espécie Cu^{1+} -fenozil, resultando em dehidroascorbato e Cu^{2+} -fenoxil que pode ser novamente reduzido pelo excesso de ascorbato em solução. O mesmo comportamento foi observado para o complexo Cu2MP como ilustrado na Figura Apêndice 23.

Em acetonitrila, o aduto DMPO-(O)ascorbila é identificado como um pequeno sinal no tempo inicial (Figura 4.27b), mas que rapidamente desaparece com concomitante aparecimento de vários outros sinais que foram atribuídos a adutos provenientes de radicais de carbono que possivelmente são formados devido à degradação do catalisador neste sistema. Esse resultado confirma a proposta que em acetonitrila os complexos na forma Cu^{2+} -fenoxil são reduzidos a $2e^-$ por ascorbato resultando em dehidroascorbato e Cu^{1+} -fenolato.

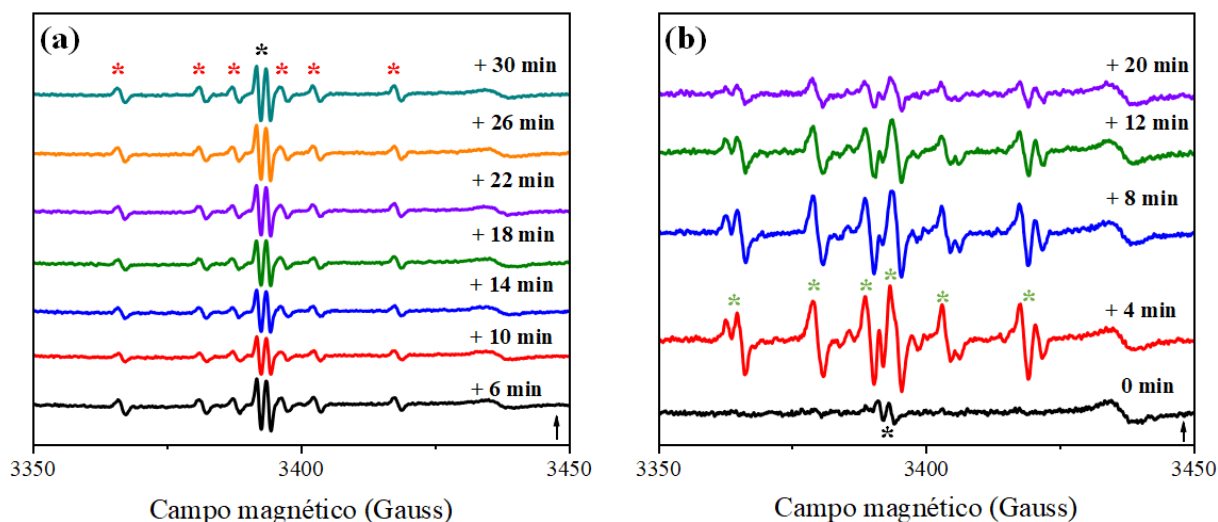


FIGURA 4.27 - Espectros de EPR após adição de DMPO na solução contendo o complexo CuIMP, ascorbato e o substrato azida de acordo com o tempo como indicado nas legendas coloridas a 298 K em (a) metanol e (b) acetonitrila. (**preto**) Aduto DMPO-(O)ascorbila, (**vermelho**) Aduto DMPO-(C)ascorbila e (**verde-claro**) Adutos DMPO-(C)desconhecido.

Diante dos resultados obtidos pela adição de DMPO a reação com substrato *in situ* evidenciada pelas Figuras 4.26 e 4.27, nas condições estudadas a 298 K não foi possível identificar adutos de DMPO-(N) que possam justificar a presença de radicais de nitrogênio a partir da redução da azida. Com os resultados descritos nesta tese, a ideia do mecanismo considerará como espécie ativa o complexo Cu¹⁺-fenoxil formado a partir da redução do complexo Cu²⁺-fenoxil por ascorbato em metanol. O sistema Cu¹⁺-fenoxil/ascorbil seria responsável pela ativação da azida. Os 2H⁺ envolvidos para formação do produto seriam advindos do TFE ou H₂O adicionados como fontes de prótons no sistema.

Em acetonitrila, a formação da espécie Cu¹⁺-fenolato a partir da oxidação ascorbato a dehidroascorbato (Figura 4.21) resulta na desativação do catalisador e liberação do ligante em solução. Ainda assim, dados de como ocorre a interação da azida com as espécies ativas para formação da amina ainda são ausentes, impossibilitando a proposição de um mecanismo conclusivo.

Ainda assim, a Figura 4.28 resume as proposições de como ocorre a formação das espécies ativas/inativas para as duas séries de complexos em metanol e acetonitrila para a formação da amina.

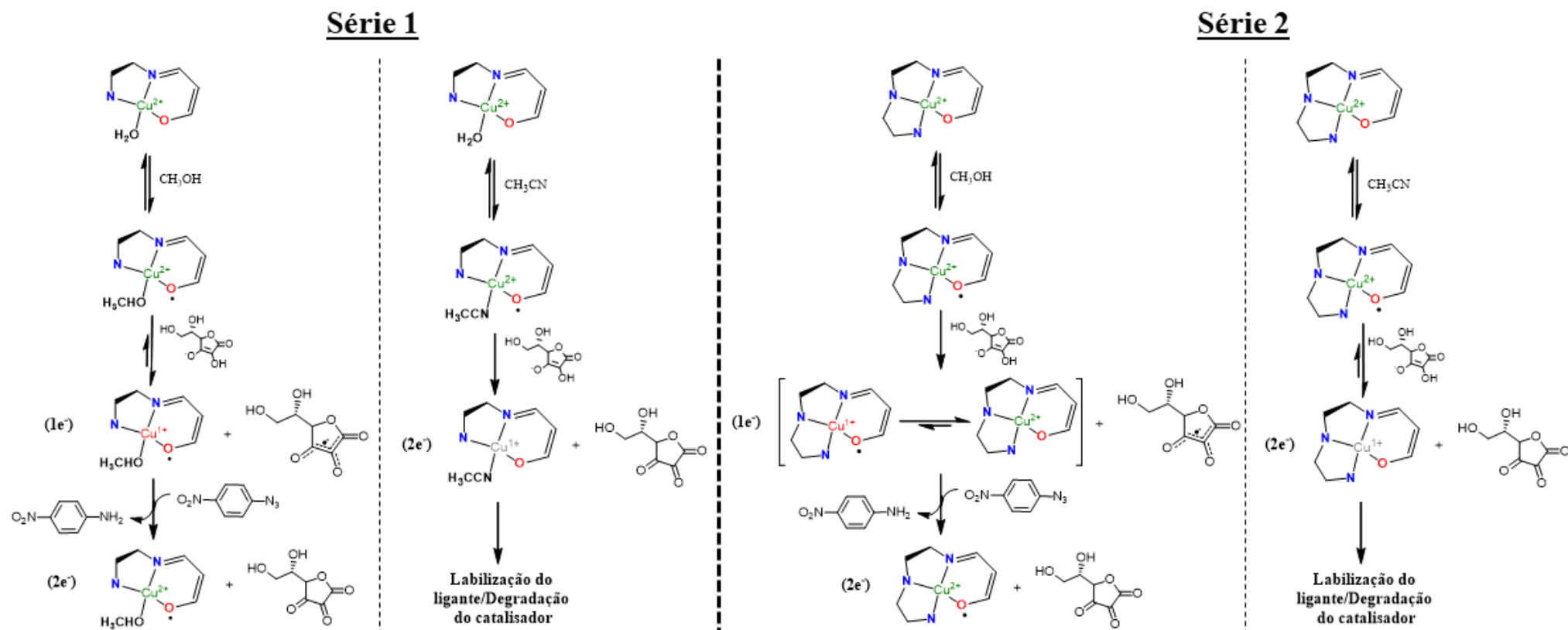


FIGURA 4.28 - Mecanismo de reação de redução molecular do substrato 1-azido-4-nitrobenzeno a 1-amino-4-nitrobenzeno.

4.4. Catálise da redução do CO₂(g)

Diante dos pontos colocados na seção introdutória desta tese, a próxima etapa de aplicação dos complexos de Cu²⁺ como possíveis miméticos funcionais das Nitrogenases é a verificação da atividade quanto a redução do CO₂(g). A primeira etapa consistiu na avaliação pela via molecular, onde considerou-se o mecanismo atribuído para a redução do substrato azida a amina. Portanto, foi utilizado o mesmo princípio para a reação, com uso do ascorbato de sódio como redutor *in situ*. Entretanto, diante dos resultados obtidos que serão descritos e discutidos na próxima seção, essa redução também foi avaliada pela via eletroquímica.

4.4.1. Via molecular

Inicialmente, foram realizados alguns experimentos para verificação da coordenação do CO₂(g) aos complexos de Cu²⁺. Foram realizadas reações dos complexos dissolvidos em acetonitrila e metanol após saturação com CO₂(g) a temperatura ambiente e a mistura deixada sob atmosfera do gás por 1 hora. Analisando-se os espectros de infravermelho do pó obtido após evaporação até a secura das misturas reacionais (Figura 4.29), não foi possível observar mudanças significativas que justificam a coordenação do CO₂(g) na esfera de coordenação dos complexos.

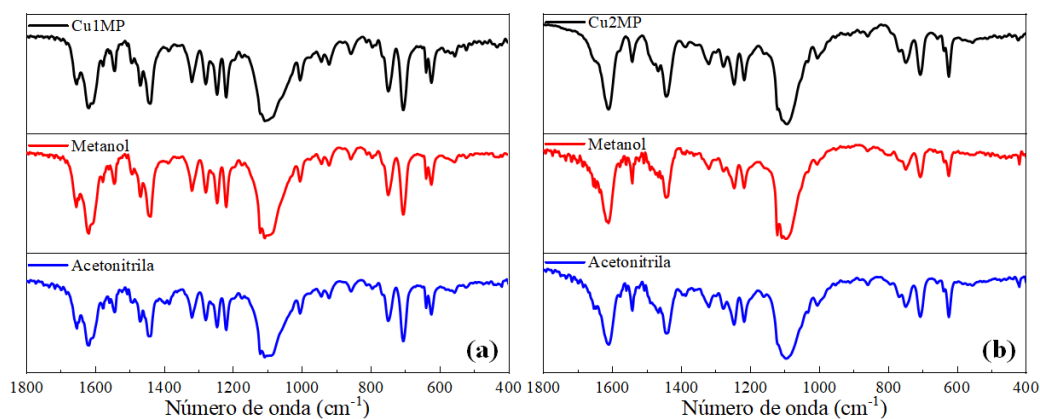


FIGURA 4.29 - Espectros de infravermelho após dissolução e borbulhamento de CO_{2(g)} por 1 hora para os complexos (a) Cu1MP e (b) Cu2MP.

Também foi avaliada a coordenação *in situ* do CO_{2(g)}, pois pequenas alterações na esfera de coordenação podem ser evidenciadas analisando-se a solução reacional. No entanto, não foram observadas mudanças significativas no espectro de UV-Vis após borbulhamento do CO_{2(g)} até saturação para o complexo Cu2HP avaliado, como pode ser observado na Figura 4.30. Com base nisso, não se pode afirmar eventual coordenação do substrato ao íon metálico.

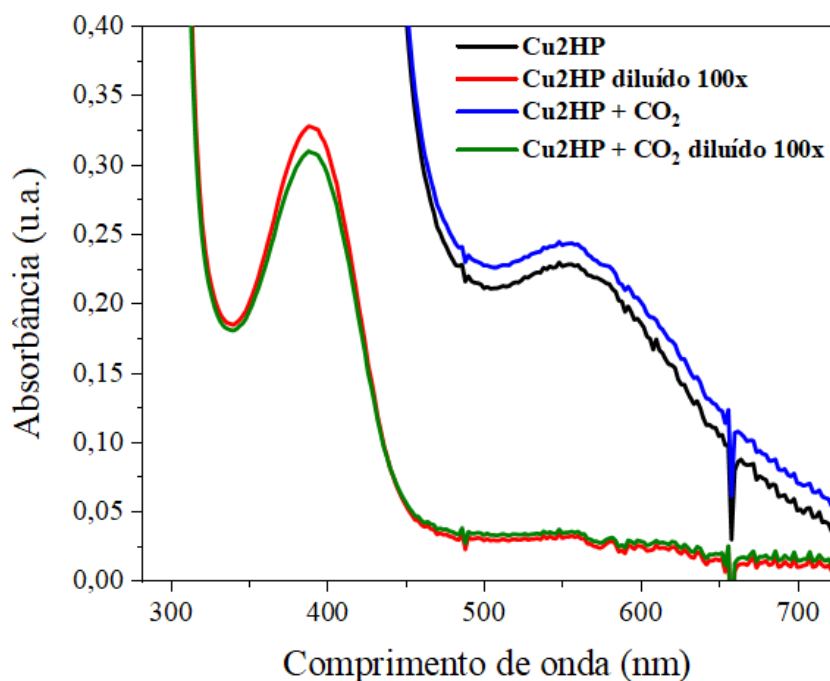


FIGURA 4.30 - Espectro de UV-Vis da solução reacional do complexo Cu₂HP em acetonitrila saturada com CO_{2(g)}.

Ainda assim, após verificar que o CO_{2(g)} não coordena ao Cu²⁺, foram realizadas as reações de redução molecular usando o ascorbato como redutor *in situ* em um sistema similar ao utilizado na reação de redução do substrato azida a amina. Também foi avaliado o solvente da reação, a natureza do redutor, o tipo de sistema (aberto ou fechado) e o tempo de reação. O sistema aberto indica o borbulhamento do CO_{2(g)} sem controle da saturação do solvente enquanto o sistema fechado é realizado pelo borbulhamento do gás por um tempo fixo e após o sistema é lacrado. A Tabela 4.7 lista as condições e os produtos identificados em cada uma.

TABELA 4.7 - Condições reacionais da catálise de redução molecular do CO_{2(g)}.

REAÇÃO	CATALISADOR	REDUTOR	SOLVENTE	TIPO DE SISTEMA	TEMPO, H	PRODUTO	
						HCOO ⁻	CH ₃ OH
1	-	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (97:3)	Aberto	2	Sim	Sim
2	-	Ascorbato de Sódio	THF/H ₂ O (67:33)	Aberto	5	Sim	Não
3	-	Ascorbato de Sódio	EtOH/H ₂ O (67:33)	Aberto	2	-	-
4	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	Sim	Sim
5 ^A	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	Sim	Sim
6	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	3	Sim	Sim
7	Cu1MP	Ácido Ascórbico	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	-	-
8	Cu1MP	Trifenilfosfina	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	-	-
9 ^B	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	-	Sim
10 ^C	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (50:50)	Aberto	3	-	Sim
11	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	THF/H ₂ O (67:33)	Aberto	6	Sim	-
12	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	THF	Aberto	6	Sim	-
13	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	THF/H ₂ O (67:33)	Aberto	6	Sim	-
14	Cu2HCl	Ascorbato de Sódio	THF/H ₂ O (67:33)	Aberto	2	Sim	-
15	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	EtOH/H ₂ O (67:33)	Aberto	2	-	-
16	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	EtOH/H ₂ O (67:33)	Aberto	6	-	-
17	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	6	-	Sim

18	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN/H ₂ O (67:33)	Aberto	6	-	Sim
19	Cu2HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	6	-	-
20	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	0,5	-	Sim
21	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	2	-	Sim
22	Cu1HP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	5	-	Sim
23	Cu1HCl	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN	Aberto	5	-	Sim
24	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	THF	Aberto	4	-	Sim
25	Cu1MCl	Ascorbato de Sódio	THF	Aberto	4	-	Sim
26 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	CH ₃ CN seca	Fechado	4	-	Sim
27 ^c	Cu1MP	Ácido Ascórbico	CH ₃ CN seca	Fechado	4	-	Sim
28 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio (50 eq)	CH ₃ CN seca	Fechado	4	-	Sim
29 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio (50 eq)	CH ₃ CN/H ₂ O (98,6:1,4)	Fechado	4	-	-
30 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio (50 eq)	CH ₃ CN-d ³	Fechado	4	-	-
31 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	THF seco	Fechado	4	-	-
32 ^c	Cu1MP	Ascorbato de Sódio	THF	Fechado	4	-	-

^aApós 20 min de borbulhamento de CO_{2(g)}, foi borbulhado H_{2(g)} até o final da reação; ^bBorbulhamento de N_{2(g)}; ^cLeitura em CDCl₃.

A partir dos resultados listados na Tabela 4.7 anterior percebe-se que há uma relação de dependência entre seletividade e a natureza do solvente, pois o HCOO^- como produto foi identificado apenas quando a reação foi realizada em ACN e THF. Porém, este produto foi identificado também na reação sem uso do catalisador, indicando ser um produto inerente ao sistema.

Além disso, os valores de rendimento não foram considerados, porque foram próximos, porém menores, ao número de moles do catalisador, caracterizando uma reação estequiométrica, e não catalítica. Como exemplificação da identificação dos produtos, a Figura 4.31 a seguir ilustra os sinais identificados para as reações 11 e 28.

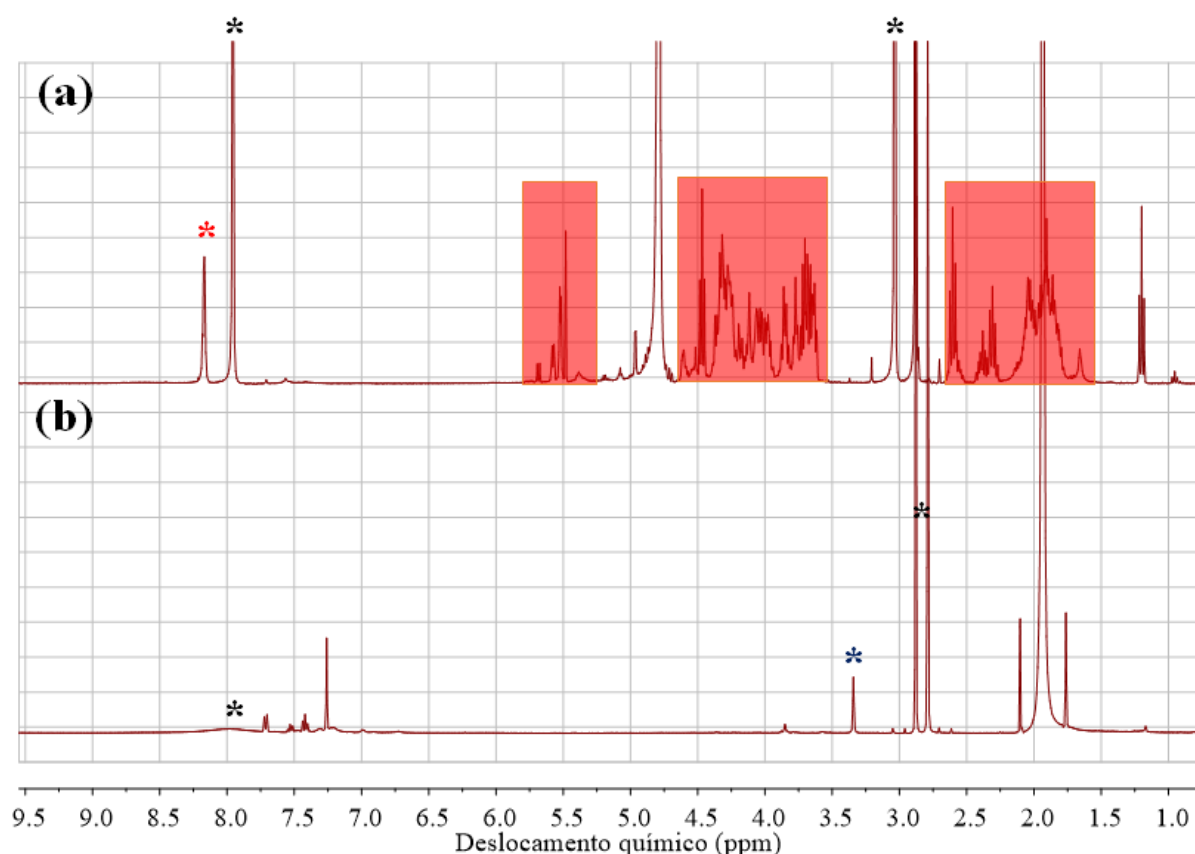


FIGURA 4.31 - Espectros de RMN ^1H das reações (a) 11 em D_2O e (b) 28 em CDCl_3 (ref. Tabela 4.7). Os asteriscos representam (**preto**) DMF, (**vermelho**) HCOO^- , (**azul**) CH_3OH e as áreas destacadas em vermelho correspondem aos sinais de degradação do THF.

A confusão nestes resultados de catálise também pôde ser verificada quando se compara as reações em acetonitrila/sistema aberto, onde observou-se a presença de CH_3OH mesmo quando o gás de borbulhamento consistiu em $\text{N}_{2(\text{g})}$ indicando que este possível produto pode ser confundido com o resquício do solvente de síntese contido no pó do complexo. Em THF/sistema aberto, apenas HCOO^- foi identificado, porém as reações não foram reprodutíveis. Por isso, foi avaliada a condição em sistema fechado verificando o aparecimento de um sinal alargado no espectro de RMN ^1H em 10,46 ppm atribuído a H_2O_2 . A formação desse subproduto é corroborada pelos sinais que aparecem tanto no sistema aberto quanto fechado referentes a subprodutos de degradação do THF, que são:

Tetrahidrofurano-2-ol (RMN ^1H CDCl_3 δ ppm: 5,55-5,30 (m, 1H, CH_2), 3,95-3,81 (m, 2H, OCH_2), 2,09-2,01 (m, 1H, CH_2), 2,0-1,8 (m, 2H, CH_2CH_2);

4-Hidroxiutanal (RMN ^1H CDCl_3 δ ppm: 9,75 (s, 1H, CHO), 3,70-3,64 (m, 2H, CH_2OH), 2,51-2,48 (m, 2H, CH_2CHO), 2,0-1,8 (m, 2H, CH_2);

Butirolactona (RMN ^1H CDCl_3 δ ppm: 4,35 (t, 2H, CH_2O), 2,48 (t, 2H, CH_2CO), 2,28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

A presença desses compostos é destacada no espectro de RMN ^1H da Figura 4.32. Essas moléculas também foram identificadas nos espectros oriundos das reações sem utilização do complexo catalisador e do substrato $\text{CO}_{2(\text{g})}$, sugerindo que a reação de degradação é devido a reação do ascorbato de sódio com o solvente. Além disso, a não possibilidade de avaliação da reação a partir do uso do $^{13}\text{CO}_{2(\text{g})}$ que evidenciaria com maior confiabilidade os produtos advindos do substrato e resultados da literatura¹³⁰ que mostram, por exemplo, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como possível produto de redução do $\text{CO}_{2(\text{g})}$, mas que a partir de estudos aprofundados verificado que é decorrente da oxidação do ascorbato, abrem margens para dúvidas.

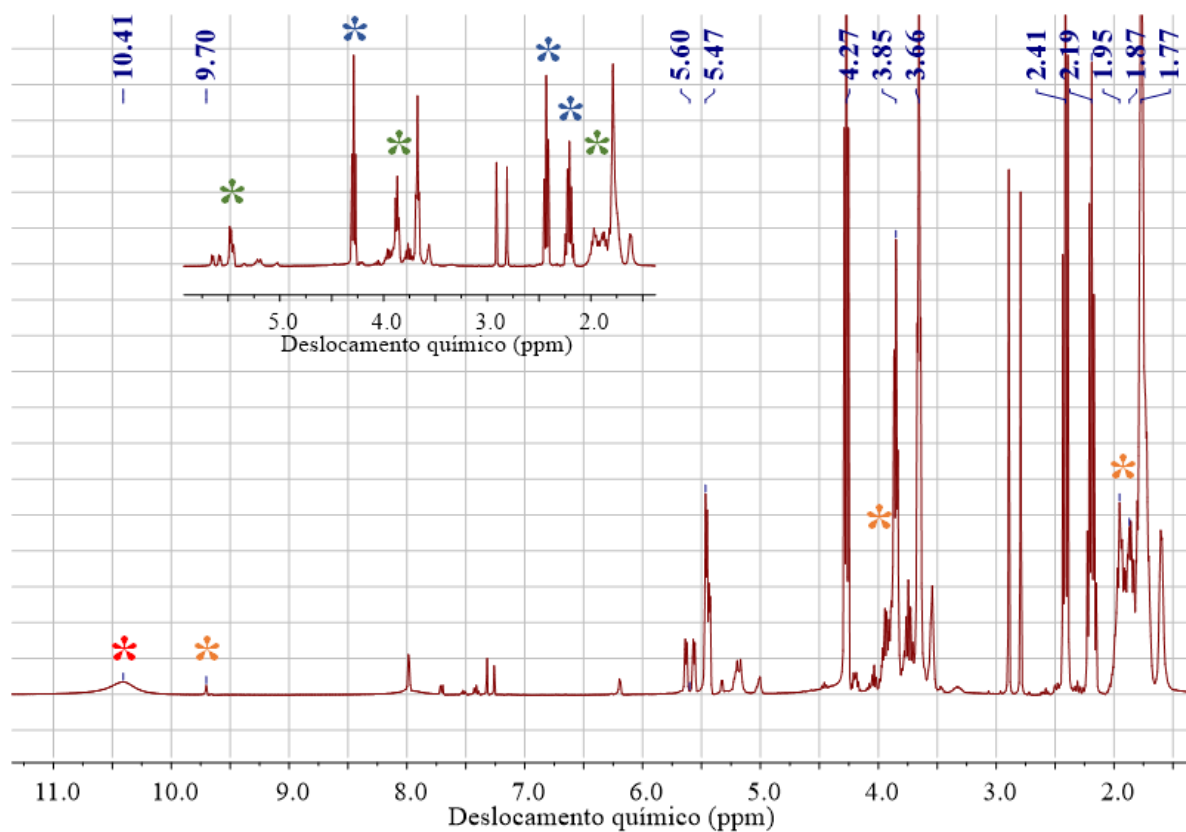


FIGURA 4.32 - Espectro de RMN ¹H do produto bruto da reação 31 (ref. Tabela 4.X) em CDCl₃. Os asteriscos representam (**vermelho**) H₂O₂, (**verde**) Tetrahydrofuran-2-ol, (**laranja**) 4-Hidroxi butanal e (**azul**) Butirolactona.

Devido às dificuldades em discernir os resultados pela inconsistência dos dados tanto para comparar as melhores condições para determinado produto quanto a influência da estrutura dos complexos, decidiu-se avaliar também a redução desse substrato pela via eletroquímica.

4.4.2. Via eletroquímica

Como observou-se na seção anterior, a catálise da redução molecular do $\text{CO}_{2(g)}$ usando ascorbato de sódio foi falha. Diante dos pontos discutidos, decidiu-se avaliar essa reação eletroquimicamente sem a necessidade de adicionar o agente redutor de sacrifício.

Inicialmente, observou-se apenas para os complexos da série 2 a influência da presença do $\text{CO}_{2(g)}$ na solução eletrolítica, pois estes complexos apresentaram o par redox $\text{Cu}^{2+/1+}$ mais evidente. A Figura 4.33 ilustra estes voltamogramas cíclicos dos complexos Cu2HP e Cu2MP em condições de saturação do gás. Neste resultado fica evidente a ativação do $\text{CO}_{2(g)}$ a partir do deslocamento catódico do par redox $\text{Cu}^{2+/1+}$ indicativo da coordenação do substrato. Com base nos resultados das seções anteriores, pode-se afirmar que os complexos precisam ser reduzidos eletroquimicamente sem possibilidade de coordenação de demais moléculas para que o substrato $\text{CO}_{2(g)}$ possa ser ativado.

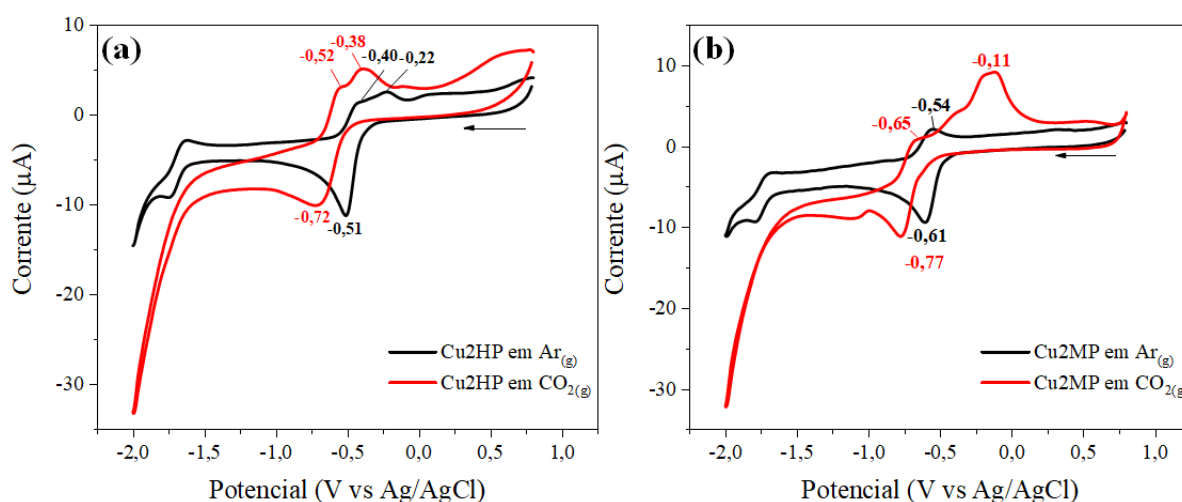


FIGURA 4.33 - Comparação do perfil voltamétrico em $\text{Ar}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ para os complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP em acetonitrila/PTBA 0,1 mol L⁻¹.

Ainda sobre a Figura 4.33, observa-se que para o complexo Cu2MP há um processo de redução após -1,0 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) que pode estar correlacionado com a formação de espécies de Cu^0 . Ademais, há aumento

da corrente de pico (i_p) de redução na região do processo centrado no ligante, justificando a presença do ligante redox não-inocente para a performance catalítica dos complexos. Esse aumento súbito da corrente é acompanhado do desaparecimento do processo de oxidação do ligante, que sinaliza o processo catalítico.

De início, pode-se dizer que a natureza desse sistema é pautada na reatividade *Metal-Centered-Ligand-Assisted*, pois esse comportamento sugere que o $\text{CO}_{2(g)}$ é ativado pela redução do Cu^{2+} e que somente após a redução centrada no ligante que o processo catalítico ocorre. Quando se adiciona a fonte de prótons (TFE, H_2O ou CH_3OH) observa-se que o aumento de corrente é mais significativo na região do processo centrado no ligante, sendo um forte indício que a performance catalítica desses complexos está associada a transferência de prótons. A Figura 4.34 a seguir ilustra o efeito do TFE como fonte de prótons.

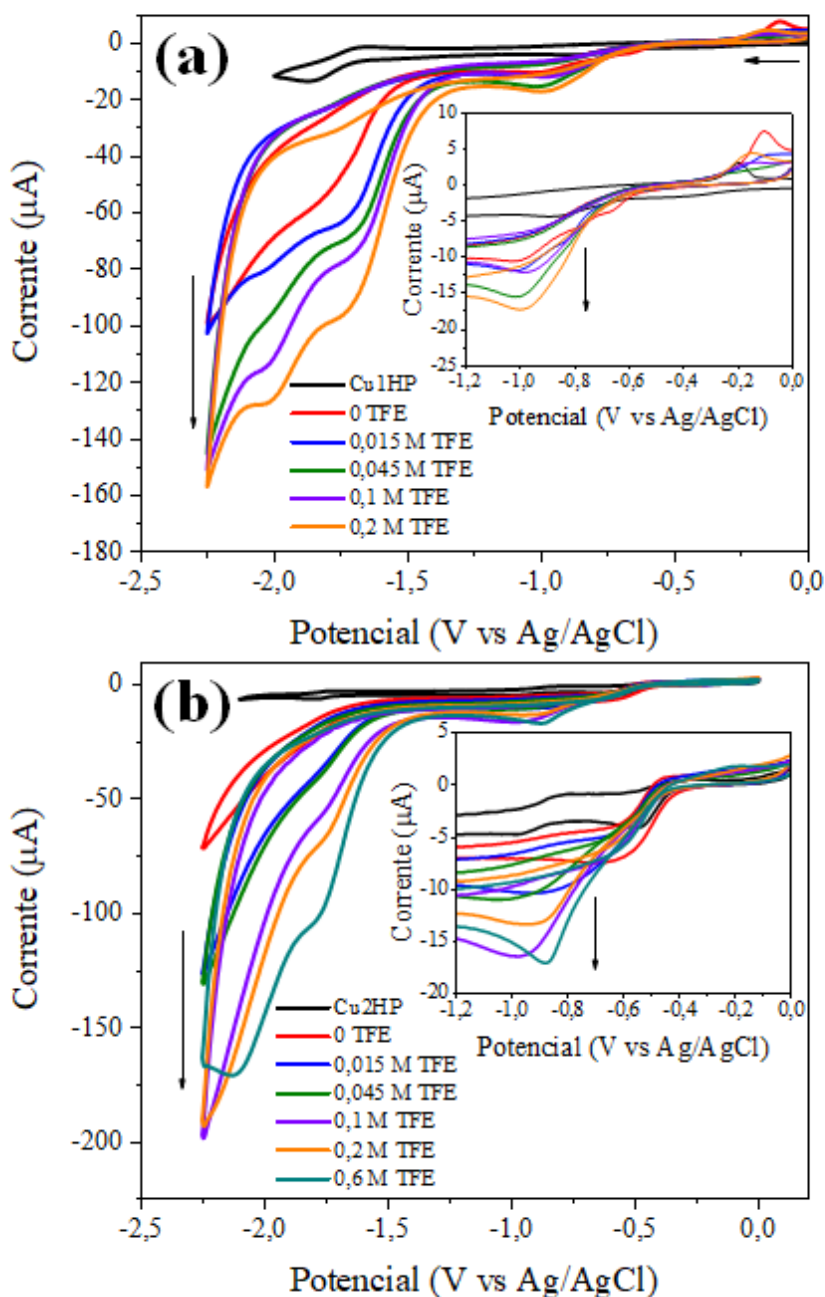


FIGURA 4.34 - Voltamograma cíclicos dos complexos (a) Cu1HP e (b) Cu2HP sob Ar_(g) (preto), sob saturação de CO_{2(g)} (vermelho) e na presença de TFE 0,015 mol L⁻¹ (azul), 0,045 mol L⁻¹ (verde), 0,1 M (lilás), 0,2 mol L⁻¹ (laranja) e 0,6 mol L⁻¹ (azul-petróleo). Os inset graphs mostram a influência da adição do TFE como fonte de prótons na corrente catalítica. Os dados foram obtidos a 50 mV s⁻¹.

Os complexos apresentaram comportamento similar com adição do TFE (0,015 a 0,600 mol L⁻¹), nas concentrações mais baixas observou-se uma resposta linear da relação entre a corrente catalítica (corrente do processo catalítico) e a corrente de pico (corrente do catalisador sem adição do substrato) i_{cat}/i_p com a concentração do TFE adicionado. Observou-se uma tendência saturação da corrente nas maiores concentrações da fonte de prótons indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem nessas condições.^{62,131} Com exceção do Cu1MP que apresentou o perfil de saturação anterior a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de TFE, os demais complexos apresentaram saturação acima de 0,2 mol L⁻¹.

Quando se analisou o uso de H₂O como fonte de prótons, foi percebido um comportamento similar geral para os complexos, porém com menores valores de corrente catalítica em concentração similares ao TFE. Sabe-se que a adição de H₂O em uma solução saturada com CO_{2(g)} pode promover a formação de ácido carbônico ($H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$), que teria um caráter mais ácido que o TFE. Neste pensamento em correlação com os resultados obtidos anteriores para redução molecular a partir destes complexos, pode-se creditar a esta menor performance com adição de H₂O à formação da base conjugada HO⁻ que pode agir limitando a performance catalítica dos complexos bem como agir nos processos de degradação do ligante. A molécula de CH₃OH como fonte de prótons foi avaliada somente para os complexos da série 2, onde foi percebido que para o complexo Cu2HP houve a mesma tendência geral de saturação nas maiores concentrações usados enquanto para o complexo Cu2MP observou-se uma tendência linear nas mesmas concentrações.

As correlações entre corrente catalítica e concentração da fonte de prótons pode ser mais bem visualizada nas Figuras 4.35 para os complexos com substituinte hidroxil/TFE a seguir e as Figuras Apêndice 30 – 32 para os demais complexos e fontes de prótons.

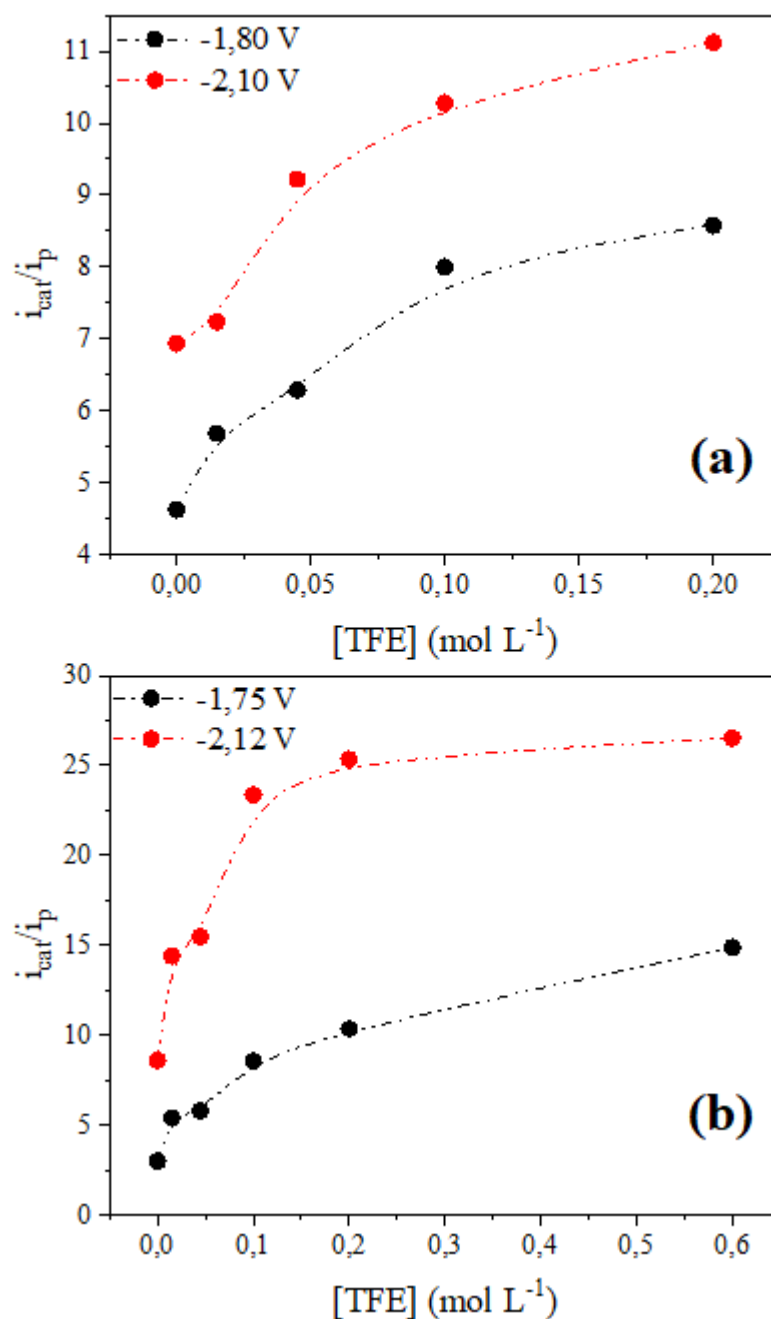


FIGURA 4.35 - Correlação entre i_{cat}/i_p e concentração de TFE para os complexos (a) Cu1HP e (b) Cu2HP.

Com base nos estudos voltamétricos, onde foi possível observar a correlação entre a adição de prótons e a corrente catalítica, pode-se calcular os parâmetros cinéticos para facilitar a comparação da performance catalítica entre os complexos deste trabalho e considerar a posição dentre os compostos já

relatados. Para o cálculo de TOF_{max} foram consideradas as velocidades de varredura na faixa de 50–200 $mV s^{-1}$ para cada concentração da fonte de prótons usando a Equação 3.1 colocada na seção de procedimentos, amplamente usado para complexos metálicos como eletrocatalisadores homogêneos para redução do $CO_{2(g)}$ e H^+ .^{132,133} Os valores de TOF_{max} estão listados na Tabela 4.8 a seguir.

TABELA 4.8 - Parâmetro cinético (TOF_{max} e k_{cat}) para a eletrorredução do $CO_{2(g)}$ nas melhores condições.

	$TOF_{max} (s^{-1})$						
	Cu1HP		Cu1MP	Cu2HP		Cu2MP	
	-1,80 V	-2,10 V	-2,20 V ^a	-1,75 V	-2,12 V	-1,79 V	-2,14 V
TFE (0,6 M)	115	64	51	394	746	26	61
H₂O (3,2 M)	55	-	-	315 ^b	-	-	-

^aTFE 0,1 M; ^b-1,98 V.

Observando os dados listados na Tabela 4.8 anterior, algumas considerações podem ser realizadas. Primeiro, o complexo Cu2HP apresentou a melhor performance catalítica com o maior valor de TOF_{max} dentre as três fontes de prótons usadas entre os complexos. Em contrapartida, o complexo Cu2MP da mesma série apresentou os resultados mais inferiores de TOF_{max} .

Interessantemente, o complexo Cu1MP apresentou valor de TOF_{max} próximo ao complexo da série 2 com grupo metoxi, enquanto o complexo Cu1HP apresentou valores de TOF_{max} razoáveis em termos relativos aos demais complexos. Portanto, de maneira geral, os complexos com substituinte -OH apresentaram melhor performance catalítica perante os complexos com -OCH₃.

Após os estudos de verificação dos potenciais de catálise e avaliação dos parâmetros cinéticos, foram realizados os experimentos de eletrólise sob potencial controlado a -2,0 V Vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) durante 120 minutos

com TFE $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para identificação e tentativa de quantificação dos produtos de reação do $\text{CO}_{2(g)}$. Os produtos da fase líquida foram identificados por RMN ^1H , ^{13}C e bidimensionais da fração aquosa obtida após tratamento do eletrólito via extração líquido-líquido usando D_2O seguida de evaporação do solvente para concentração dos produtos em solução.

Os produtos da fase gasosa foram identificados e quantificados através da injeção direta do *headspace* por CG-FID usando $\text{He}_{(g)}$ como gás de arraste. Foram utilizados dois tipos de eletrodos de carbono com áreas distintas para os experimentos de eletrólise, que podem ser conferidos na Figura 4.36: o carbono vítreo ($A=0,071 \text{ cm}^2$) e o carbono grafite ($A=$ desconhecida).

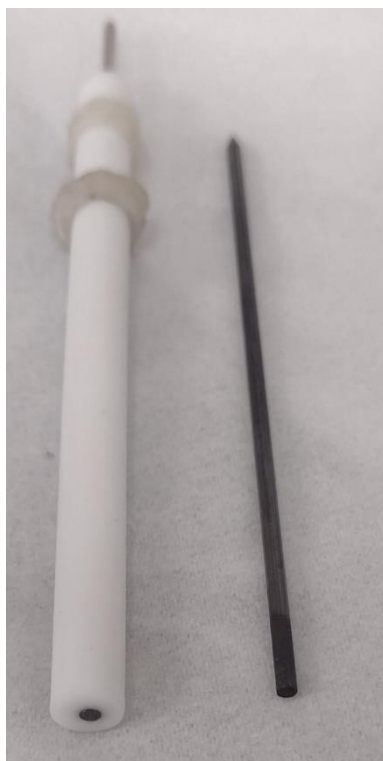


FIGURA 4.36 - Eletrodos de carbono utilizados nos experimentos de eletrólise como eletrodos de trabalho sendo (a) eletrodo de carbono vítreo e (b) eletrodo de carbono grafite.

A quantificação por RMN ^1H ocorreu pelo uso de DMF ($6,5 \times 10^{-2}$ mmol) ou DMSO ($2,8 \times 10^{-2}$ mmol) como padrão interno. De modo geral, a principal diferença entre os complexos consistiu na seletividade para geração do

íon formato (HCOO^-), que foi identificado apenas para as eletrólises com os complexos da série 1.

Produtos C_2 também foram identificados como acetaldeído hidrolisado e ácido acético, porém apenas com uso do eletrodo de carbono grafite como trabalho. Com este eletrodo, foram obtidos valores de corrente na ordem de *miliampere* e somente com ele foi possível identificar os produtos gasosos da reação. Com os valores de número de moles dos produtos calculados, pode-se obter as eficiências faradáicas em porcentagem (EF%) para cada complexo, parâmetro essencial para o estudo de eletrocatalisadores. Esse valor pode ser obtido pela Equação 3.4 descrita na seção 3.5.3.

Para melhor discernir entre os melhores catalisadores bem como atribuir aos catalisadores moleculares a performance catalítica, foram realizados experimentos de *rinse tests* que consistem na utilização do eletrodo após a primeira eletrólise em uma segunda eletrólise sem adição do catalisador na solução com a finalidade de verificar se possíveis compostos adsorvidos na superfície do eletrodo tem função catalítica.

Esse experimento foi realizado para as eletrólises com eletrodo de carbono grafite por dois motivos: i) após a eletrólise, para todos os complexos, observou-se a presença de filme na superfície do eletrodo, resultando em opacidade e coloração amarronzada e ii) compostos dessa natureza reportados pela literatura podem sofrer degradação e adsorver na superfície do eletrodo podendo ou não desempenhar algum papel catalítico. Após os *rinse tests*, como pode ser acompanhado pela Figura 4.37 que ilustra todas as eletrólises, percebeu-se que o aumento da corrente de redução é mais significativo quando se compara com as eletrólises anteriores (Figura Apêndice 33).

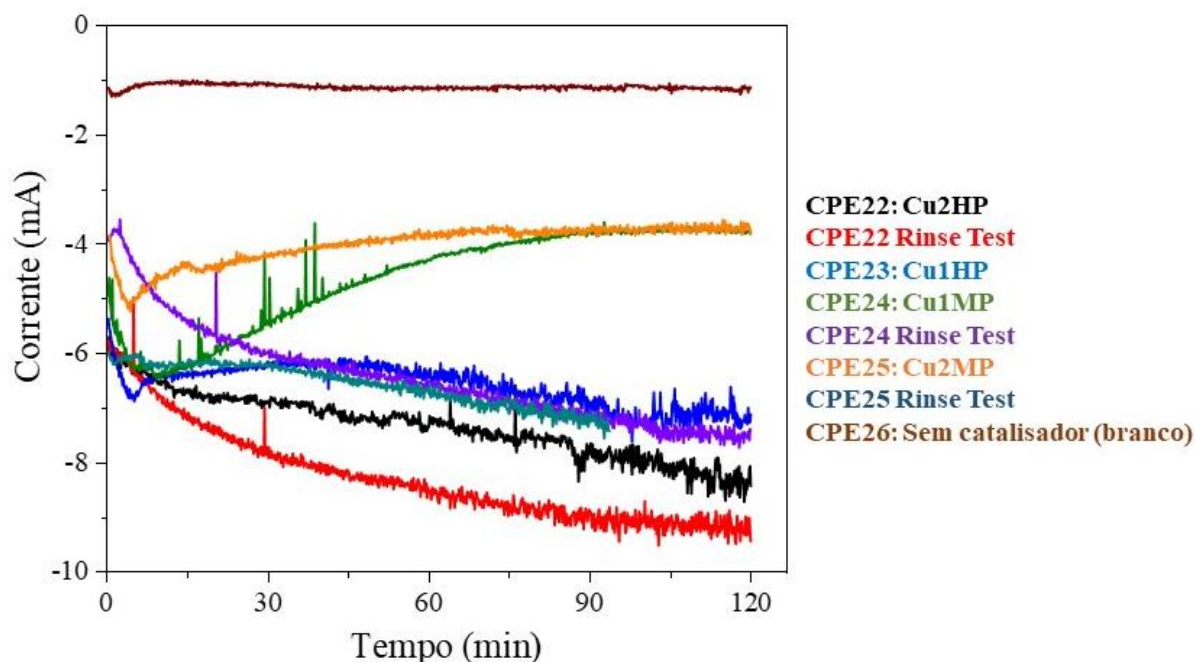


FIGURA 4.37 - Eletrólises sob potencial controlado para os complexos de Cu^{2+} a $-2,0 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila-saturada com CO_2/PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizado o eletrodo de carbono grafite como eletrodo de trabalho.

A partir das eletrólises antes e após os *rinse tests*, os produtos foram identificados e, alguns quantificados, por conseguinte os valores de eficiência faradáica puderam ser obtidos. É válido ressaltar que a quantidade total de carga (ΣQ) para cada eletrólise é subtraída pelo valor corresponde ao experimento branco (CPE26 da Figura 4.37), igual a $8,14 \text{ C}$. Desse modo, a carga total para cada eletrólise foi, $44,58$ ($51,44$), $39,3$, $25,16$ ($38,19$) e $20,66 \text{ C}$ ($28,74 \text{ C}$) para CPE22, CPE23, CPE24, CPE25, respectivamente, onde os *rinse tests* são os valores entre parênteses.

O experimento CPE22 (Figura 4.37) foi o único a usar *N,N*-dimetilformamida (DMF) como padrão interno na concentração de 129 mmol L^{-1} para quantificação dos produtos por RMN ^1H , enquanto os demais foi usado dimetilsulfóxido (DMSO) na concentração de 56 mmol L^{-1} . A Tabela 4.9 lista os valores de eficiência faradáica para os produtos quantificados. As Figuras

Apêndice 34-37 apresentam os RMN ^1H , ^{13}C e o cromatograma gasoso que evidenciam os produtos identificados e quantificados.

TABELA 4.9 - Valores de eficiência faradáica obtido para os produtos identificados e quantificados considerando o eletrodo de carbono de grafite.

	EF%	EF%	EF%	EF%	EF%
	H_2	HCOO^-	CO	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
Branco	-	4,7	-	-	-
Cu1HP	-	52,4	-	● ^a	● ^a
Cu1MP	-	44,5	-	-	● ^a
Cu2HP	10,4	-	●● ^b	● ^a	● ^a
Cu2MP	-	-	-	-	● ^a

^aForam identificados, porém a quantificação foi prejudicada devido ao baixo rendimento e sinais interferentes. ^bIdentificado por CG-FID porém valor desconhecido por não apresentar curva de calibração para $\text{CO}_{(\text{g})}$.

Verificando os dados da Tabela 4.9, observa-se que a eficiência faradáica dos produtos identificados não soma 100 %. Isto indica que a carga restante pode ser atribuída a: i) aos produtos não quantificados e ii) degradação do catalisador molecular resultando em espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. A segunda proposta ganha força quando ao analisar os espectros de RMN ^1H após o *rinse test*, percebe-se que a identificação dos produtos de redução torna-se mais dificultada, possivelmente devido ao menor rendimento apesar do aumento da carga envolvida no experimento.

Ademais, foram obtidas as imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos eletrodos de carbono grafite após a primeira eletrólise dos complexos Cu2HP, Cu2MP e sem o uso dos complexos. A Figura 4.38 ilustra as imagens referentes às eletrólises para os complexos, e as observando, ficam evidentes as deposições de material na superfície do eletrodo de carbono. A Figura Apêndice 38 ilustra as imagens para a eletrólise sem uso do complexo.

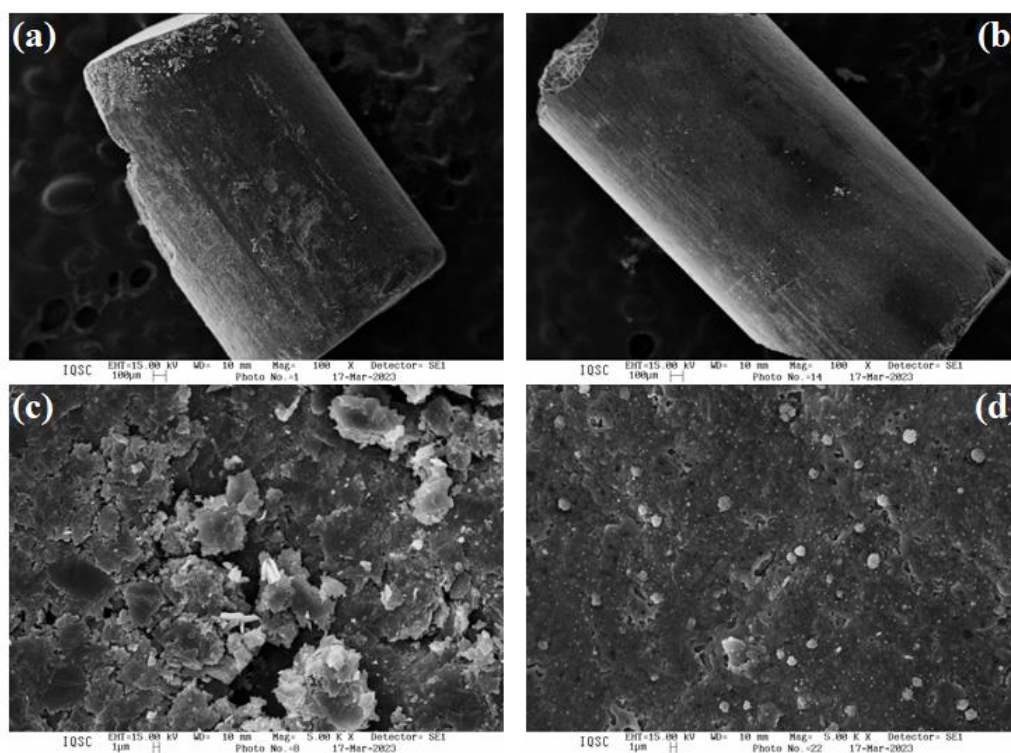


FIGURA 4.38 - Imagem de MEV de 2 mm do eletrodo de grafite após a eletrólise a $-2,0$ V vs Ag/AgCl/KCl ($3,0$ mol L⁻¹) por 120 minutos em acetonitrila-saturada com CO₂/PTBA $0,1$ mol L⁻¹ com aproximação de 100X para os complexos (a) Cu₂HP, (b) Cu₂MP e sob zoom em foco sob o material depositado com aproximação de 5000X para os complexos (c) Cu₂HP e Cu₂MP.

Analisando as imagens, pode-se concluir que a deposição não é homogênea, e que há formação de aglomerados. Há diferença entre os complexos, onde o Cu₂HP mostrou uma aglomeração mais acentuada com formação de blocos que ficam superpostos formando camadas. À medida que o complexo Cu₂MP também forma aglomerados, porém desordenados e partícula menores de tamanhos similares.

Para melhor caracterizar a natureza do material depositado, foram obtidos os espectros de raios-X por dispersão em energia (EDX), a partir do acoplamento MEV-EDX, possibilitando a obtenção de análise elementar do

material depositado. A Tabela 4.10 a seguir lista os elementos que foram identificados e as porcentagens em média de cada.

TABELA 4.10 - Dados coletados pelo EDX dos eletrodos de carbono grafite após as eletrólises.

Elementos	ECG^a (%) (%^b)	ECG/Cu2HP (%) (%^b)	ECG/Cu2MP (%) (%^b)
C	55,72±5,46 (75,05±3,68)	48,49±4,82 (71,80±2,60)	28,31±1,45 (60,24±1,91)
O	6,15±1,61 (6,20±1,52)	7,82±1,01 (8,67±0,58)	5,75±0,07 (9,19±0,29)
Al	7,17±1,48 (4,33±1,06)	6,08±0,27 (4,03±0,44)	1,49±0,25 (1,42±0,26)
Si	17,79±3,40 (10,34±2,42)	12,46±0,79 (7,93±0,83)	4,82±0,67 (4,40±0,70)
K	1,73±0,41 (0,72±0,18)	1,03±0,22 (0,47±0,12)	2,24±0,26 (1,46±0,14)
Fe	11,43±1,60 (3,33±0,61)	6,38±1,05 (2,03±0,23)	3,46±0,74 (1,58±0,37)
Cu	-	17,73±6,12 (5,05±2,03)	53,93±0,03 (21,70±0,42)

^aEletrodo de carbono grafite (branco) ^bPorcentagem atômica dos elementos identificados.

A partir dos dados observados na tabela anterior, observam-se alguns elementos advindos de contaminação como Al e Si provenientes da peneira molecular (3Å) utilizada para estoque do solvente orgânico após destilação, K advindo possivelmente do eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) e Fe, que também estão presentes na eletrólise realizada sem o complexo.

Há também O na composição e a porcentagem atômica indica que para o complexo Cu2MP a correlação entre Cu e O pode indicar a formação de óxidos (CuO₂) enquanto para Cu2HP essa correlação é mais distante sugerindo o metal é proveniente de outro tipo de material. Devido à coloração observada e os valores superiores de Cu, atribui-se a formação de partículas metálicas.¹³⁴ Os espectros de EDX estão dispostos nas Figuras Apêndice 39 – 41.

Com objetivo de obter maiores informações sobre o mecanismo de eletrorredução do CO_{2(g)}, foi realizado o experimento na região do infravermelho acoplamento a eletroquímica (SEC-IR) em condições similares aos experimentos voltamétricos: acetonitrila-saturada com CO_{2(g)}/PTBA 0,1 mol L⁻¹. Os espectros são obtidos de forma diferencial, por isso as bandas acima de 100 % de refletância referem-se às espécies que são consumidas e abaixo desse valor as bandas das espécies que são formadas durante o experimento.

Foi observado que o CO_{2(g)} coordena no complexo de Cu²⁺ quando há aplicação de potencial a -0,5 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) indicativo de coordenação após redução a Cu¹⁺. A evidência ocorreu devido ao surgimento de uma espécie com bandas em 1685 e 1306 cm⁻¹, as quais foram atribuídas a formação de bicarbonato (HCO₃⁻), que podem ser visualizadas na Figura 4.39a. Essa atribuição foi pautada sob as condições do experimento, que foi realizado em atmosfera aberta possibilitando a hidratação do CO_{2(g)} a partir de moléculas de H₂O do meio externo.

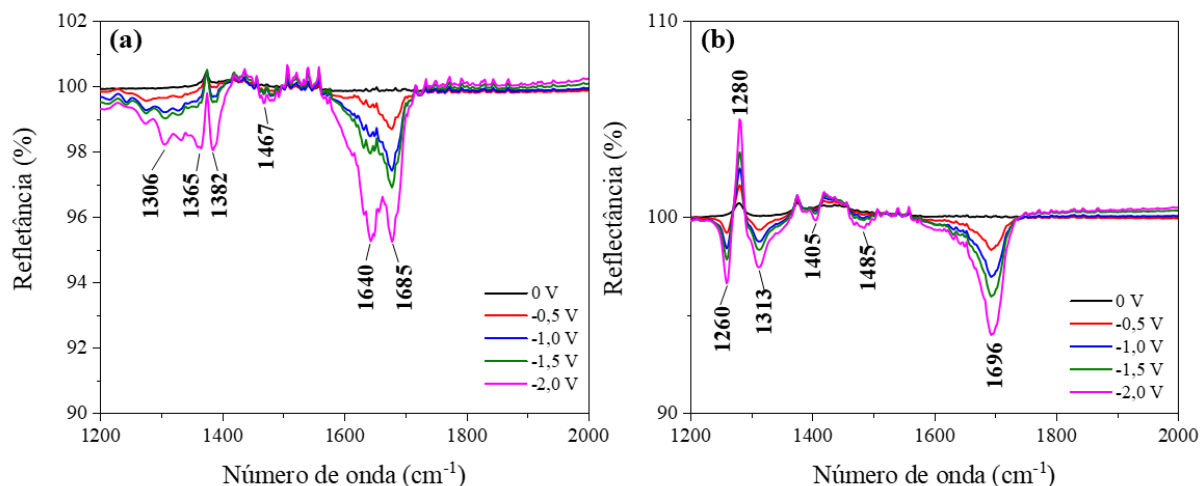


FIGURA 4.39 – Região cortada dos espectros de infravermelho com aplicação de potencial de 0 a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) em acetonitrila-saturada com CO₂/PTBA 0,1 mol L⁻¹ para o complexo Cu₂HP na (a) ausência e (b) presença de TFE 0,6 mol L⁻¹.

Também foram verificados os potenciais -1,0, -1,5 e -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) observando o surgimento de uma nova banda em 1640 cm⁻¹ bastante evidente do potencial de -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) atribuída a formação de uma amida (νC=O),¹³⁵ resultado do acoplamento do ligante reduzido a uma molécula de CO_{2(g)}. Essa atribuição foi realizada principalmente devido à não congruência dos espectros ao adicionar o TFE como fonte de prótons (Figura 4.39b). Em concomitância, observa-se as bandas em 2341, 2292 e 2252 cm⁻¹ com refletância acima de 100%, indicativo do consumo do CO_{2(g)} dissolvido (Figura Apêndice 41). Esse comportamento indica que as espécies de carbonila e derivados que estão sendo formados são provenientes da reação com substrato.

Após adição de 190 μL de TFE resultando em uma concentração de 0,6 mol L⁻¹ e a varredura de potencial de 0 a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) ilustrado na Figura 4.39b, observou-se diferenças no perfil espectral indicando que há diferença de mecanismo na presença da fonte de prótons. A principal característica observada foi o não aparecimento da banda referente a formação de

amida, que seria resultado da reação do substrato com o ligante, como discutido no parágrafo anterior. Isso reflete a importância da fonte de prótons na catálise, que deve direcionar o caminho da reação para redução do CO₂. O surgimento da banda em 1696 cm⁻¹ e o aumento de intensidade com o aumento do potencial de redução indica a formação de apenas um intermediário de reação.

O resultado apresentado na Figura 4.39a fortifica a hipótese de que os diferentes produtos de redução do CO₂ que foram identificados são advindos de espécies tanto em solução quanto adsorvidas. Portanto, a espécie formada neste experimento pode ser considerada precursora para aquelas que adsorvem na superfície do eletrodo de trabalho.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados três novos ligantes, L1H, L2H e L2M sendo o primeiro um ligante não-piridínico do tipo N,N,O e os dois últimos ligantes piridínicos do tipo N,N,N,O. A partir dos ligantes, foram obtidos oito complexos no total sendo quatro derivados do CuCl_2 anidro e os outros quatro do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os dados de caracterização foram compatíveis com as estruturas propostas e diante dos resultados de catálises obtidos pode-se concluir que os complexos sintetizados possuíam performances catalíticas frente aos substratos estudados que depende de alguns fatores, dentre os dois principais seriam: 1) da natureza do solvente e 2) do tipo de ligante.

Na catálise molecular da redução do substrato azida, os complexos de modo geral apresentaram valores de rendimento e TON correlatos considerando as mesmas condições. Isso indica que as espécies ativas entre as séries teriam estruturas similares.

Além disso, os estudos de formação das espécies pela adição de ascorbato mostraram que os complexos de Cu^{2+} pode ser reduzidos *in situ* a Cu^{1+} em acetonitrila, enquanto em metanol a redução não é significativa. Atribuiu-se esse comportamento a formação da espécie Cu^{2+} -fenoxil em solução, que pelos estudos de EPR forma o radical ascorbil em metanol auxiliando na redução de $2e^-$ da azida. Em acetonitrila, o complexo Cu^{2+} -fenoxil é completamente reduzido a Cu^{1+} -fenolato produzindo o DHA, e por isso não ocorre ativação do substrato nessas condições. Diante do estudo, este comportamento pode ser atribuído aos ligantes redox não-inocentes que auxiliam na etapa de transferência de elétron ao substrato não coordenado. Portanto, pode-se afirmar que a reatividade dos complexos nesta catálise é *Ligand-Assisted Metal-Centered*.

Quanto a catálise de redução do CO_2 , a tentativa de ativação desse substrato seguindo o protocolo de redução da azida foi falha devido às dúvidas

quanto a performance catalítica dos complexos versus formação inerente de produtos, como exemplo o íon formato, advindo do próprio ascorbato.

Quanto a eletrocatalise da redução do CO_2 , conclui-se que a natureza redox não-inocente dos ligantes permitiu a ativação e redução do substrato quando o potencial aplicado é suficiente para reduzir o ligante. A presença da fonte de prótons foi essencial para a performance catalítica dos complexos, sugerindo que as espécies formadas dependem da adição de H^+ no sistema. A identificação de diferentes produtos de redução após as eletrólises confirma que diferentes espécies ativas podem estar sendo formadas na superfície do eletrodo. Essa hipótese ganha força quando se observa a formação das espécies de Cu^0 na superfície do eletrodo de trabalho. No entanto, a presença de tais espécies afetam o cálculo da eficiência faradáica, pois a quantidade de carga é atribuída tanto a formação dessas espécies quanto a geração dos produtos de redução. Considerando o comportamento dos complexos na eletrocatalise de redução, pode-se afirmar que a reatividade foi *Metal-Assisted Ligand-Centered*, diferente do que ocorreu para a catálise molecular de redução da azida. Portanto, o tipo de reatividade possivelmente depende da necessidade energética de cada substrato.

Além disso, os resultados de SEC-IR evidenciam que o ligante tem capacidade de reagir com o substrato na ausência de prótons devido à presença do grupo imina. Este grupo caracteriza a função redox não-inocente dos ligantes, logo conclui-se que estudos posteriores devem levar em consideração as características estruturais do ligante que de alguma maneira possa interferir na atividade catalítica dos complexos no que diz respeito a seletividade e integridade do catalisador.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Kijewska, A.; Bluszcz, A. Analysis of Greenhouse Gas Emissions in the European Union Member States with the Use of an Agglomeration Algorithm. *Journal of Sustainable Mining* **2016**, *15* (4), 133–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.02.001>.
- (2) Khan, Z.; Ali, S.; Umar, M.; Kirikkaleli, D.; Jiao, Z. Consumption-Based Carbon Emissions and International Trade in G7 Countries: The Role of Environmental Innovation and Renewable Energy. *Science of The Total Environment* **2020**, *730*, 138945. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138945>.
- (3) Sanders, K. T.; Webber, M. E. A Comparative Analysis of the Greenhouse Gas Emissions Intensity of Wheat and Beef in the United States. *Environmental Research Letters* **2014**, *9* (4), 044011. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/4/044011>.
- (4) Nejat, P.; Jomehzadeh, F.; Taheri, M. M.; Gohari, M.; Abd. Majid, M. Z. A Global Review of Energy Consumption, CO₂ Emissions and Policy in the Residential Sector (with an Overview of the Top Ten CO₂ Emitting Countries). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *43*, 843–862. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.066>.
- (5) Nguyen, X. P.; Hoang, A. T.; Ölçer, A. I.; Huynh, T. T. Record Decline in Global CO₂ Emissions Prompted by COVID-19 Pandemic and Its Implications on Future Climate Change Policies. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2021**, 1–4. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1879969>.
- (6) Picano, E.; Mangia, C.; D'Andrea, A. Climate Change, Carbon Dioxide Emissions, and Medical Imaging Contribution. *J Clin Med* **2023**, *12* (1). <https://doi.org/10.3390/jcm12010215>.
- (7) Cattano, C.; Claudet, J.; Domenici, P.; Milazzo, M. Living in a High CO₂ World: A Global Meta-Analysis Shows Multiple Trait-Mediated Fish Responses to Ocean Acidification. *Ecol Monogr* **2018**, *88* (3), 320–335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ecm.1297>.
- (8) Sanidas, E.; Papadopoulos, D. P.; Grassos, H.; Velliou, M.; Tsioufis, K.; Barbetseas, J.; Papademetriou, V. Air Pollution and Arterial Hypertension. A New Risk Factor Is in the Air. *Journal of the American Society of Hypertension* **2017**, *11* (11), 709–715. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jash.2017.09.008>.
- (9) Bourdrel, T.; Bind, M.-A.; Béjot, Y.; Morel, O.; Argacha, J.-F. Cardiovascular Effects of Air Pollution. *Arch Cardiovasc Dis* **2017**, *110* (11), 634–642. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.acvd.2017.05.003>.
- (10) Ahmed Bhuiyan, M.; Rashid Khan, H. U.; Zaman, K.; Hishan, S. S. Measuring the Impact of Global Tropospheric Ozone, Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Concentrations on Biodiversity Loss. *Environ Res* **2018**, *160*, 398–411. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.013>.
- (11) Dolan, F.; Lamontagne, J.; Link, R.; Hejazi, M.; Reed, P.; Edmonds, J. Evaluating the Economic Impact of Water Scarcity in a Changing World. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 1915. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22194-0>.

- (12) He, C.; Liu, Z.; Wu, J.; Pan, X.; Fang, Z.; Li, J.; Bryan, B. A. Future Global Urban Water Scarcity and Potential Solutions. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 4667. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>.
- (13) Lewis, N. S. Aspects of Science and Technology in Support of Legal and Policy Frameworks Associated with a Global Carbon Emissions-Control Regime. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (7), 2172–2176. <https://doi.org/10.1039/C6EE00272B>.
- (14) Perathoner, S.; Centi, G. Catalysis for Solar-Driven Chemistry: The Role of Electrocatalysis. *Catal Today* **2019**, *330*, 157–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.005>.
- (15) Zeng, Y.; Chen, J.; Yu, T.; Yang, G.; Li, Y. Molecular–Supramolecular Light Harvesting for Photochemical Energy Conversion: Making Every Photon Count. *ACS Energy Lett* **2017**, *2* (2), 357–363. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00652>.
- (16) Lewis, N. S. Developing a Scalable Artificial Photosynthesis Technology through Nanomaterials by Design. *Nat Nanotechnol* **2016**, *11* (12), 1010–1019. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.194>.
- (17) Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R. Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems. *Chem Rev* **2017**, *117* (4), 3717–3797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>.
- (18) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. A Short Review of Catalysis for CO₂ Conversion. *Catal Today* **2009**, *148* (3), 221–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015>.
- (19) Park, D.; Ryu, Y.; Lee, J. RSC Advances Cu-Catalyzed Direct C – H Carboxylation with CO₂. *RSC Adv* **2017**, *7*, 52496–52502. <https://doi.org/10.1039/C7RA11414A>.
- (20) Muthuramalingam, S.; Velusamy, M.; Mayilmurugan, R. Fixation and Sequestration of Carbon Dioxide by Copper(II) Complexes. *Journal of Chemical Sciences* **2018**, *130* (7), 7–14. <https://doi.org/10.1007/s12039-018-1489-1>.
- (21) Benjamin Zelenay, Maria Besora, Zaira Monasterio, David Ventura-Espinosa, A.; Andrew J. P. White, F. M. and S. D.-G. Catalytic Fixation of Atmospheric Carbon Dioxide by Copper(II) Complexes of Bidentate Ligands. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16065–16076. <https://doi.org/10.1039/C7DT03062B>.
- (22) Sinha, V.; Govindarajan, N.; De Bruin, B.; Meijer, E. J. How Solvent Affects C-H Activation and Hydrogen Production Pathways in Homogeneous Ru-Catalyzed Methanol Dehydrogenation Reactions. *ACS Catal* **2018**, *8* (8), 6908–6913. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01177>.
- (23) Karan Chaudhary, a Manoj Trivedi, D.T. Masram, Abhinav Kumar, Girijesh Kumar, A.; Husain, and N. P. R. A Highly Active Copper Catalyst for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate under Ambient Conditions. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (9), 2994–3000. <https://doi.org/10.1039/C9DT04662C>.
- (24) Rezayee, N. M.; Hu, C. A.; Sanford, M. S. Tandem Amine and Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (3), 1028–1031. <https://doi.org/10.1021/ja511329m>.

- (25) Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H.; Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. Catalytic CO₂ Activation Assisted by “ Rhenium Hydride / B (C₆F₅)₃ ” Frustrated Lewis Pairs – Metal Hydrides Functioning as FLP Bases. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (20), 7751–7760. <https://doi.org/10.1021/ja402381d>.
- (26) Heimann, J. E.; Bernskoetter, W. H.; Hazari, N. Understanding the Individual and Combined Effects of Solvent and Lewis Acid on CO₂ Insertion into a Metal Hydride. *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 10520–10529. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05192>.
- (27) Bose, P.; Mukherjee, C.; Kumar, A. Reduction of CO₂ to Value-Added Products on a Cu (II) - Salen Complex Coated Graphite Electrocatalyst. *ChemicalSelect* **2020**, *5* (29), 9281–9287. <https://doi.org/10.1002/slct.202001882>.
- (28) Gao, D.; Zhang, Y.; Zhou, Z.; Cai, F.; Zhao, X.; Huang, W.; Li, Y.; Zhu, J.; Liu, P.; Yang, F.; Wang, G.; Bao, X. Enhancing CO₂ Electroreduction with the Metal–Oxide Interface. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (16), 5652–5655. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00102>.
- (29) Varela, A. S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P. Controlling the Selectivity of CO₂ Electroreduction on Copper: The Effect of the Electrolyte Concentration and the Importance of the Local PH. *Catal Today* **2016**, *260*, 8–13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.009>.
- (30) Sánchez, O. G.; Birdja, Y. Y.; Bulut, M.; Vaes, J.; Breugelmans, T.; Pant, D. Recent Advances in Industrial CO₂ Electroreduction. *Curr Opin Green Sustain Chem* **2019**, *16*, 47–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.01.005>.
- (31) Busch, F. A. Photorespiration in the Context of Rubisco Biochemistry, CO₂ Diffusion and Metabolism. *The Plant Journal* **2020**, *101* (4), 919–939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/tpj.14674>.
- (32) Dogutan, D. K.; Nocera, D. G. Artificial Photosynthesis at Efficiencies Greatly Exceeding That of Natural Photosynthesis. *Acc Chem Res* **2019**, *52* (11), 3143–3148. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00380>.
- (33) Kaptein, B.; Barf, G.; Kellogg, R. M.; Van Bolhuis, F. Synthesis and Coordinating Properties of Ligands Designed for Modeling of the Active Site Zinc of Liver Alcohol Dehydrogenase. *J Org Chem* **1990**, *55* (6), 1890–1901. <https://doi.org/10.1021/jo00293a039>.
- (34) Sebahar, P. R.; Williams, R. M. The Asymmetric Total Synthesis of (+)- and (–)-Spirotryprostatin B. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (23), 5666–5667. <https://doi.org/10.1021/ja001133n>.
- (35) Kirby, A. J.; Hollfelder, F. From Enzyme Models to Model Enzymes; 2009.
- (36) Rondelez, Y.; Duprat, A.; Reinaud, O. Calix[6]Arene-Based Cuprous “Funnel Complexes”: A Mimic for the Substrate Access Channel to Metalloenzyme Active Sites. *J Am Chem Soc* **2002**, *124* (7), 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/ja0161958>.
- (37) Joshi, T.; Graham, B.; Spiccia, L. Macrocyclic Metal Complexes for Metalloenzyme Mimicry and Sensor Development. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (8), 2366–2379. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00142>.
- (38) Rebilly, J.-N.; Colasson, B.; Bistri, O.; Over, D.; Reinaud, O. Biomimetic Cavity-Based Metal Complexes. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (2), 467–489. <https://doi.org/10.1039/C4CS00211C>.

- (39) Seefeldt, L. C.; Yang, Z.-Y.; Duval, S.; Dean, D. R. Nitrogenase Reduction of Carbon-Containing Compounds. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (8), 1102–1111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2013.04.003>.
- (40) Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. Evidence for Interstitial Carbon in Nitrogenase FeMo Cofactor. *Science (1979)* **2011**, *334* (6058), 940. <https://doi.org/10.1126/science.1214025>.
- (41) Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. Nitrogenase MoFe-Protein at 1.16 Å Resolution: A Central Ligand in the FeMo-Cofactor. *Science (1979)* **2002**, *297* (5587), 1696–1700. <https://doi.org/10.1126/science.1073877>.
- (42) Danyal, K.; Rasmussen, A. J.; Keable, S. M.; Inglet, B. S.; Shaw, S.; Zadvornyy, O. A.; Duval, S.; Dean, D. R.; Raugei, S.; Peters, J. W.; Seefeldt, L. C. Fe Protein-Independent Substrate Reduction by Nitrogenase MoFe Protein Variants. *Biochemistry* **2015**, *54* (15), 2456–2462. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.5b00140>.
- (43) Christiansen, J.; Goodwin, P. J.; Lanzilotta, W. N.; Seefeldt, L. C.; Dean, D. R. Catalytic and Biophysical Properties of a Nitrogenase Apo-MoFe Protein Produced by a NifB-Deletion Mutant of *Azotobacter Vinelandii*. *Biochemistry* **1998**, *37* (36), 12611–12623. <https://doi.org/10.1021/bi981165b>.
- (44) Dance, I. How Feasible Is the Reversible S-Dissociation Mechanism for the Activation of FeMo-Co, the Catalytic Site of Nitrogenase? *Dalton Trans.* **2019**, *48* (4), 1251–1262. <https://doi.org/10.1039/C8DT04531C>.
- (45) Duval, S.; Danyal, K.; Shaw, S.; Lytle, A. K.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Antony, E.; Seefeldt, L. C. Electron Transfer Precedes ATP Hydrolysis during Nitrogenase Catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (41), 16414–16419. <https://doi.org/10.1073/pnas.1311218110>.
- (46) Danyal, K.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. Electron Transfer within Nitrogenase: Evidence for a Deficit-Spending Mechanism. *Biochemistry* **2011**, *50* (43), 9255–9263. <https://doi.org/10.1021/bi201003a>.
- (47) Wei, W.-J.; Siegbahn, P. E. M. A Mechanism for Nitrogenase Including Loss of a Sulfide. *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28* (12), e202103745. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202103745>.
- (48) Lukoyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Khadka, N.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. Identification of a Key Catalytic Intermediate Demonstrates That Nitrogenase Is Activated by the Reversible Exchange of N₂ for H₂. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (10), 3610–3615. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00103>.
- (49) Dance, I. The Pathway for Serial Proton Supply to the Active Site of Nitrogenase : Enhanced Density Functional Modeling of the Grotthuss Mechanism. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 18167–18186. <https://doi.org/10.1039/c5dt03223g>.
- (50) Burgess, B. K.; Lowe, D. J. Mechanism of Molybdenum Nitrogenase. *Chem Rev* **1996**, *96* (7), 2983–3012. <https://doi.org/10.1021/cr950055x>.
- (51) Rubinson, J. F.; Burgess, B. K.; Corbin, J. L.; Dilworth, M. J. Nitrogenase Reactivity: Azide Reduction. *Biochemistry* **1985**, *24* (2), 273–283. <https://doi.org/10.1021/bi00323a006>.

- (52) Seefeldt, L. C.; Yang, Z.-Y.; Duval, S.; Dean, D. R. Nitrogenase Reduction of Carbon-Containing Compounds. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (8), 1102–1111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2013.04.003>.
- (53) Hu, B.; Harris, D. F.; Dean, D. R.; Liu, T. L.; Yang, Z.-Y.; Seefeldt, L. C. Electrocatalytic CO₂ Reduction Catalyzed by Nitrogenase MoFe and FeFe Proteins. *Bioelectrochemistry* **2018**, *120*, 104–109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2017.12.002>.
- (54) Speelman, A. L.; Čorić, I.; Van Stappen, C.; DeBeer, S.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. Nitrogenase-Relevant Reactivity of a Synthetic Iron–Sulfur–Carbon Site. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (33), 13148–13157. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05353>.
- (55) Yang, H.; Rittle, J.; Marts, A. R.; Peters, J. C.; Hoffman, B. M. ENDOR Characterization of (N₂)FeII(μ-H)2FeI(N₂)–: A Spectroscopic Model for N₂ Binding by the Di-μ-Hydrido Nitrogenase Janus Intermediate. *Inorg Chem* **2018**, *57* (19), 12323–12330. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02021>.
- (56) Lundgren, R. J.; Stradiotto, M. Key Concepts in Ligand Design. In *Ligand Design in Metal Chemistry*; 2016; pp 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118839621.ch1>.
- (57) Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions. *ACS Catal* **2012**, *2* (2), 270–279. <https://doi.org/10.1021/cs200660v>.
- (58) Noyori, R.; Ohkuma, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (1), 40–73. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5).
- (59) Jurss, J. W.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; El Roz, K. A.; Nichols, E. M.; Head-Gordon, M.; Long, J. R.; Castellano, F. N.; Chang, C. J. Bioinspired Design of Redox-Active Ligands for Multielectron Catalysis: Effects of Positioning Pyrazine Reservoirs on Cobalt for Electro- and Photocatalytic Generation of Hydrogen from Water. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (8), 4954–4972. <https://doi.org/10.1039/C5SC01414J>.
- (60) Haddad, A. Z.; Garabato, B. D.; Kozłowski, P. M.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A. Beyond Metal-Hydrides: Non-Transition-Metal and Metal-Free Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (25), 7844–7847. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04441>.
- (61) Thompson, E. J.; Berben, L. A. Electrocatalytic Hydrogen Production by an Aluminum(III) Complex: Ligand-Based Proton and Electron Transfer. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (40), 11642–11646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201503935>.
- (62) Haddad, A. Z.; Cronin, S. P.; Mashuta, M. S.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A. Metal-Assisted Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution upon Reduction of a Bis(Thiosemicarbazonato)Cu(II) Complex. *Inorg Chem* **2017**, *56* (18), 11254–11265. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01608>.
- (63) Panetier, J. A.; Letko, C. S.; Tilley, T. D.; Head-Gordon, M. Computational Characterization of Redox Non-Innocence in Cobalt-Bis(Diaryldithiolene)-Catalyzed Proton Reduction. *J Chem Theory Comput* **2016**, *12* (1), 223–230. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00968>.

- (64) Haddad, A. Z.; Kumar, D.; Ouch Sampson, K.; Matzner, A. M.; Mashuta, M. S.; Grapperhaus, C. A. Proposed Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation at a Noninnocent Mononuclear Metal–Thiolate. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (29), 9238–9241. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05561>.
- (65) Muckerman, J. T.; Polyansky, D. E.; Wada, T.; Tanaka, K.; Fujita, E. Water Oxidation by a Ruthenium Complex with Noninnocent Quinone Ligands: Possible Formation of an O–O Bond at a Low Oxidation State of the Metal. *Inorg Chem* **2008**, *47* (6), 1787–1802. <https://doi.org/10.1021/ic701892v>.
- (66) Garrido-Barros, P.; Funes-Ardoiz, I.; Drouet, S.; Benet-Buchholz, J.; Maseras, F.; Llobet, A. Redox Non-Innocent Ligand Controls Water Oxidation Overpotential in a New Family of Mononuclear Cu-Based Efficient Catalysts. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (21), 6758–6761. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03977>.
- (67) Kochem, A.; Gellon, G.; Jarjays, O.; Philouze, C.; du Moulinet d'Hardemare, A.; van Gestel, M.; Thomas, F. Nickel(II) Radical Complexes of Thiosemicarbazone Ligands Appended by Salicylidene, Aminophenol and Aminothiophenol Moieties. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (28), 12743–12756. <https://doi.org/10.1039/C5DT00944H>.
- (68) Huff, C. A.; Kampf, J. W.; Sanford, M. S. Role of a Noninnocent Pincer Ligand in the Activation of CO₂ at (PNN)Ru(H)(CO). *Organometallics* **2012**, *31* (13), 4643–4645. <https://doi.org/10.1021/om300403b>.
- (69) Nielsen, M.; Kammer, A.; Cozzula, D.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (41), 9593–9597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201104722>.
- (70) Ringenberg, M. R.; Kokatam, S. L.; Heiden, Z. M.; Rauchfuss, T. B. Redox-Switched Oxidation of Dihydrogen Using a Non-Innocent Ligand. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (3), 788–789. <https://doi.org/10.1021/ja076801k>.
- (71) Borman, C. D.; Saysell, C. G.; Sokolowski, A.; Twitchett, M. B.; Wright, C.; Sykes, A. G. Reactivity of Galactose Oxidase. *Coord Chem Rev* **1999**, *190–192*, 771–779. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00120-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00120-4).
- (72) Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; de Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. Structure of the [NiFe] Hydrogenase Active Site: Evidence for Biologically Uncommon Fe Ligands. *J Am Chem Soc* **1996**, *118* (51), 12989–12996. <https://doi.org/10.1021/ja962270g>.
- (73) Martins, C. O.; Sebastiany, L. K.; Lopez-Castillo, A.; Freitas, R. S.; Andrade, L. H.; Toma, H. E.; Netto, C. G. C. M. Urea Decomposition Mechanism by Dinuclear Nickel Complexes. *Molecules* **2023**, *28* (4). <https://doi.org/10.3390/molecules28041659>.
- (74) Ferreira, M. P.; Castro, C. B.; Honorato, J.; He, S.; Gonçalves Guimarães Júnior, W.; Esmieu, C.; Castellano, E. E.; de Moura, A. F.; Truzzi, D. R.; Nascimento, O. R.; Simonneau, A.; Marques Netto, C. G. C. Biomimetic Catalysis of Nitrite Reductase Enzyme Using Copper Complexes in Chemical and Electrochemical Reduction of Nitrite. *Dalton Trans.* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3DT01091K>.

- (75) Castro, C. B.; Silveira, R. G.; Colombari, F. M.; de Moura, A. F.; Nascimento, O. R.; Marques Netto, C. G. C. Solvent Effect on the Regulation of Urea Hydrolysis Reactions by Copper Complexes. *Chemistry (Easton)* **2020**. <https://doi.org/10.3390/chemistry2020032>.
- (76) Al Zoubi, W.; Ko, Y. G. Organometallic Complexes of Schiff Bases: Recent Progress in Oxidation Catalysis. *J Organomet Chem* **2016**, *822*, 173–188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.08.023>.
- (77) Atoholi Sema, H.; Bez, G.; Karmakar, S. Asymmetric Henry Reaction Catalysed by L-Proline Derivatives in the Presence of Cu(OAc)₂: Isolation and Characterization of an in Situ Formed Cu(II) Complex. *Appl Organomet Chem* **2014**, *28* (4), 290–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.3123>.
- (78) Cozzi, P. G. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 410–421. <https://doi.org/10.1039/B307853C>.
- (79) Schiff, H. Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen. *Justus Liebigs Ann Chem* **1864**, *131* (1), 118–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- (80) Kar, P.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A. Synthesis, Structure and Catalase Activity of Three New Manganese(III) Complexes with a N,N,O Donor Schiff-Base Ligand. *Inorganica Chim Acta* **2013**, *405*, 349–355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.06.011>.
- (81) Bharti, S.; Choudhary, M.; Mohan, B.; Rawat, S. P.; Sharma, S. R.; Ahmad, K. Syntheses, Spectroscopic Characterization, SOD-like Properties and Antibacterial Activities of Dimer Copper (II) and Nickel (II) Complexes Based on Imine Ligands Containing 2-Aminothiophenol Moiety: X-Ray Crystal Structure Determination of Disulfide Schiff Bases. *J Mol Struct* **2018**, *1164*, 137–154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.041>.
- (82) Gong, Z.; Wang, J.; Shao, S.; Fan, B.; Shi, Y.; Qian, L.; Lu, K.; Gao, S. H₂O₂ Activation over Cu-Schiff Bases Nanozyme for the Removal of Amlodipine: Kinetics, Mechanism and Toxicity Evaluation. *Sep Purif Technol* **2023**, *311*, 123329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123329>.
- (83) Kundu, S.; Saha, S.; Panda, S. J.; Purohit, C. S.; Biswas, B. Tailor-Made Isostructural Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a Newly Designed (N,N)-Donor Scaffold as Functional Mimics of Alkaline Phosphatase. *New J. Chem.* **2023**, *47* (12), 5894–5902. <https://doi.org/10.1039/D2NJ06127A>.
- (84) Thompson, E. J.; Berben, L. A. Electrocatalytic Hydrogen Production by an Aluminum(III) Complex: Ligand-Based Proton and Electron Transfer. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (40), 11642–11646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201503935>.
- (85) Straistari, T.; Fize, J.; Shova, S.; Réglie, M.; Artero, V.; Orio, M. A Thiosemicarbazone–Nickel(II) Complex as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem* **2017**, *9* (12), 2262–2268. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201600967>.
- (86) Patel, A. J.; Patel, V. C.; Dholakia, A. B.; Patel, D. S. L-Proline Catalyzed Synthesis of Heterocycles: A Review. *Org Prep Proced Int* **2023**, 1–27. <https://doi.org/10.1080/00304948.2023.2200357>.

- (87) Dixit, A.; Kumar, P.; Yadav, G. D.; Singh, S. Asymmetric Henry Reaction Catalyzed by Chiral Cu(II) Salalen and Salan Complexes Derived from (S)-Proline. *Inorganica Chim Acta* **2018**, *479*, 240–246. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.048>.
- (88) Gao, E.; Li, M.; Duan, L.; Li, L.; Li, Y.-M. Isosteric Expansion of the Structural Diversity of Chiral Ligands: Design and Application of Proline-Based N,N'-Dioxide Ligands for Copper-Catalyzed Enantioselective Henry Reactions. *Tetrahedron* **2019**, *75* (37), 130492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130492>.
- (89) Pasupuleti, B. G.; Bez, G. Cu/I-Proline Catalyzed Click Reaction in Glycerol for the Synthesis of 1,2,3-Triazoles. *Tetrahedron Lett* **2019**, *60* (2), 142–146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.11.078>.
- (90) Bihani, M.; Pasupuleti, B. G.; Bora, P. P.; Bez, G.; Lal, R. A. Copper(II) Nitrate Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction: Study the Effect of Counter Ion, Role of Ligands and Catalyst Structure. *Catal Letters* **2018**, *148* (5), 1315–1323. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2357-9>.
- (91) Liang, L.; Astruc, D. The Copper(I)-Catalyzed Alkyne–Azide Cycloaddition (CuAAC) “Click” Reaction and Its Applications. An Overview. *Coord Chem Rev* **2011**, *255* (23), 2933–2945. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.06.028>.
- (92) Gomes, R. S.; Jardim, G. A. M.; de Carvalho, R. L.; Araujo, M. H.; da Silva Júnior, E. N. Beyond Copper-Catalyzed Azide–Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition: Synthesis and Mechanism Insights. *Tetrahedron* **2019**, *75* (27), 3697–3712. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.05.046>.
- (93) Brevé, T. G.; Filius, M.; Araman, C.; van der Helm, M. P.; Hagedoorn, P.-L.; Joo, C.; van Kasteren, S. I.; Eelkema, R. Conditional Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition by Catalyst Encapsulation. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (24), 9340–9344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202001369>.
- (94) González-Lainez, M.; Gallegos, M.; Munarriz, J.; Azpiroz, R.; Passarelli, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition (CuAAC) by Functionalized NHC-Based Polynuclear Catalysts: Scope and Mechanistic Insights. *Organometallics* **2022**, *41* (15), 2154–2169. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00246>.
- (95) Corona, T.; Ribas, L.; Rovira, M.; Farquhar, E. R.; Ribas, X.; Ray, K.; Company, A. Characterization and Reactivity Studies of a Terminal Copper–Nitrene Species. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (45), 14005–14008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201607238>.
- (96) Bakhoda, A. G.; Jiang, Q.; Bertke, J. A.; Cundari, T. R.; Warren, T. H. Elusive Terminal Copper Arylnitrene Intermediates Communications Angewandte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1–6. <https://doi.org/10.1002/anie.201611275>.
- (97) Afanasyev, O. I.; Kuchuk, E.; Usanov, D. L.; Chusov, D. Reductive Amination in the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem Rev* **2019**, *119* (23), 11857–11911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00383>.
- (98) Sun, H.; Zhang, H.; Ang, E. L.; Zhao, H. Biocatalysis for the Synthesis of Pharmaceuticals and Pharmaceutical Intermediates. *Bioorg Med Chem* **2018**, *26* (7), 1275–1284. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bmc.2017.06.043>.

- (99) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (33), 5188–5240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200400657>.
- (100) Scriven, E. F. V.; Turnbull, K. Azides: Their Preparation and Synthetic Uses. *Chem Rev* **1988**, *88* (2), 297–368. <https://doi.org/10.1021/cr00084a001>.
- (101) van Kalker, H. A.; Bruins, J. J.; Rutjes, F. P. J. T.; van Delft, F. L. Organophosphorus-Catalysed Staudinger Reduction. *Adv Synth Catal* **2012**, *354* (8), 1417–1421. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsc.201100967>.
- (102) Staudinger, H.; Meyer, J. Über Neue Organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate Und Phosphinimine. *Helv Chim Acta* **1919**, *2* (1), 635–646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hlca.19190020164>.
- (103) Luis Olivares-Romero, J.; Juaristi, E. Synthesis of Three Novel Chiral Diamines Derived from (S)-Proline and Their Evaluation as Precursors of Diazaborolidines for the Catalytic Borane-Mediated Enantioselective Reduction of Prochiral Ketones. *Tetrahedron* **2008**, *64* (42), 9992–9998. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.07.080>.
- (104) Venäläinen, J. I.; Juvonen, R. O.; Garcia-Horsman, J. A.; Wallén, E. A. A.; Christiaans, J. A. M.; Jarho, E. M.; Gynther, J.; Männistö, P. T. Slow-Binding Inhibitors of Prolyl Oligopeptidase with Different Functional Groups at the P1 Site. *Biochem J* **2004**, *382* (Pt 3), 1003–1008. <https://doi.org/10.1042/bj20040992>.
- (105) Chelucci, G. Synthesis of Chiral Pyridines by Cobalt(I)-Catalyzed Cocyclootrimerization of Acetylene with Optically Active Nitriles. *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6* (4), 811–826. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0957-4166\(95\)00078-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0957-4166(95)00078-4).
- (106) Zhang, Y.-X.; Du, D.-M.; Chen, X.; Lü, S.-F.; Hua, W.-T. Enantiospecific Synthesis of Pyridinylmethyl Pyrrolidinemethanols and Catalytic Asymmetric Borane Reduction of Prochiral Ketones. *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15* (1), 177–182. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2003.10.037>.
- (107) Moelands, M. A. H.; Schamhart, D. J.; Folkertsma, E.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Klein Gebbink, R. J. M. Facial Triad Modelling Using Ferrous Pyridinyl Prolinate Complexes: Synthesis and Catalytic Applications. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (18), 6769–6785. <https://doi.org/10.1039/C3DT53266F>.
- (108) Su, X.; McCardle, K. M.; Chen, L.; Panetier, J. A.; Jurss, J. W. Robust and Selective Cobalt Catalysts Bearing Redox-Active Bipyridyl-N-Heterocyclic Carbene Frameworks for Electrochemical CO₂ Reduction in Aqueous Solutions. *ACS Catal* **2019**, *9* (8), 7398–7408. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00708>.
- (109) Chowdhury, H.; Bera, R.; Rizzoli, C.; Adhikary, C. A Nitrate Bridged One-Dimensional Copper(II) Coordination Polymer with a Tridentate (NNO) Schiff Base: Synthesis, X-Ray Structure and Catalytic Efficacy. *Transition Metal Chemistry* **2020**, *45* (8), 605–612. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00415-7>.
- (110) Li, F.; Cai, K.; Shen, S.; Chen, S. Preparation and Thermoelectric Properties of Reduced Graphene Oxide/PEDOT:PSS Composite Films. *Synth Met* **2014**, *197*, 58–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.08.014>.

- (111) Sixt, T.; Kaim, W. Copper(I) Complexes with N,O-Donor Schiff Base Ligands Related to Intermediate Forms of the TPQ Cofactor in Amine Oxidases. *Inorganica Chim Acta* **2000**, *300–302*, 762–768. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00612-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00612-X).
- (112) Mansilla-Koblavi, F.; Tenon, J. A.; Toure, S.; Ebby, N.; Lapasset, J.; Carles, M. Une Serie de N-(2,3-Dihydroxybenzilidene)Amines: Manifestation d'Equilibres Tautomères. *Acta Crystallographica Section C* **1995**, *51* (8), 1595–1602. <https://doi.org/10.1107/S0108270194002945>.
- (113) Lavaee, P.; Eshtiagh-Hosseini, H.; Housaindokht, M. R.; Mague, J. T.; Esmaeili, A. A.; Abnous, K. Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties of Zn(II) and Cu(II) Complexes: DNA Binding Study of Zn(II) Complex. *J Fluoresc* **2016**, *26* (1), 333–344. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1719-6>.
- (114) Yusuf, T. L.; Oladipo, S. D.; Zamisa, S.; Kumalo, H. M.; Lawal, I. A.; Lawal, M. M.; Mabuba, N. Design of New Schiff-Base Copper(II) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, DFT Study, and Binding Potency toward Cytochrome P450 3A4. *ACS Omega* **2021**, *6* (21), 13704–13718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00906>.
- (115) Ghosh, M.; Layek, M.; Fleck, M.; Saha, R.; Bandyopadhyay, D. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activities of Mixed Ligand Copper(II) and Cobalt(II) Complexes of a NNS Schiff Base. *Polyhedron* **2015**, *85*, 312–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.014>.
- (116) Issa, R. M.; Khedr, A. M.; Rizk, H. F. UV–Vis, IR and ¹H NMR Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derivatives of 4-Aminoantipyrine. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2005**, *62* (1), 621–629. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.01.026>.
- (117) Hranjec, M.; Starčević, K.; Pavelić, S. K.; Lučin, P.; Pavelić, K.; Karminski Zamola, G. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antiproliferative Evaluation in Vitro of Novel Schiff Bases Related to Benzimidazoles. *Eur J Med Chem* **2011**, *46* (6), 2274–2279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.03.008>.
- (118) Tedim, J.; Patrício, S.; Bessada, R.; Morais, R.; Sousa, C.; Marques, M. B.; Freire, C. Third-Order Nonlinear Optical Properties of DA-Salen-Type Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Eur J Inorg Chem* **2006**, *2006* (17), 3425–3433. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.200600017>.
- (119) Mello, L. dos S.; da Cruz Jr, J. W.; Bucalon, D. H.; Romera, S.; dos Santos, M. P.; Lião, L. M.; Vizotto, L.; Martins, F. T.; Dockal, E. R. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Racemic Vanadyl and Uranyl Salen-Type Complexes. *J Mol Struct* **2021**, *1228*, 129656. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129656>.
- (120) Aazam, E. S.; El-Said, W. A. Synthesis of Copper/Nickel Nanoparticles Using Newly Synthesized Schiff-Base Metals Complexes and Their Cytotoxicity/Catalytic Activities. *Bioorg Chem* **2014**, *57*, 5–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2014.07.004>.
- (121) Rosu, T.; Pahontu, E.; Maxim, C.; Georgescu, R.; Stanica, N.; Gulea, A. Some New Cu(II) Complexes Containing an ON Donor Schiff Base: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. *Polyhedron* **2011**, *30* (1), 154–162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.10.001>.
- (122) Wang, P.; Hong, Z.; Xie, Z.; Tong, S.; Wong, O.; Lee, C.-S.; Wong, N.; Hung, L.; Lee, S. A Bis-Salicylaldiminato Schiff Base and Its Zinc Complex as New Highly Fluorescent Red Dopants for

- High Performance Organic Electroluminescence Devices. *Chem. Commun.* **2003**, No. 14, 1664–1665. <https://doi.org/10.1039/B303591C>.
- (123) Shimazaki, Y. Properties of the One-Electron Oxidized Copper(II) Salen-Type Complexes: Relationship between Electronic Structures and Reactivities. **2014**, *86* (2), 163–172. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-5022>.
- (124) Rajasekar, M.; Sreedaran, S.; Prabu, R.; Narayanan, V.; Jegadeesh, R.; Raaman, N.; Kalilur Rahiman, A. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of Nickel(II) and Copper(II) Schiff-Base Complexes. *J Coord Chem* **2010**, *63* (1), 136–146. <https://doi.org/10.1080/00958970903296362>.
- (125) Li, Q.; Li, Y.; Wang, J.; Lin, Y.; Wei, Z.; Duan, H.; Yang, Q.; Bai, F.; Li, Y. An Efficient Proline-Based Homogeneous Organocatalyst with Recyclability. *New J. Chem.* **2018**, *42* (2), 827–831. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03912C>.
- (126) Lima, D. R. S.; Cossenza, M.; Garcia, C. G.; Portugal, C. C.; Marques, F. F. de C.; Paes-de-Carvalho, R.; Pereira Netto, A. D. Determination of Ascorbic Acid in the Retina during Chicken Embryo Development Using High Performance Liquid Chromatography and UV Detection. *Anal. Methods* **2016**, *8* (27), 5441–5447. <https://doi.org/10.1039/C6AY01249C>.
- (127) Avdeeva, L. V.; Gvozdev, R. I. Oxidation of L-Ascorbic Acid in the Presence of the Copper-Binding Compound from Methanotrophic Bacteria *Methylococcus Capsulatus* (M). *Biomimetics* **2020**, *5* (4). <https://doi.org/10.3390/biomimetics5040048>.
- (128) Suzuki, T.; Oshita, H.; Yajima, T.; Tani, F.; Abe, H.; Shimazaki, Y. Formation of the CuII–Phenoxy Radical by Reaction of O₂ with a CuII–Phenolate Complex via the CuI–Phenoxy Radical. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (69), 15805–15814. <https://doi.org/10.1002/chem.201903077>.
- (129) Buettner, G. R.; Moseley, P. L. EPR Spin Trapping of Free Radicals Produced by Bleomycin and Ascorbate. *Free Radic Res Commun* **1993**, *19* (sup1), s89–s93. <https://doi.org/10.3109/10715769309056s89>.
- (130) Khamespanah, F.; Marx, M.; Crochet, D. B.; Pokharel, U. R.; Fronczek, F. R.; Maverick, A. W.; Beller, M. Oxalate Production via Oxidation of Ascorbate Rather than Reduction of Carbon Dioxide. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 1997. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21817-w>.
- (131) Roy, S.; Sharma, B.; Pécaut, J.; Simon, P.; Fontecave, M.; Tran, P. D.; Derat, E.; Artero, V. Molecular Cobalt Complexes with Pendant Amines for Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (10), 3685–3696. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11474>.
- (132) Kang, P.; Cheng, C.; Chen, Z.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate by Water-Stable Iridium Dihydride Pincer Complexes. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (12), 5500–5503. <https://doi.org/10.1021/ja300543s>.
- (133) Kang, P.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate by a Water-Soluble Iridium Pincer Catalyst. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (9), 3497–3502. <https://doi.org/10.1039/C3SC51339D>.
- (134) Saha, S.; Sahil, S. T.; Mazumder, Md. M. R.; Stephens, A. M.; Cronin, B.; Duin, E. C.; Jurss, J. W.; Farnum, B. H. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of

- Bis(Pyridylimino)Isoindoline Cu(II) and Ni(II) Complexes. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (3), 926–935.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03030A>.
- (135) Ravindar, V.; Swamy, S. J.; Srihari, S.; Lingaiah, P. Synthesis and Spectral Studies of Copper(II) Complexes with Amide Group Ligands. *Polyhedron* **1985**, 4 (8), 1511–1518.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86991-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86991-0).

APÊNDICES

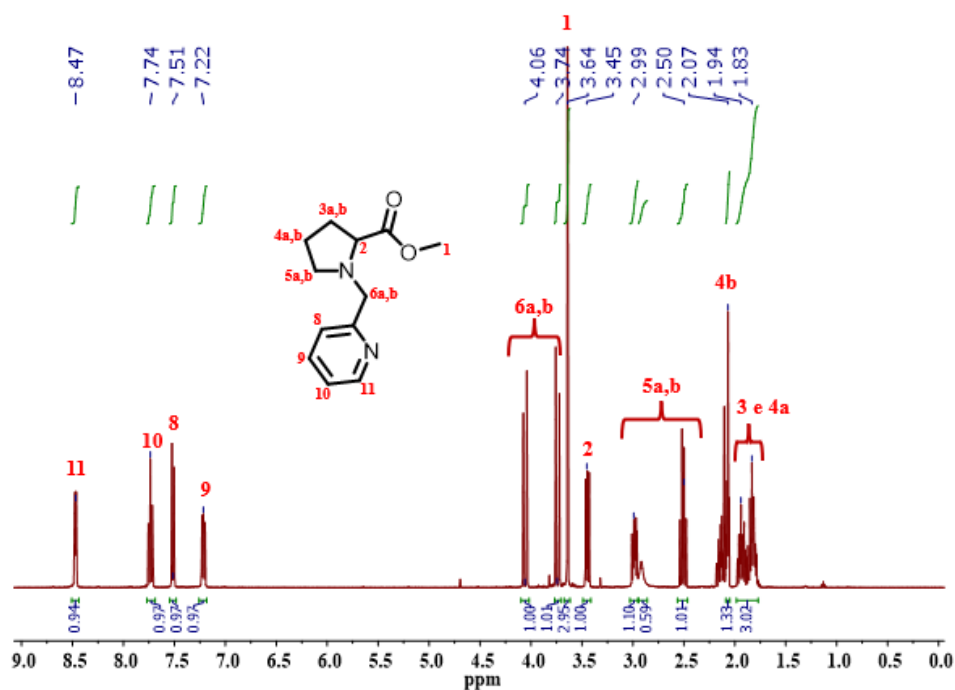


FIGURA APÊNDICE 1- Espectro de RMN ^1H do composto 3B em clorofórmio deuterado.

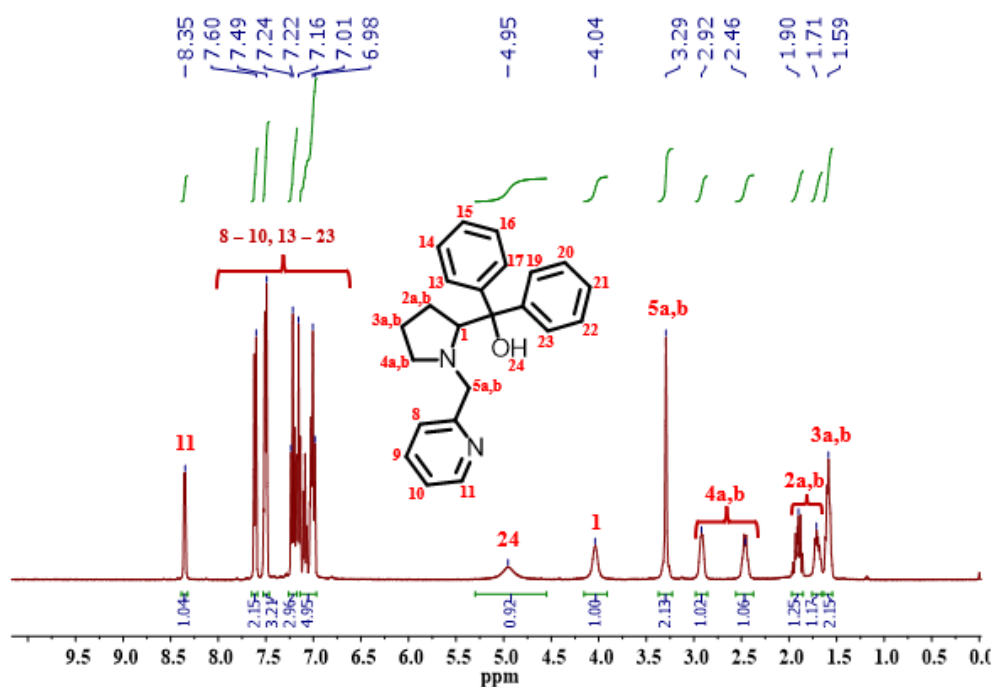


FIGURA APÊNDICE 2- Espectro de RMN ^1H do composto 4B em clorofórmio deuterado.

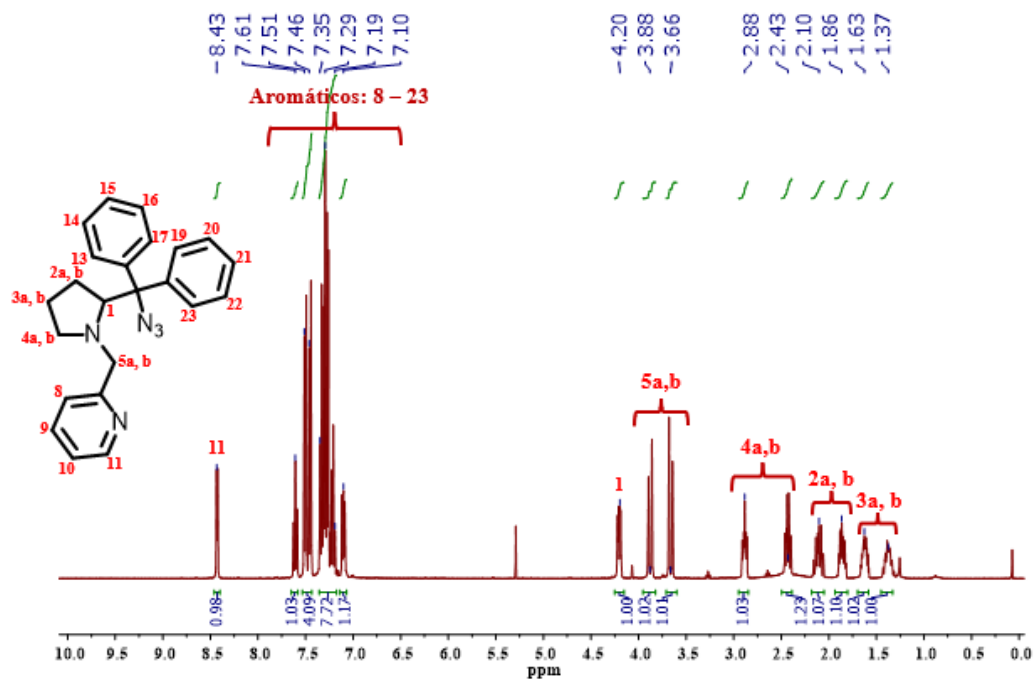


FIGURA APÊNDICE 3- Espectro de RMN ^1H do composto 5B em clorofórmio deuterado.

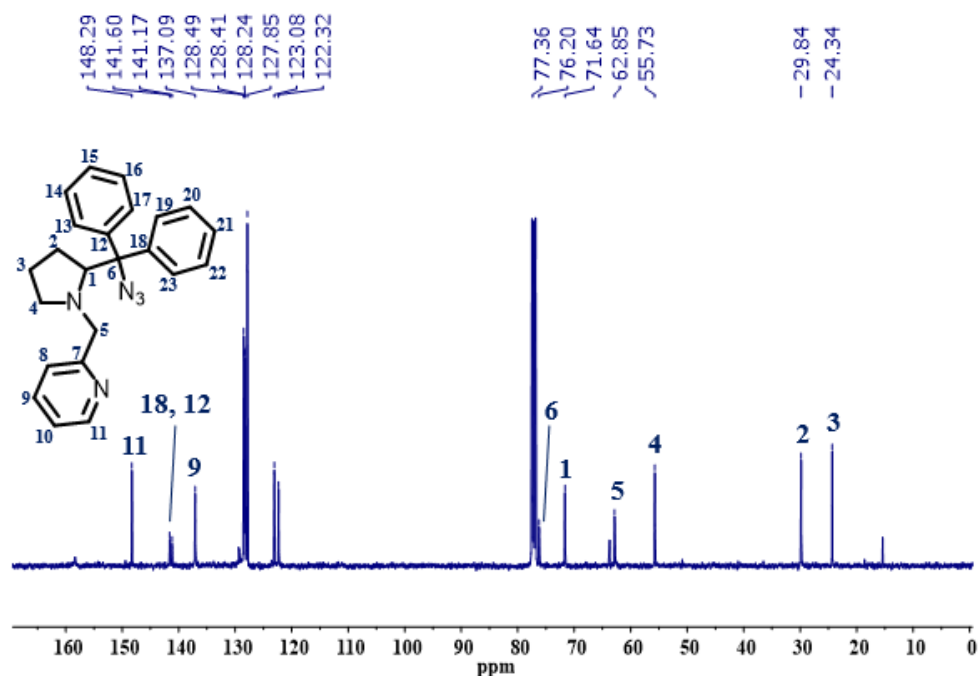


FIGURA APÊNDICE 4- Espectro de RMN ^{13}C do composto 5B em clorofórmio deuterado.

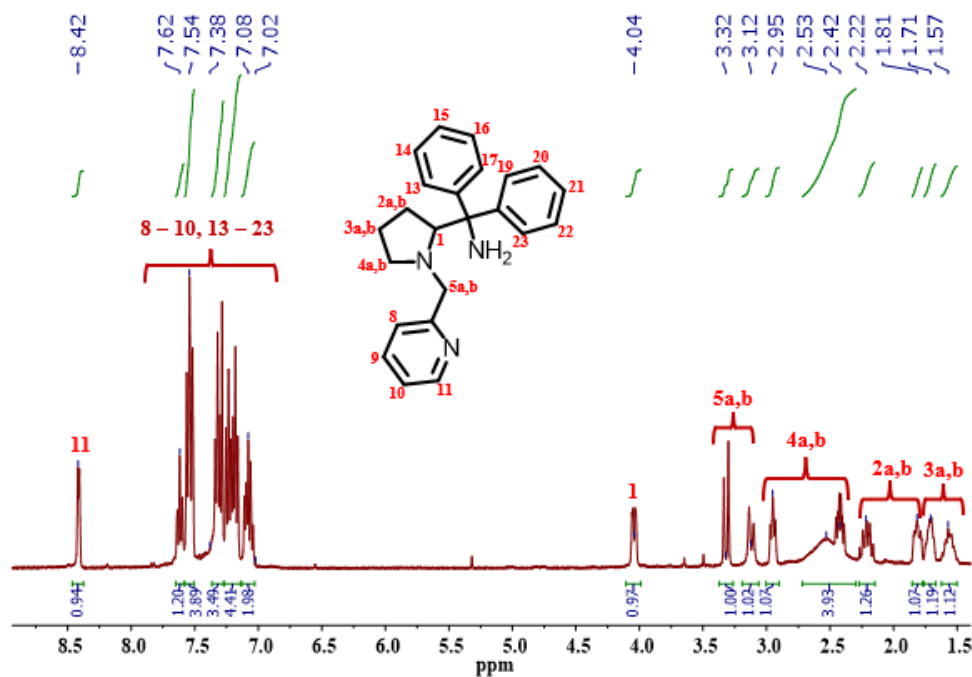


FIGURA APÊNDICE 5- Espectro de RMN ^1H do composto 6B em clorofórmio deuterado.

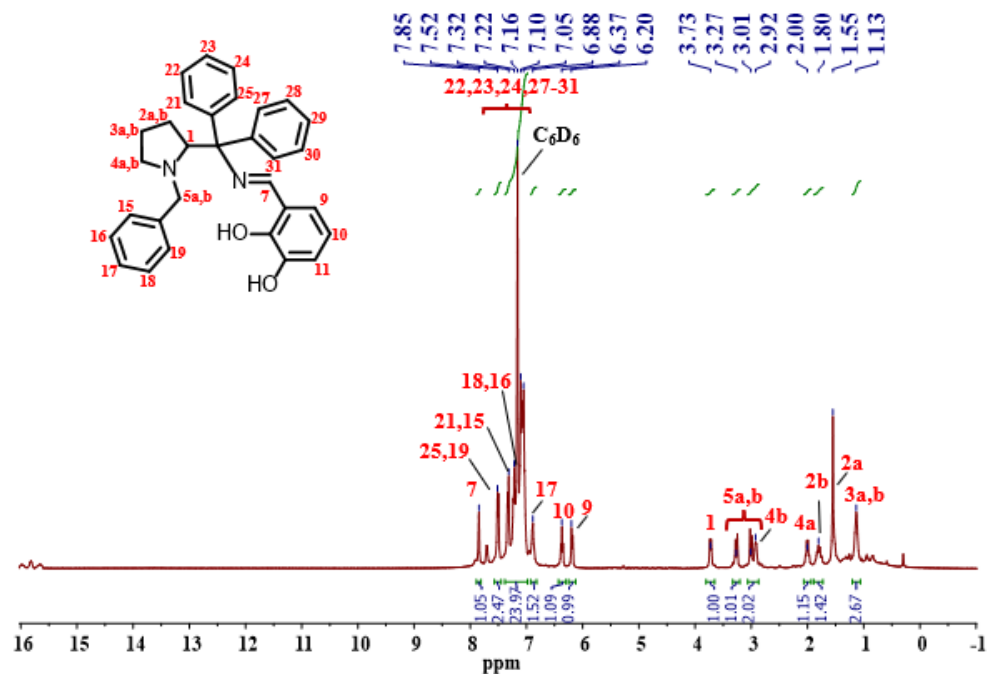


FIGURA APÊNDICE 6- Espectro de RMN ^1H do ligante L1H em benzeno deuterado.

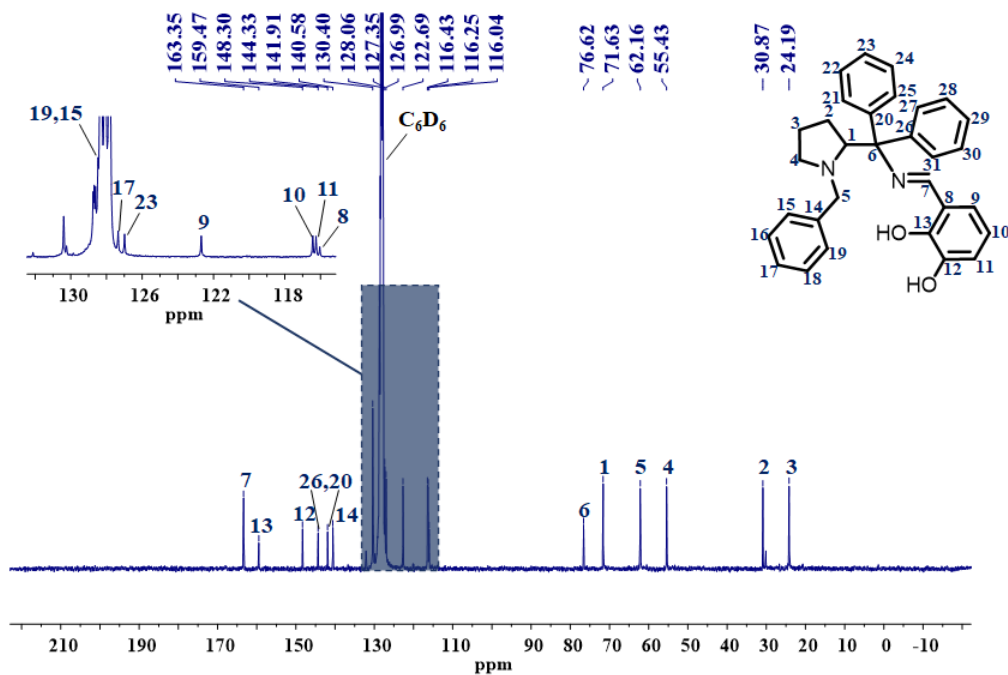


FIGURA APÊNDICE 7- Espectro de RMN ^{13}C do ligante L1H em benzeno deuterado.

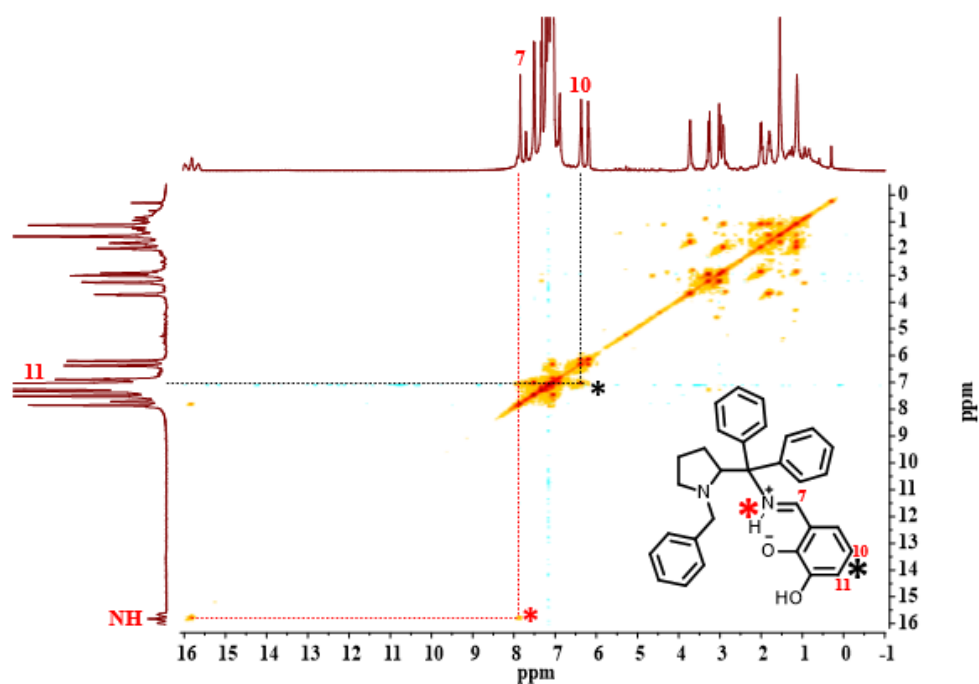


FIGURA APÊNDICE 8- Espectros de COSY do ligante L1H em C_6D_6 400 MHz. (*) mostra a correlação entre os hidrogênios 10 e o presente na imina protonada e (*) e hidrogênios 12 e 13.

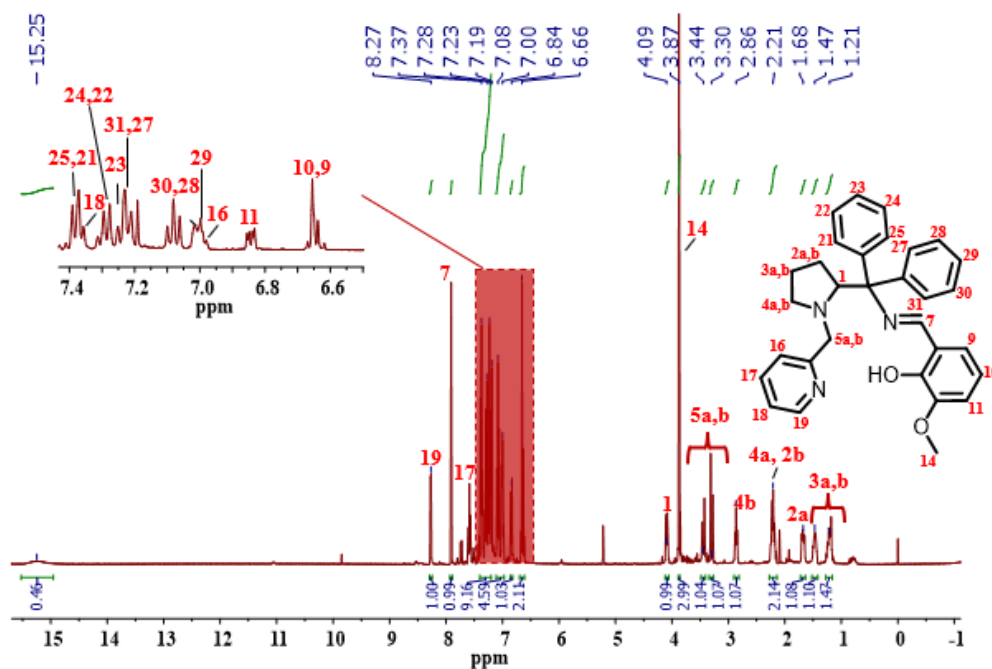


FIGURA APÊNDICE 9- Espectro de RMN ^1H do ligante L2M em clorofórmio deuterado.

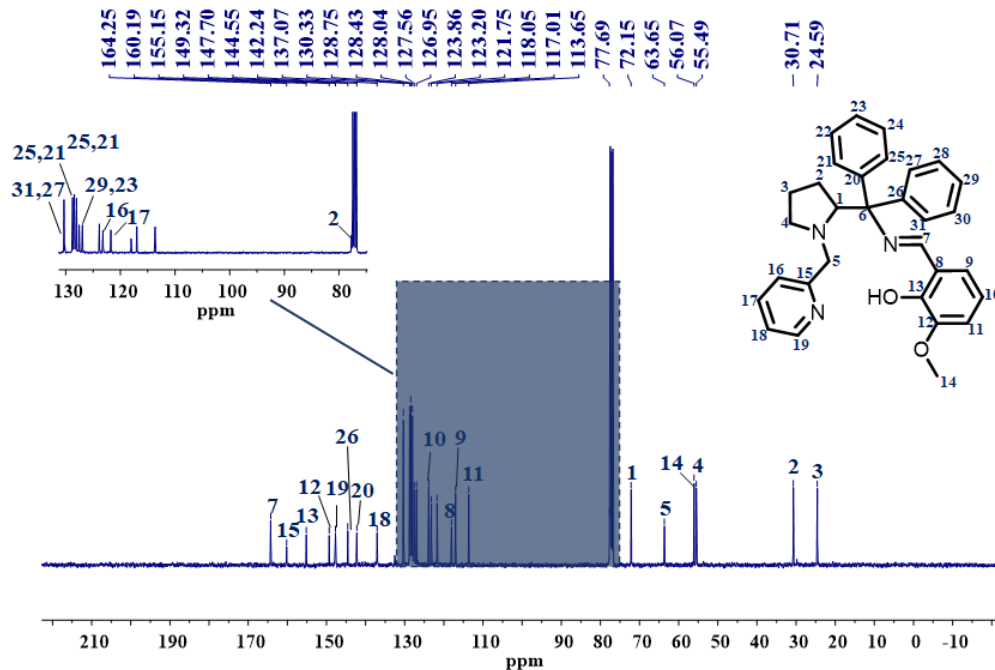


FIGURA APÊNDICE 10- Espectro de RMN ^{13}C do ligante L2M em clorofórmio deuterado.

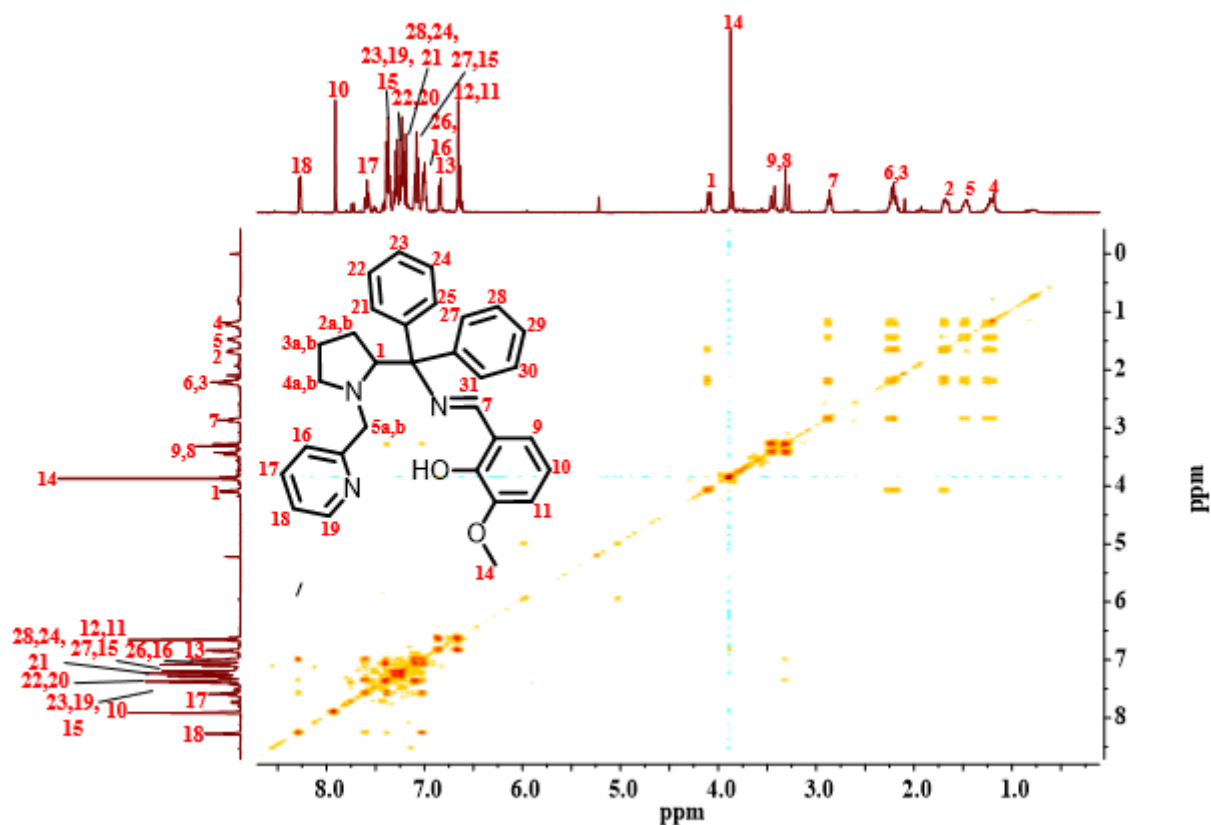


FIGURA APÊNDICE 11- Espectros de COSY do ligante L2M em clorofórmio deuterado.

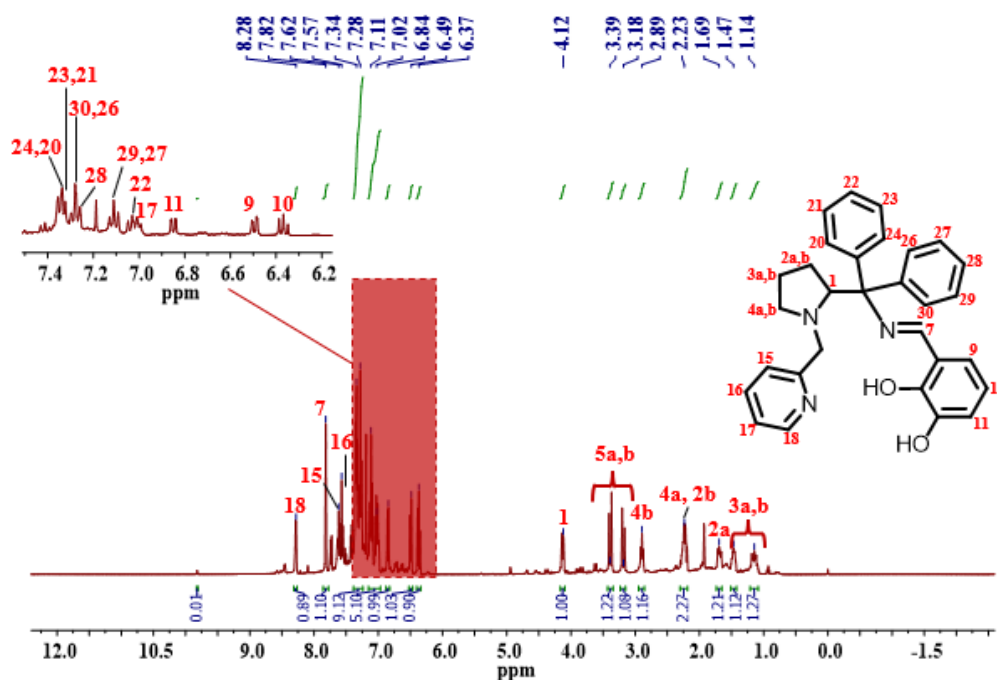


FIGURA APÊNDICE 12- Espectro de RMN ^1H do ligante L2H em clorofórmio deuterado.

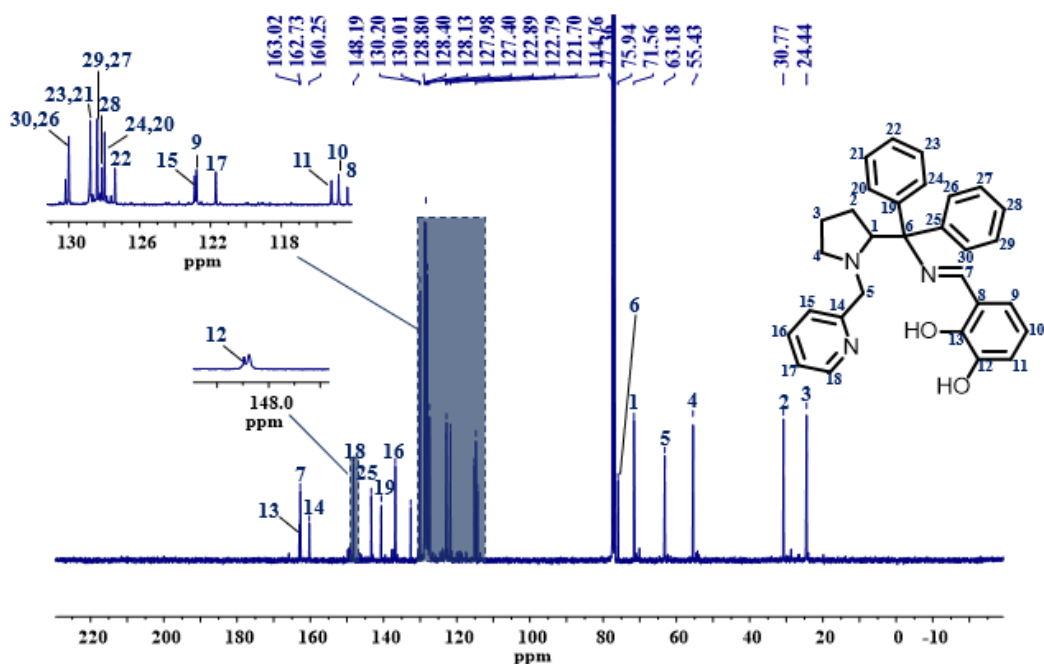


FIGURA APÊNDICE 13- Espectro de RMN ^{13}C do ligante L2H em clorofórmio deuterado.

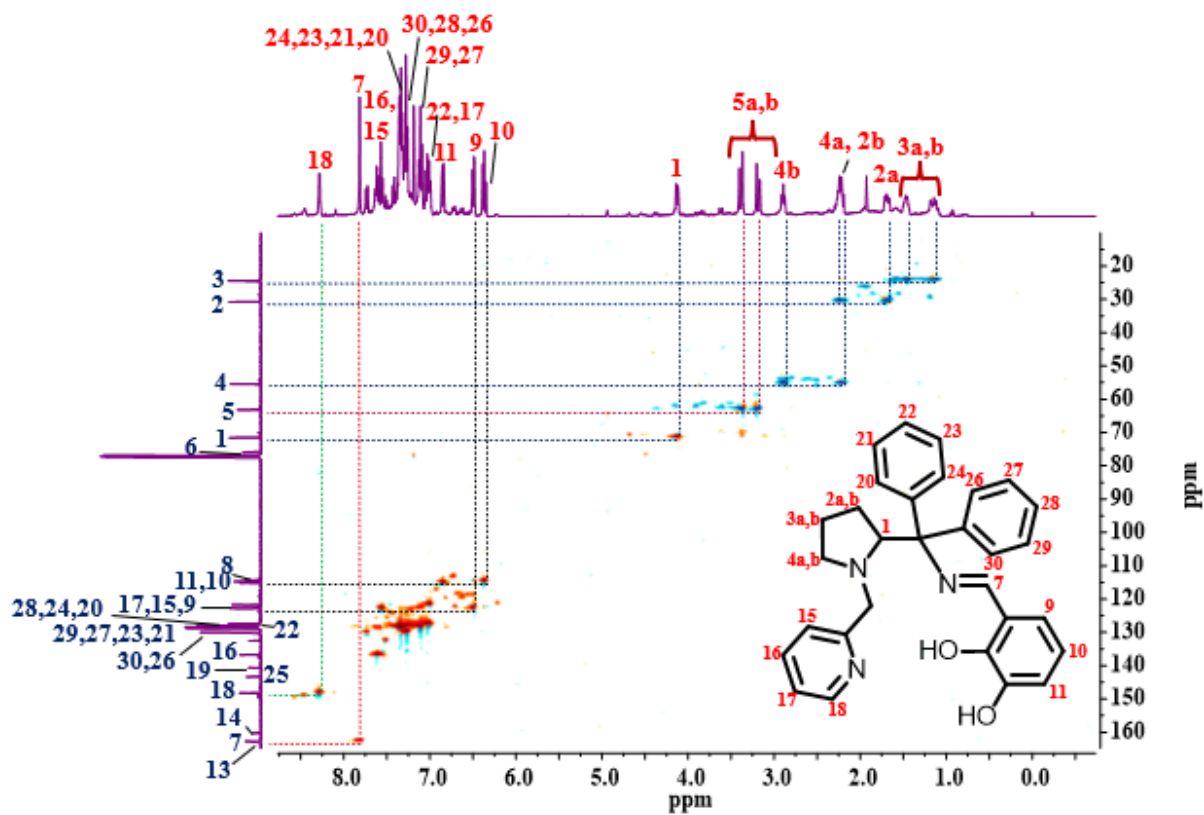


FIGURA APÊNDICE 14- Espectro de HSQC do ligante L2H em clorofórmio deuterado.

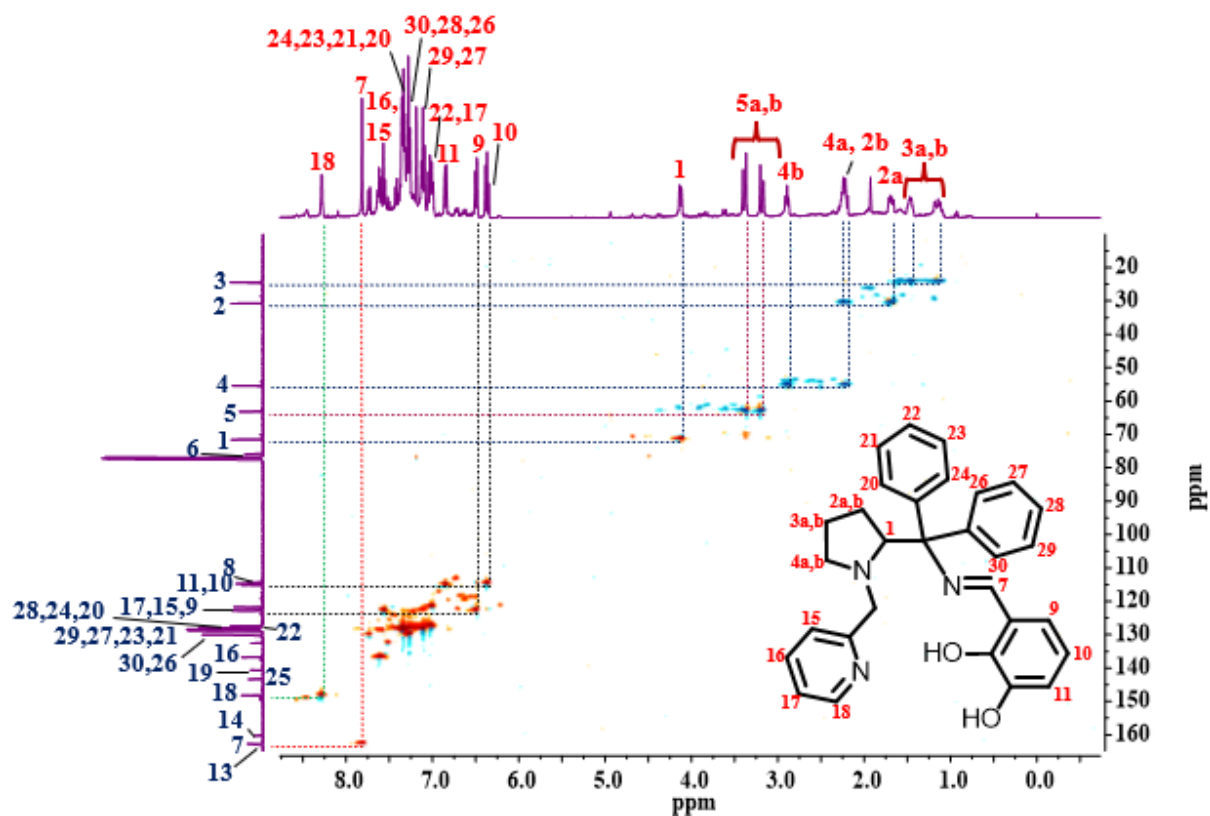


FIGURA APÊNDICE 15- Espectro de HMBC do ligante L2H em clorofórmio deuterado.

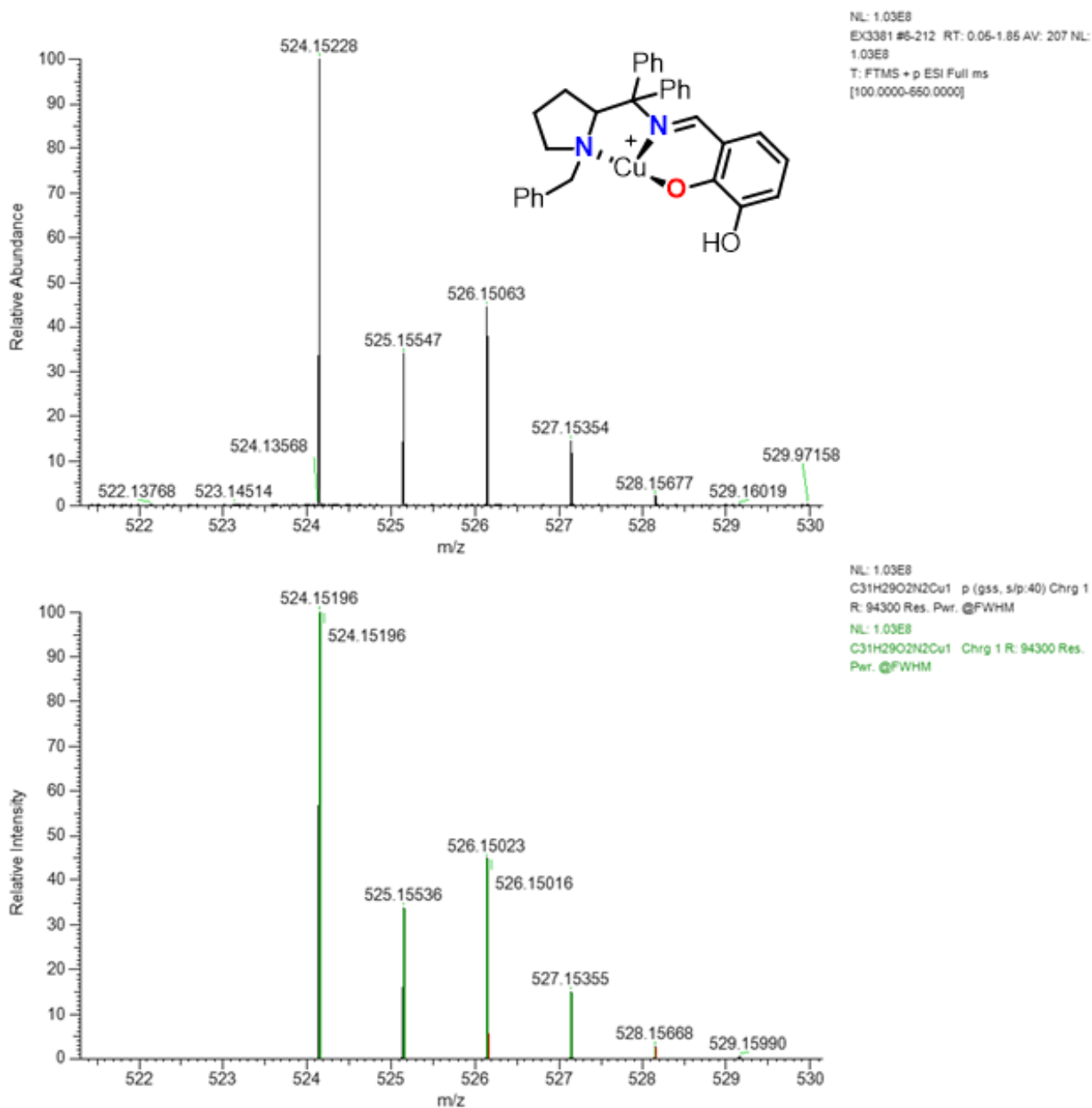


FIGURA APÊNDICE 16- Espectros de massas de alta resolução de [CuL1]ClO₄ em metanol.

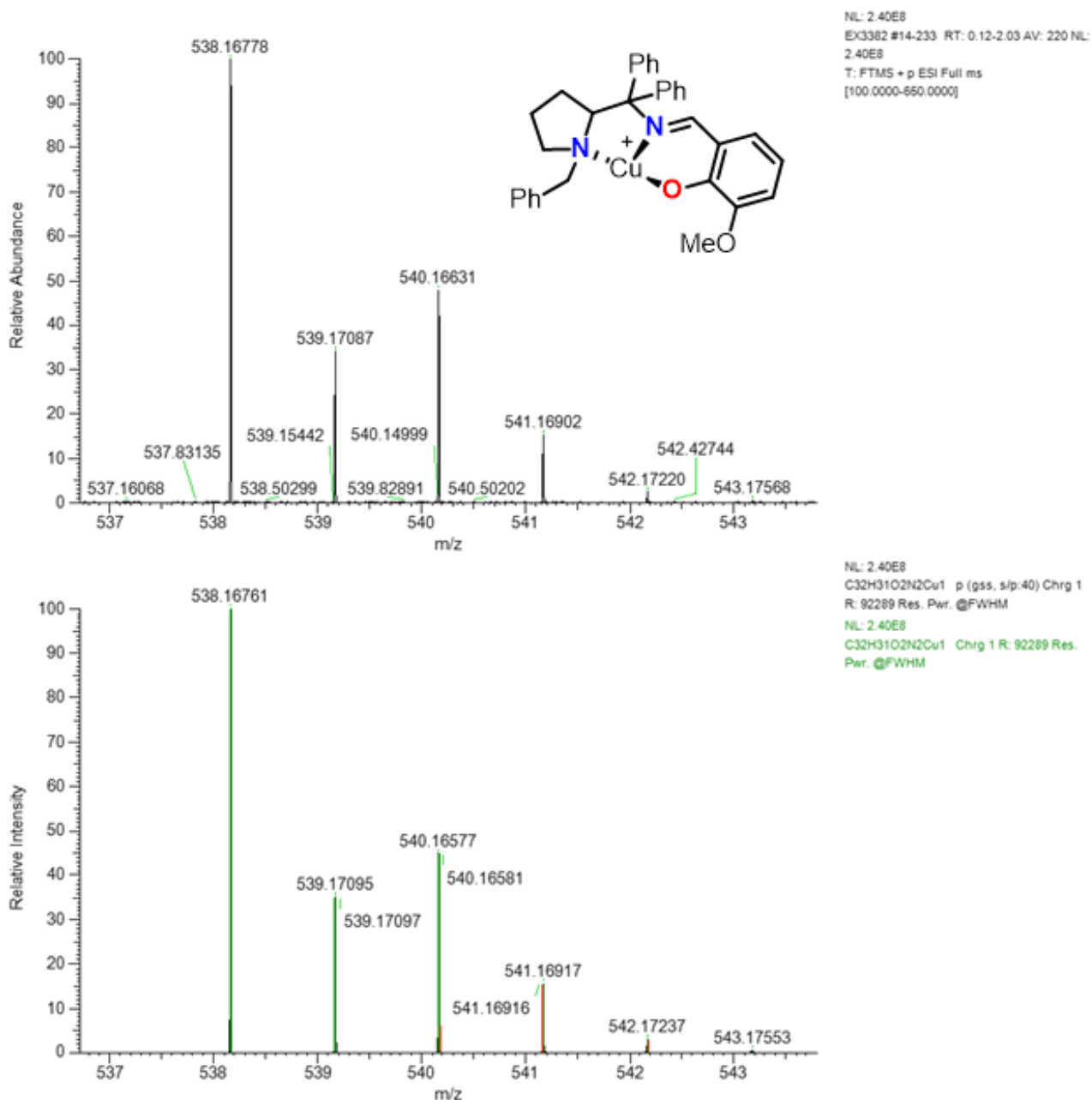


FIGURA APÊNDICE 17- Espectros de massas de alta resolução de $[CuL_2]ClO_4$ em metanol.

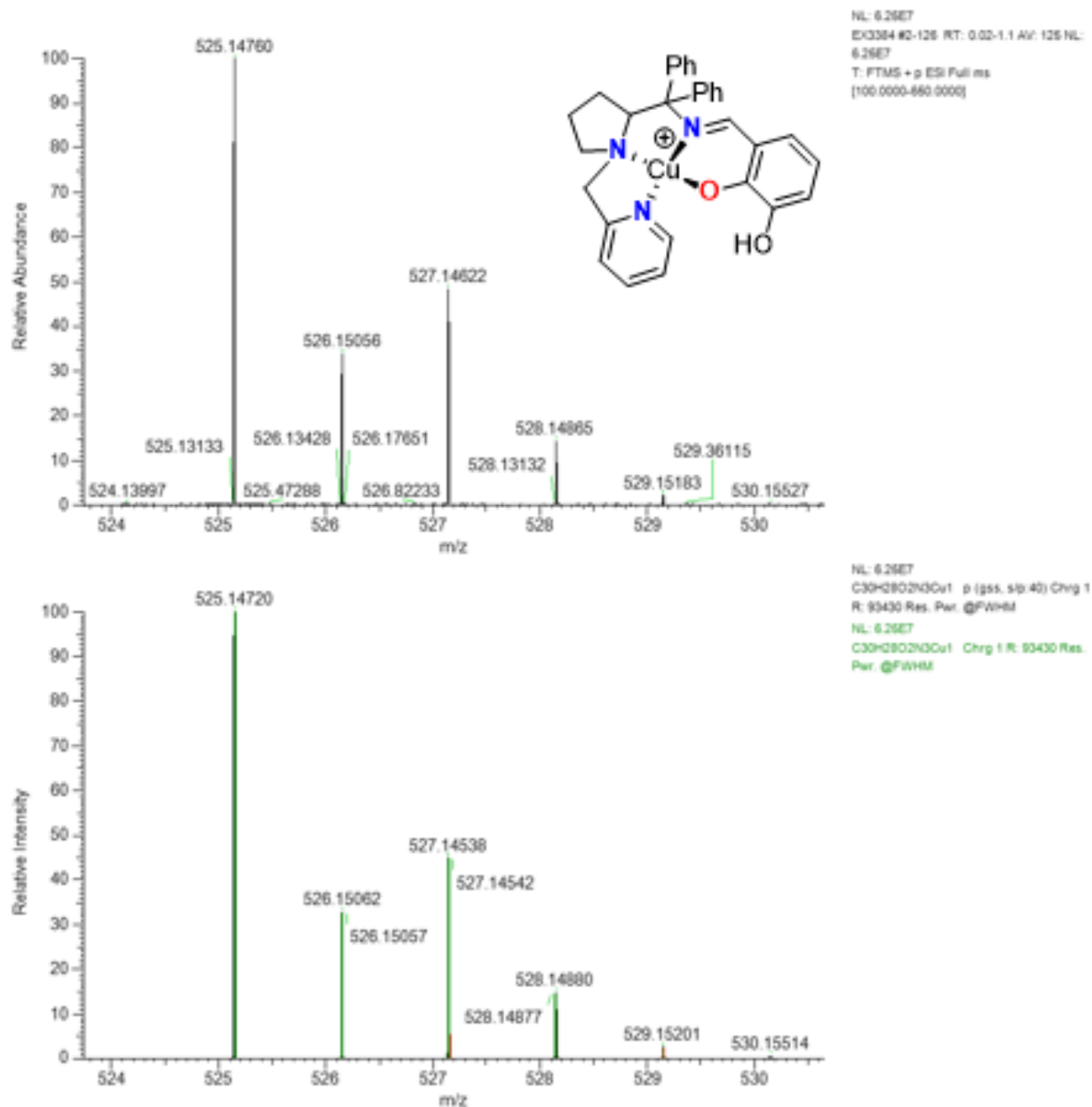


FIGURA APÊNDICE 18- Espectros de massas de alta resolução de [CuL3]ClO₄ em metanol.

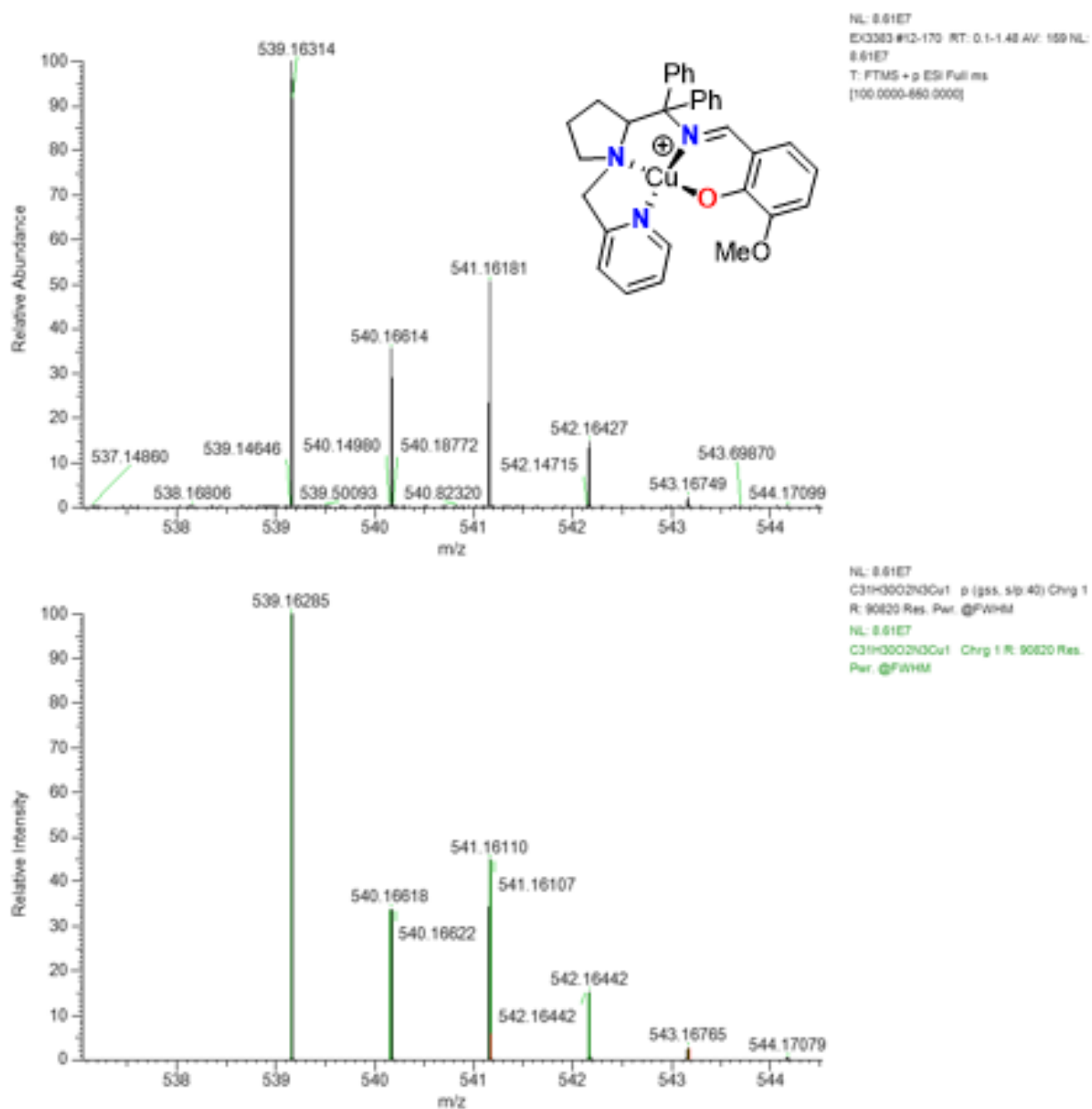


FIGURA APÊNDICE 19- Espectros de massas de alta resolução de [CuL4]ClO₄ em metanol.

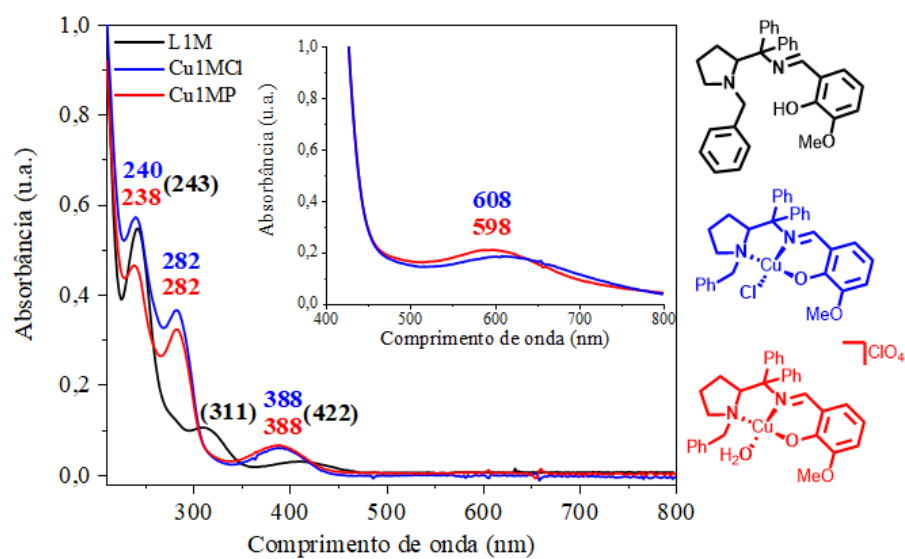


FIGURA APÊNDICE 20- Espectros de UV-Vis do ligante L1M e respectivos complexos em metanol.

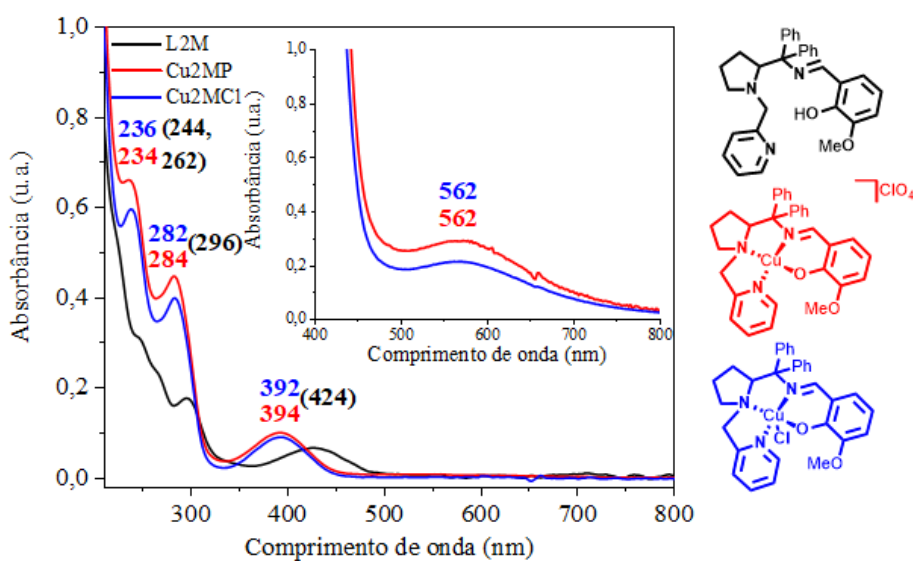


FIGURA APÊNDICE 21- Espectros de UV-Vis do ligante L2M e respectivos complexos em metanol.

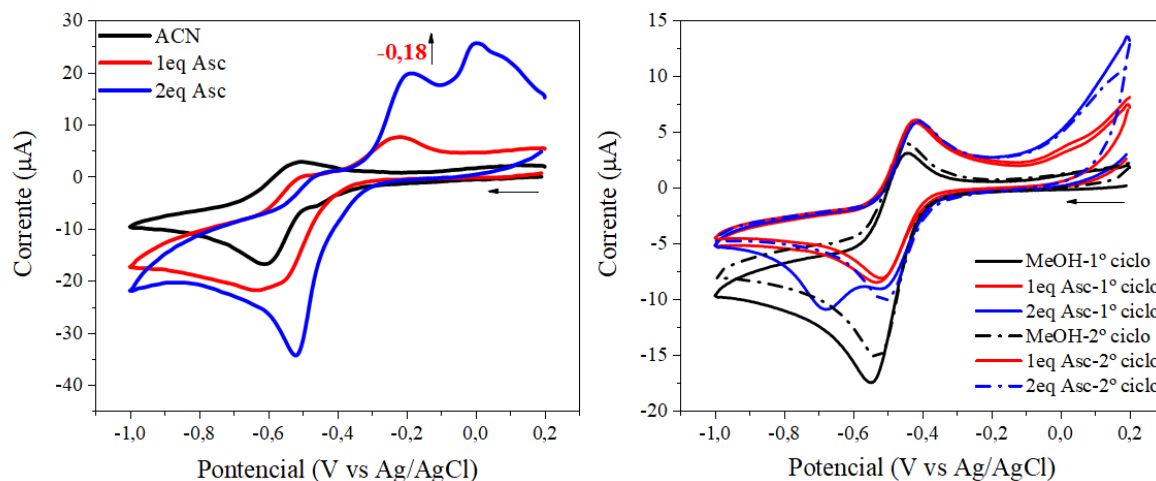


FIGURA APÊNDICE 22- Acompanhamento da redução in situ por voltametria cíclica do complexo Cu₂MP após adição de ascorbato em (a) acetonitrila e (b) metanol.

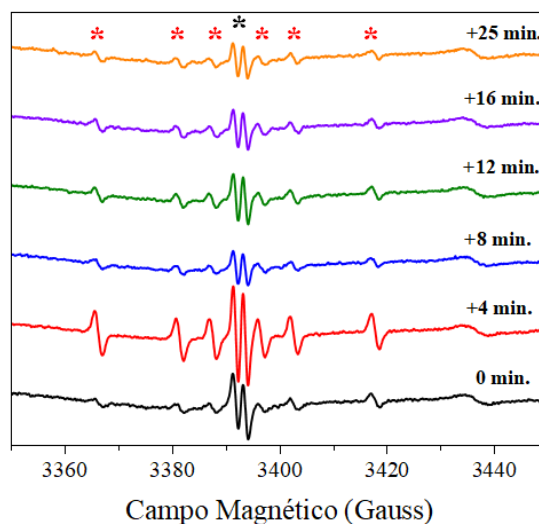


FIGURA APÊNDICE 23- Espectros de EPR após adição de DMPO na solução contendo o complexo Cu₂MP, ascorbato e o substrato azida de acordo com o tempo como indicado nas legendas coloridas a 298 K em metanol. (*) Aduto DMPO-(O)ascorbila e (*) Aduto DMPO-(C)ascorbila.

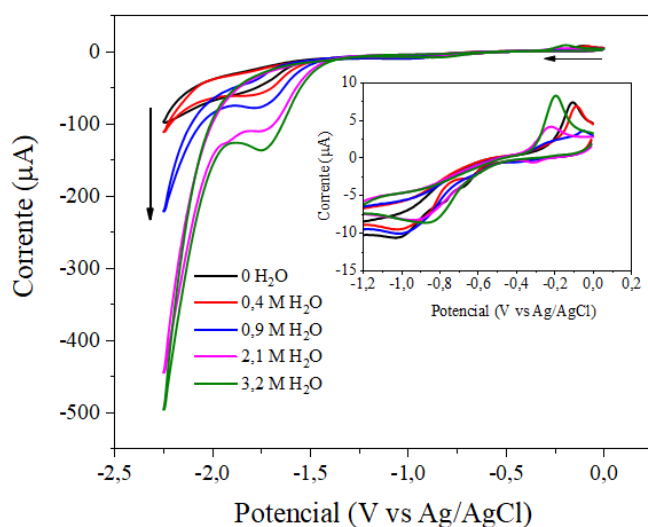


FIGURA APÊNDICE 24- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu1HP sob sob saturação de CO_{2(g)} (preto) e na presença de H₂O 0,4 M (vermelho), 0,9 M (azul), 2,1 M (rosa), 3,2 M (verde).

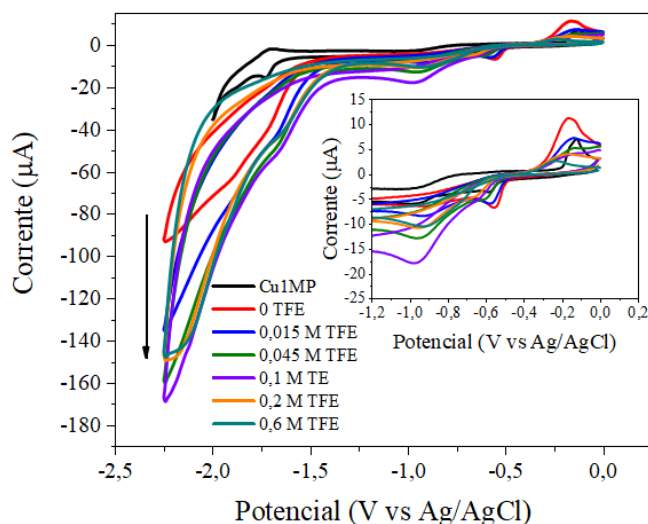


FIGURA APÊNDICE 25- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu1MP sob Ar_(g) (preto), sob saturação de CO_{2(g)} (vermelho) e na presença de TFE 0,015 M (azul), 0,045 M (verde), 0,1 M (lilás), 0,2 M (laranja) e 0,6 M (azul-pretóleo).

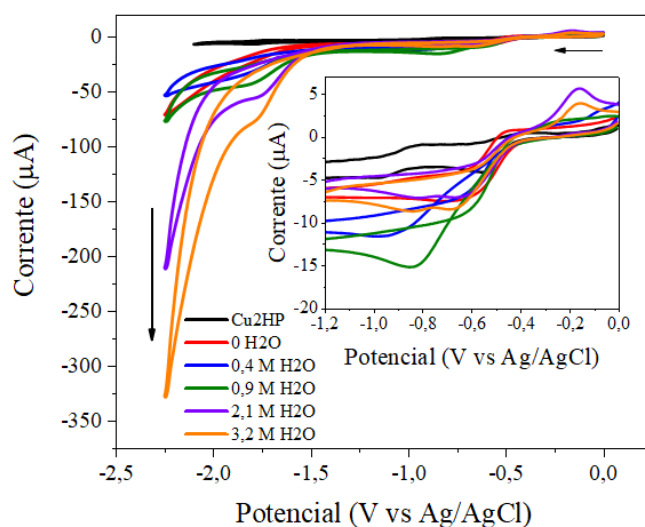


FIGURA APÊNDICE 26- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu₂HP sob Ar_(g) (**preto**), sob saturação de CO_{2(g)} (**vermelho**) e na presença de H₂O 0,4 M (**azul**), 0,9 M (**verde**), 2,1 M (**lilás**), 3,2 M (**laranja**).

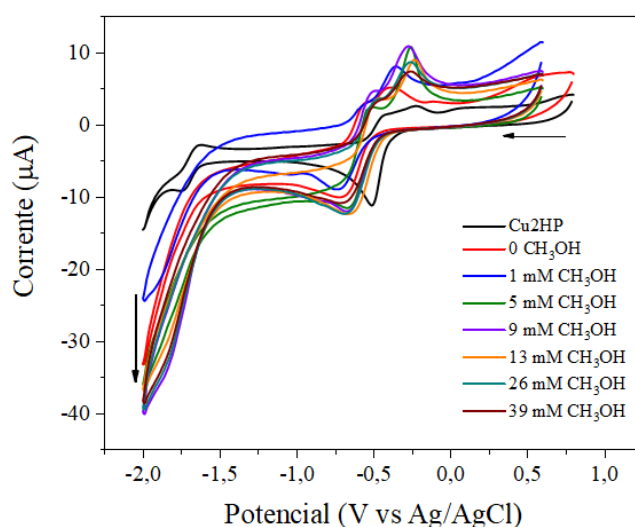


FIGURA APÊNDICE 27- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu₂HP sob Ar_(g) (**preto**), sob saturação de CO_{2(g)} (**vermelho**) e na presença de CH₃OH 1 mM (**azul**), 5 mM (**verde**), 9 mM (**lilás**), 13 mM (**laranja**), 26 mM (**azul-petróleo**) e 39 mM (**marrom**).

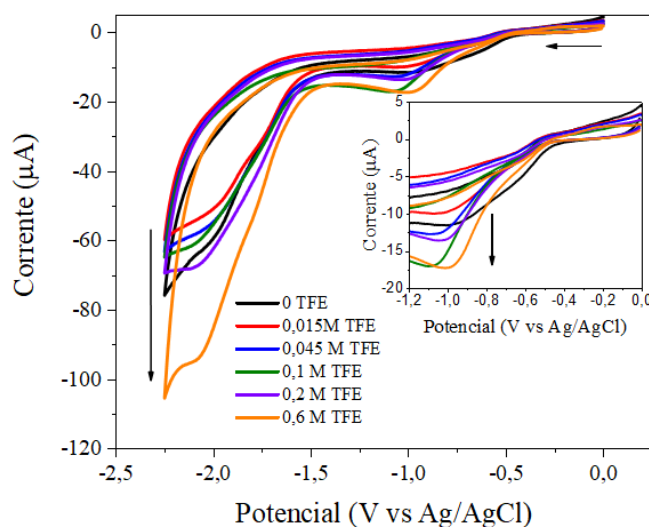


FIGURA APÊNDICE 28- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu₂MP sob saturação de CO_{2(g)} (**vermelho**) e na presença de TFE 0,015 M (**azul**), 0,045 M (**verde**), 0,1 M (**lilás**), 0,2 M (**laranja**) e 0,6 M (**azul-pretóleo**).

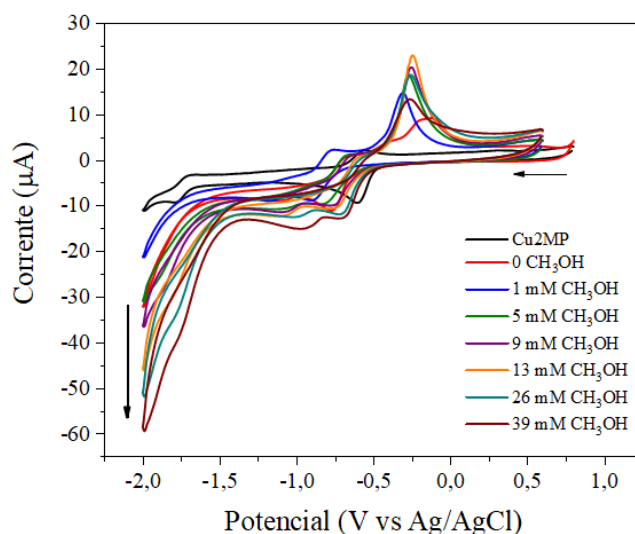


FIGURA APÊNDICE 29- Voltamograma cíclicos dos complexos Cu₂MP sob Ar_(g) (**preto**), sob saturação de CO_{2(g)} (**vermelho**) e na presença de CH₃OH 1 mM (**azul**), 5 mM (**verde**), 9 mM (**lilás**), 13 mM (**laranja**), 26 mM (**azul-petróleo**) e 39 mM (**marrom**).

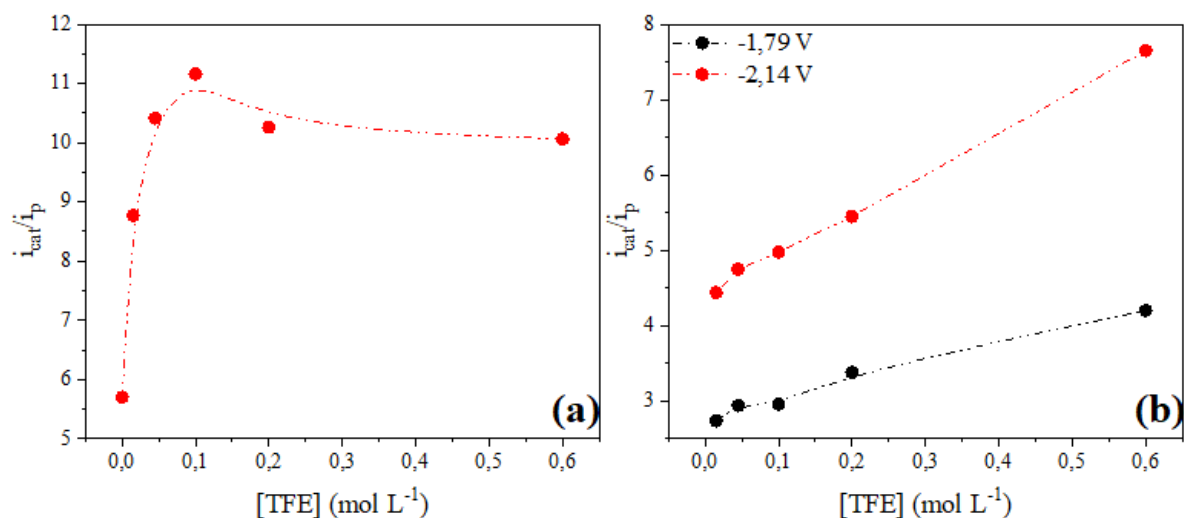


FIGURA APÊNDICE 30- Correlação entre i_{cat}/i_p e concentração de TFE para os complexos (a) Cu1MP e (b) Cu2MP.

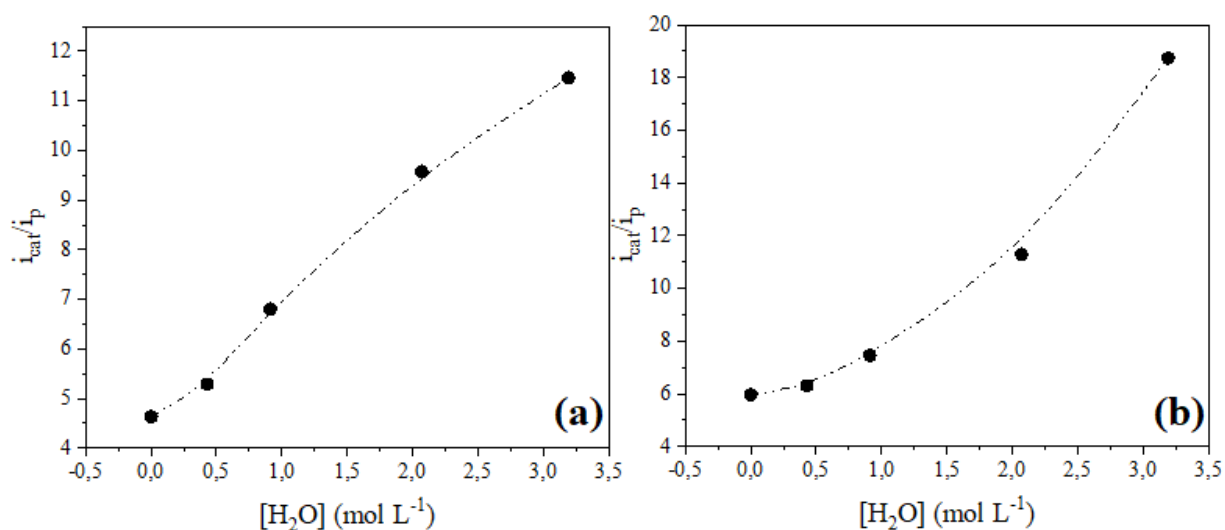


FIGURA APÊNDICE 31- Correlação entre i_{cat}/i_p e concentração de H_2O para os complexos (a) Cu1HP e (b) Cu2HP.

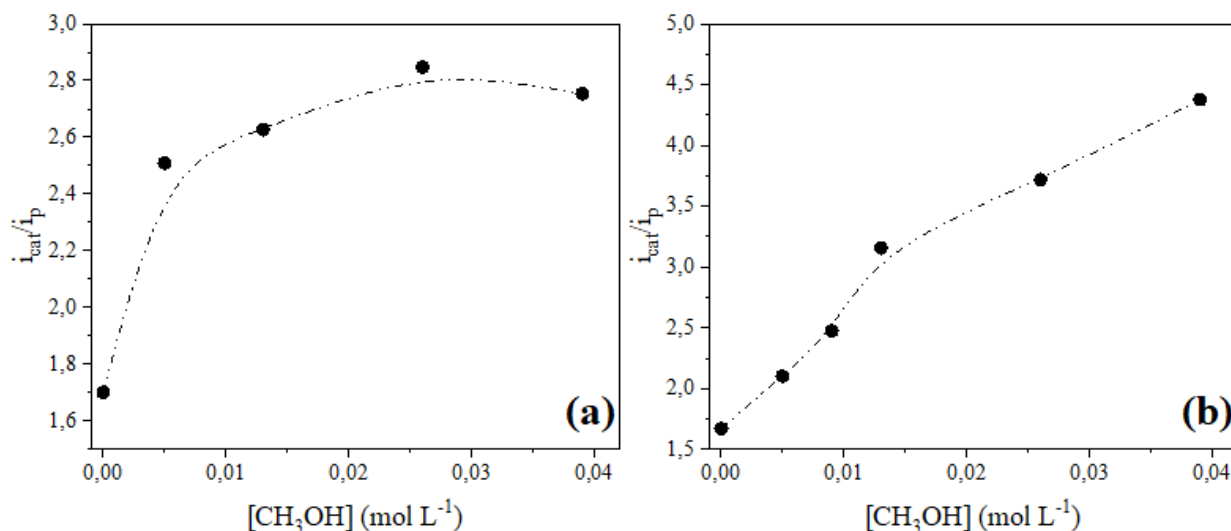


FIGURA APÊNDICE 32- Correlação entre i_{cat}/i_p e concentração de CH₃OH para os complexos (a) Cu2HP e (b) Cu2MP.

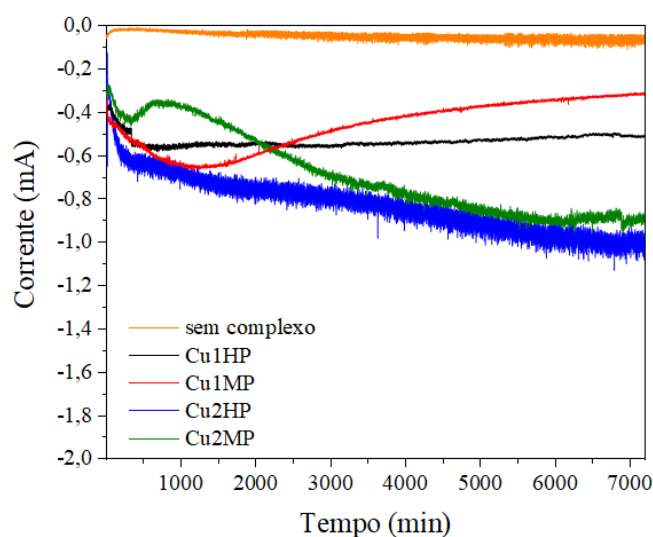


FIGURA APÊNDICE 33- Eletrólises sob potencial controlado para os complexos de Cu²⁺ a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) em acetonitrila-saturada com CO₂/PTBA 0,1 mol L⁻¹ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de 0,6 mol L⁻¹. Foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho.

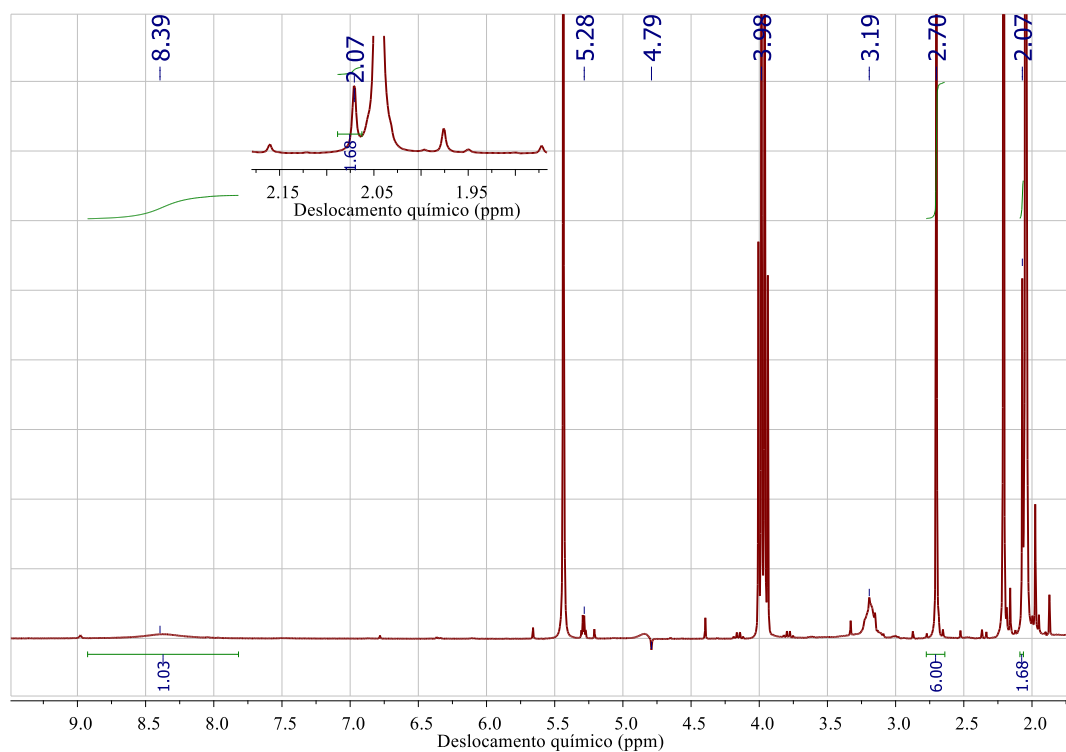


FIGURA APÊNDICE 34- RMN ^1H do experimento CPE23 em D_2O .

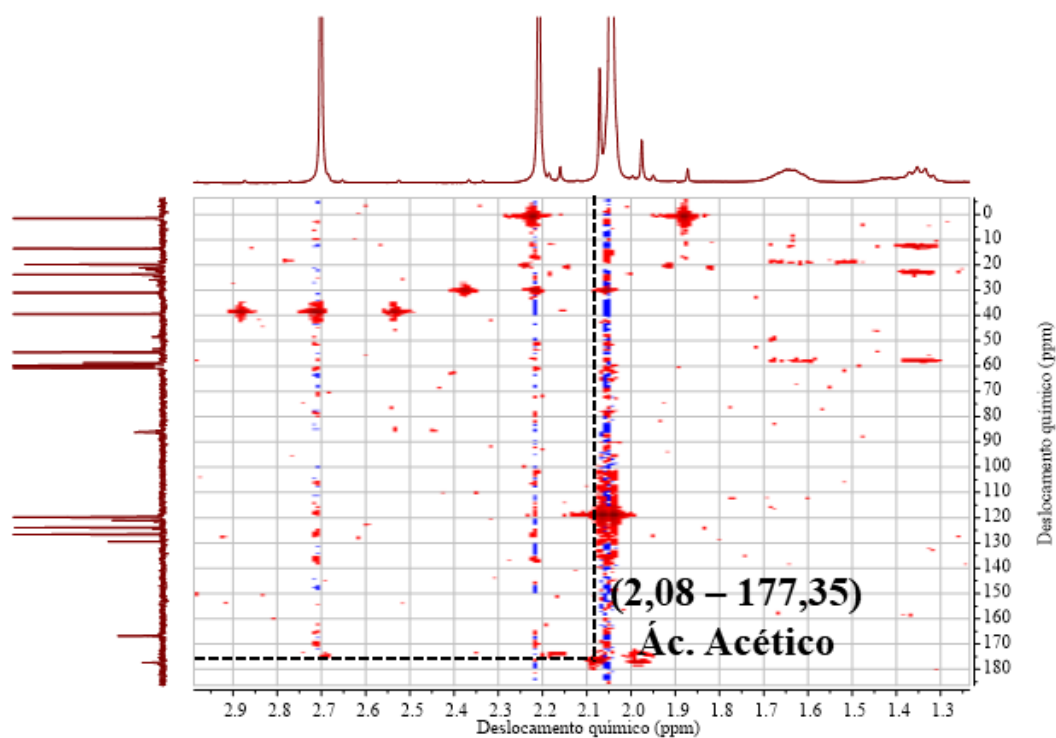


FIGURA APÊNDICE 35- HMBC do experimento CPE23 em D_2O .

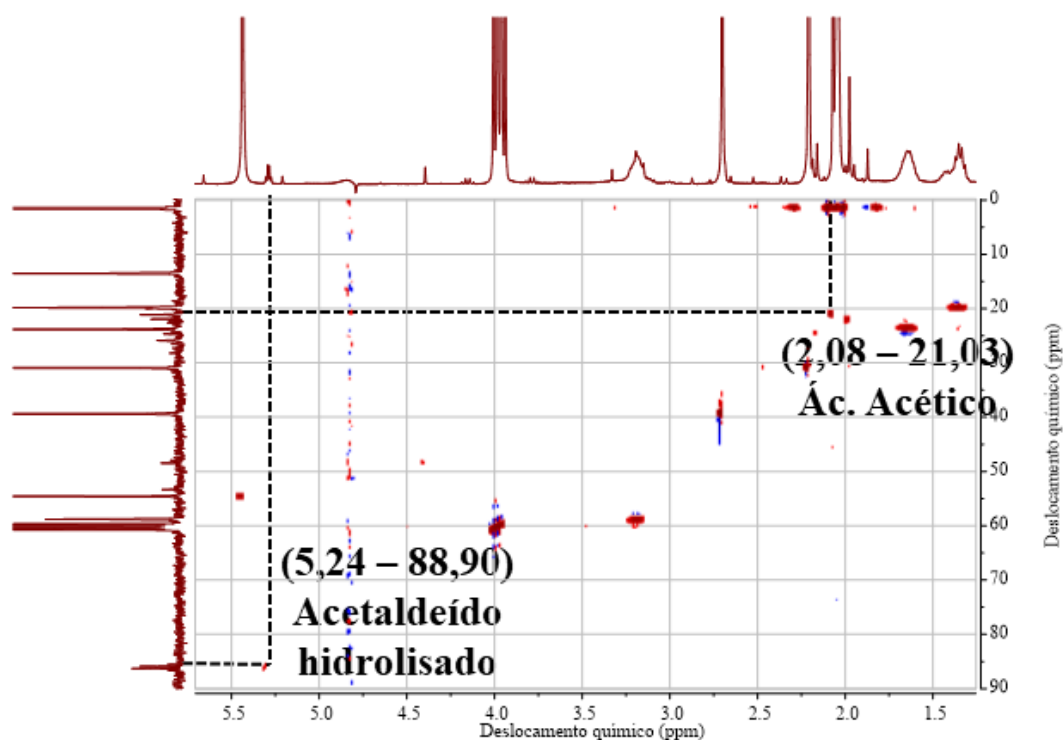


FIGURA APÊNDICE 36- HSQC do experimento CPE23 em D₂O.

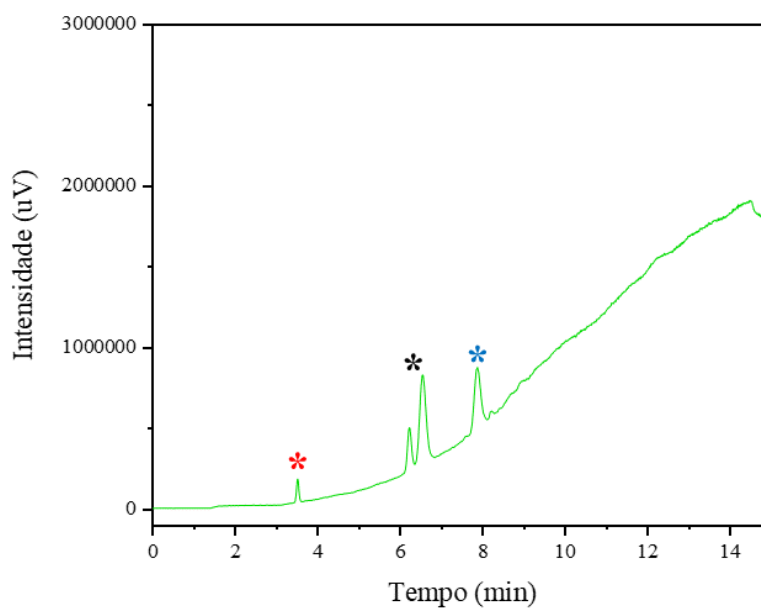


FIGURA APÊNDICE 37- Experimento de CG-FID da eletrólise com complexo Cu₂HP com identificação dos gases (*) H_{2(g)}, (*) O_{2(g)}+N_{2(g)} e (*) CO_(g).

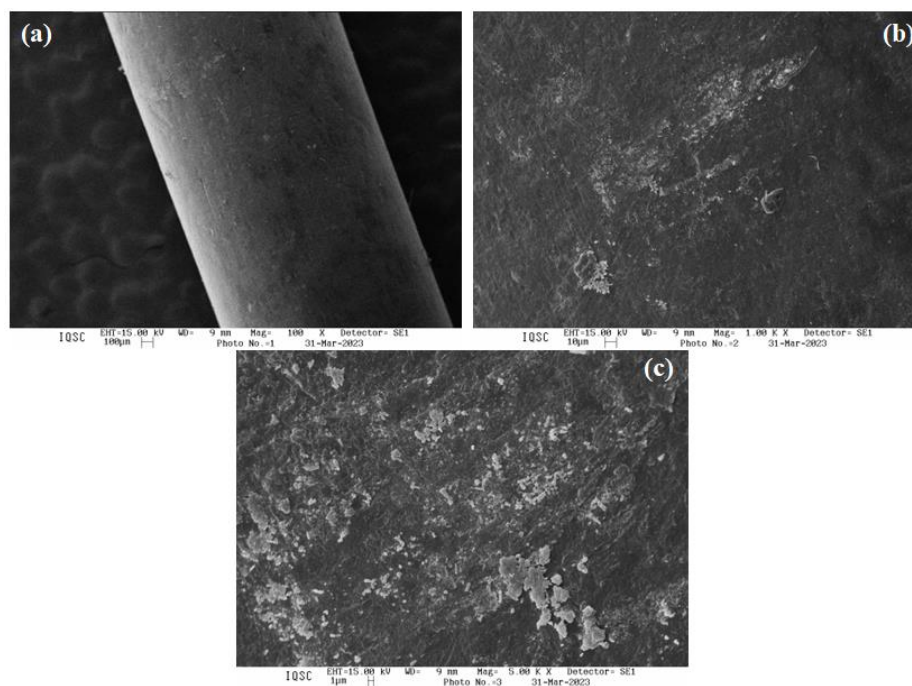


FIGURA APÊNDICE 38- Imagem do MEV de 2 mm do eletrodo de grafite após a eletrólise a $-2,0\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ ($3,0\text{ mol L}^{-1}$) por 120 minutos em acetonitrila-saturada com CO_2/PTBA $0,1\text{ mol L}^{-1}$ com aproximação de (a) 100X (b) 1000X e (c) 5000X.

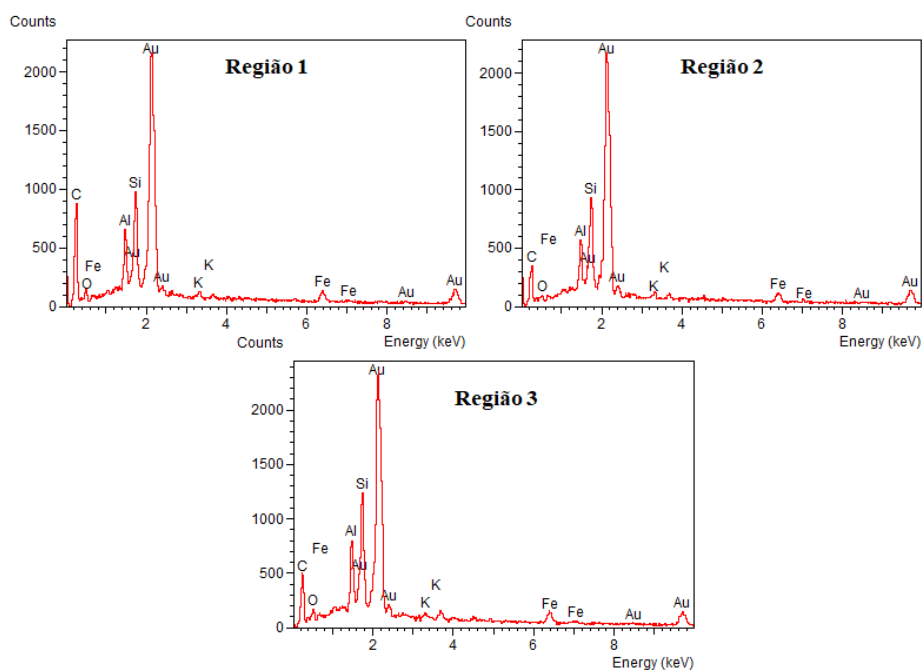


FIGURA APÊNDICE 39- Espectros de EDX do eletrodo de carbono grafite após eletrólise sob potencial controlado a $-2,0\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ ($3,0\text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila-satura com $\text{CO}_2(\text{g})$ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de $0,6\text{ mol L}^{-1}$ sem adição de complexo.

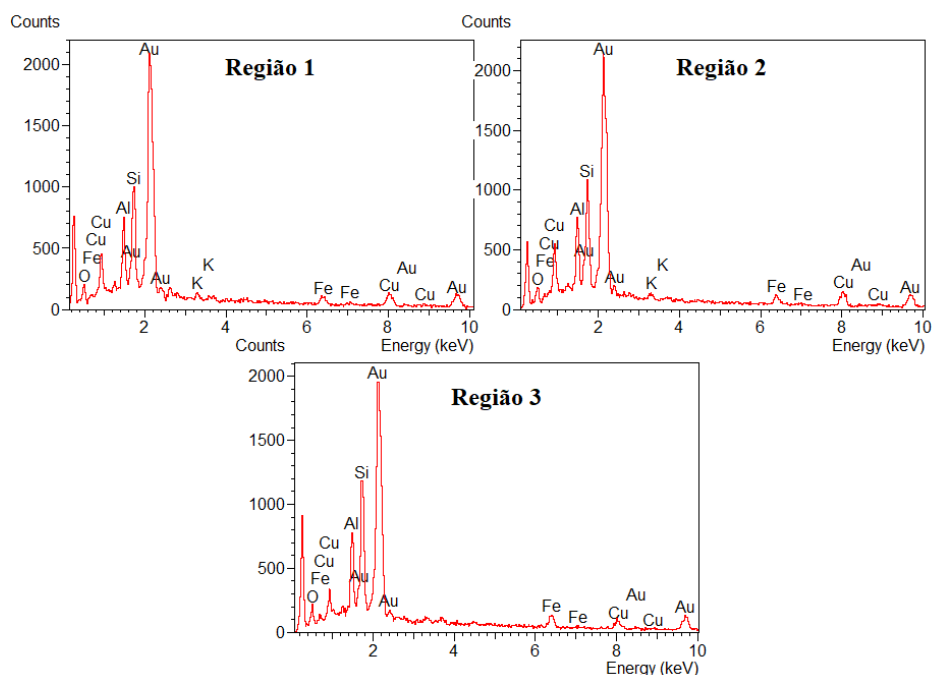


FIGURA APÊNDICE 40- Espectros de EDX do eletrodo de carbono grafite após eletrólise sob potencial controlado a $-2,0\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ ($3,0\text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila-satura com $\text{CO}_2(\text{g})$ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de $0,6\text{ mol L}^{-1}$ para o complexo Cu_2HP .

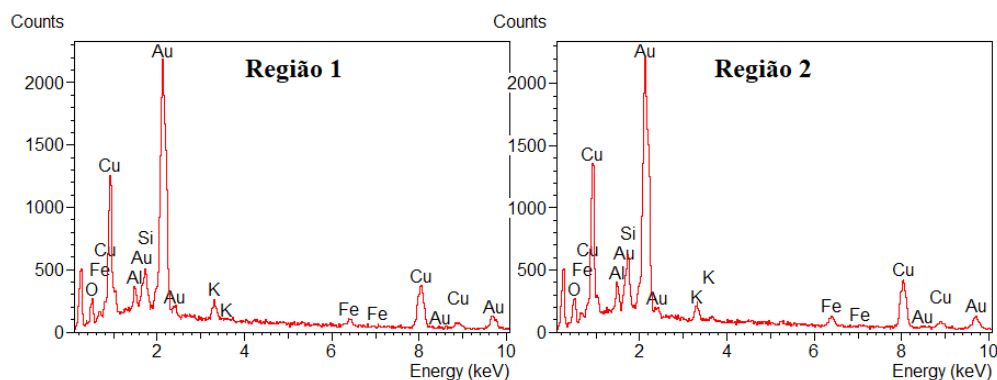


FIGURA APÊNDICE 41- Espectros de EDX do eletrodo de carbono grafite após eletrólise sob potencial controlado a $-2,0\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ ($3,0\text{ mol L}^{-1}$)

em acetonitrila-satura com $\text{CO}_2(\text{g})$ durante 120 minutos com adição de TFE para concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para o complexo Cu_2MP .

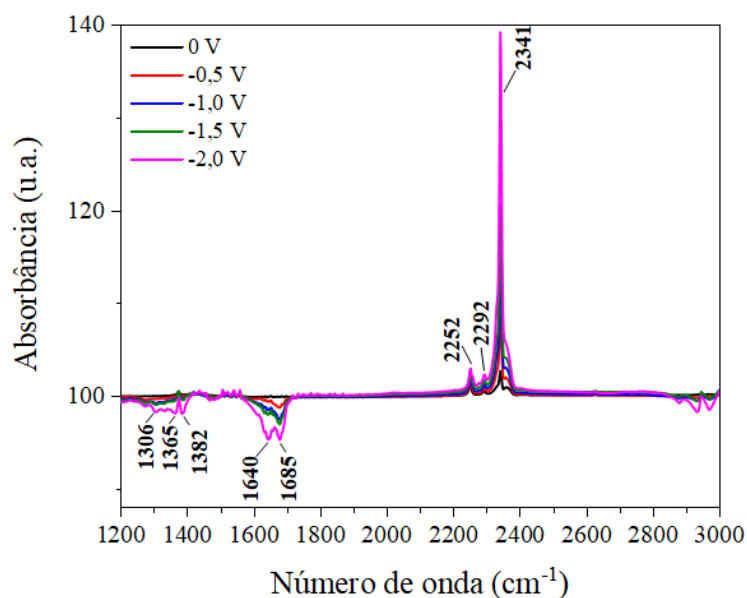


FIGURA APÊNDICE 42- Espectros de Infravermelho com aplicação de potencial de 0 a -2,0 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila-saturada com CO_2/PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o complexo Cu_2HP .

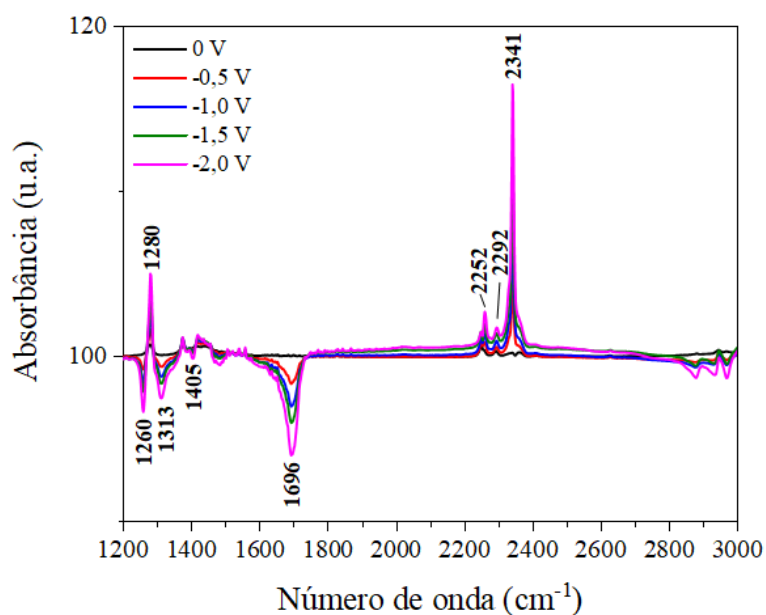


FIGURA APÊNDICE 43- Espectros de Infravermelho com aplicação de potencial de 0 a -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) em acetonitrila-saturada com CO₂/PTBA 0,1 mol L⁻¹ para o complexo Cu₂HP com TFE 0,6 mol L⁻¹.

Dados Cristalográficos dos monocristais obtidos

TABELA APÊNDICE 1- Dados do cristal e refinamento da estrutura do monocristal do ligante L1H.

Código de Identificação	JH-PINO-Caio02new
Fórmula Empírica	C _{31.25} H ₃₁ N ₂ O _{2.25}
Peso Molecular	470.58
Temperatura/K	293(2)
Sistema Cristalino	monoclinic
Grupo Espacial	P2 ₁
a/Å	10.6719(5)
b/Å	21.4205(9)
c/Å	11.5760(5)
α/°	90
β/°	99.300(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	2611.5(2)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.197
μ/mm ⁻¹	0.075
F(000)	1002.0
Tamanho do Cristal/mm ³	0.394 × 0.18 × 0.148
Radiação	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ Faixa para coleta de dados/°	5.18 to 54
Faixas do Index	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões Coletadas	45947
Reflexões Independentes	11394 [R _{int} = 0.0524, R _{sigma} = 0.0548]
Dados/Restrições/Parâmetros	11394/1/654
Qualidade do ajuste on F ²	1.059
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0479, wR ₂ = 0.1026
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0803, wR ₂ = 0.1234
Maior Pico Diferencial/Buraco / e Å ⁻³	0.17/-0.15

Parâmetros Flack	-0.9(15)
-------------------------	----------

4

TABELA APÊNDICE 2- Comprimentos de ligação para o ligante L1H.

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å
O(1)	C(13)	1.293(4)	O(3)	C(38)	1.295(4)
O(2)	C(12)	1.355(4)	O(4)	C(37)	1.358(4)
O(5)	C(57)	1.320(13)	N(3)	C(26)	1.473(4)
N(1)	C(1)	1.468(4)	N(3)	C(29)	1.463(5)
N(1)	C(4)	1.461(5)	N(3)	C(30)	1.464(4)
N(1)	C(5)	1.453(5)	N(4)	C(31)	1.476(4)
N(2)	C(6)	1.461(4)	N(4)	C(32)	1.286(4)
N(2)	C(7)	1.291(4)	C(26)	C(27)	1.532(5)
C(1)	C(2)	1.516(5)	C(26)	C(31)	1.566(4)
C(1)	C(6)	1.566(5)	C(27)	C(28)	1.523(6)
C(2)	C(3)	1.518(6)	C(28)	C(29)	1.449(6)
C(3)	C(4)	1.479(6)	C(30)	C(39)	1.492(5)
C(5)	C(14)	1.498(5)	C(31)	C(45)	1.526(4)
C(6)	C(20)	1.523(5)	C(31)	C(51)	1.526(4)
C(6)	C(58)	1.528(5)	C(32)	C(33)	1.410(4)
C(7)	C(8)	1.412(5)	C(33)	C(34)	1.416(4)
C(8)	C(9)	1.412(5)	C(33)	C(38)	1.426(4)
C(8)	C(13)	1.406(5)	C(34)	C(35)	1.353(5)
C(9)	C(10)	1.352(6)	C(35)	C(36)	1.396(5)
C(10)	C(11)	1.397(6)	C(36)	C(37)	1.357(5)
C(11)	C(12)	1.346(5)	C(37)	C(38)	1.419(4)
C(12)	C(13)	1.422(5)	C(39)	C(40)	1.370(6)
C(14)	C(15)	1.379(5)	C(39)	C(44)	1.380(6)
C(14)	C(19)	1.375(6)	C(40)	C(41)	1.373(7)
C(15)	C(16)	1.397(6)	C(41)	C(42)	1.347(9)
C(16)	C(17)	1.357(7)	C(42)	C(43)	1.357(8)
C(17)	C(18)	1.354(7)	C(43)	C(44)	1.381(7)
C(18)	C(19)	1.372(6)	C(45)	C(46)	1.389(5)
C(20)	C(21)	1.384(5)	C(45)	C(50)	1.375(5)
C(20)	C(25)	1.378(5)	C(46)	C(47)	1.376(6)
C(21)	C(22)	1.369(6)	C(47)	C(48)	1.370(7)
C(22)	C(23)	1.362(7)	C(48)	C(49)	1.363(7)
C(23)	C(24)	1.359(7)	C(49)	C(50)	1.377(5)
C(24)	C(25)	1.383(6)	C(51)	C(52)	1.382(5)
C(58)	C(59)	1.377(5)	C(51)	C(56)	1.376(5)
C(58)	C(63)	1.387(5)	C(52)	C(53)	1.378(5)

C(59)	C(60)	1.387(6)	C(53)	C(54)	1.362(6)
C(60)	C(61)	1.362(7)	C(54)	C(55)	1.359(6)
C(61)	C(62)	1.368(6)	C(55)	C(56)	1.380(5)
C(62)	C(63)	1.372(5)			

5

TABELA APÊNDICE 3- Ângulos de ligação para o ligante L1H.

Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
C(4)	N(1)	C(1)	109.7(3)	C(29)	N(3)	C(26)	106.9(3)
C(5)	N(1)	C(1)	113.2(3)	C(29)	N(3)	C(30)	110.9(3)
C(5)	N(1)	C(4)	112.2(3)	C(30)	N(3)	C(26)	115.6(3)
C(7)	N(2)	C(6)	128.1(3)	C(32)	N(4)	C(31)	127.3(3)
N(1)	C(1)	C(2)	105.5(3)	N(3)	C(26)	C(27)	105.3(3)
N(1)	C(1)	C(6)	109.9(3)	N(3)	C(26)	C(31)	110.8(3)
C(2)	C(1)	C(6)	114.4(3)	C(27)	C(26)	C(31)	114.0(3)
C(1)	C(2)	C(3)	104.8(3)	C(28)	C(27)	C(26)	104.2(3)
C(4)	C(3)	C(2)	104.4(4)	C(29)	C(28)	C(27)	102.8(3)
N(1)	C(4)	C(3)	105.7(3)	C(28)	C(29)	N(3)	105.3(3)
N(1)	C(5)	C(14)	114.9(3)	N(3)	C(30)	C(39)	111.5(3)
N(2)	C(6)	C(1)	105.3(3)	N(4)	C(31)	C(26)	105.0(2)
N(2)	C(6)	C(20)	109.8(3)	N(4)	C(31)	C(45)	109.1(3)
N(2)	C(6)	C(58)	110.7(3)	N(4)	C(31)	C(51)	109.6(2)
C(20)	C(6)	C(1)	108.8(3)	C(45)	C(31)	C(26)	109.7(3)
C(20)	C(6)	C(58)	108.4(3)	C(51)	C(31)	C(26)	113.8(3)
C(58)	C(6)	C(1)	113.9(3)	C(51)	C(31)	C(45)	109.5(2)
N(2)	C(7)	C(8)	123.0(3)	N(4)	C(32)	C(33)	123.8(3)
C(9)	C(8)	C(7)	120.2(3)	C(32)	C(33)	C(34)	120.6(3)
C(13)	C(8)	C(7)	119.6(3)	C(32)	C(33)	C(38)	119.5(3)
C(13)	C(8)	C(9)	120.2(3)	C(34)	C(33)	C(38)	119.9(3)
C(10)	C(9)	C(8)	120.4(4)	C(35)	C(34)	C(33)	120.6(3)
C(9)	C(10)	C(11)	119.4(4)	C(34)	C(35)	C(36)	119.9(3)
C(12)	C(11)	C(10)	122.1(4)	C(37)	C(36)	C(35)	121.7(3)
O(2)	C(12)	C(13)	118.8(3)	O(4)	C(37)	C(38)	119.3(3)
C(11)	C(12)	O(2)	121.2(4)	C(36)	C(37)	O(4)	119.9(3)
C(11)	C(12)	C(13)	120.1(4)	C(36)	C(37)	C(38)	120.7(3)
O(1)	C(13)	C(8)	122.6(3)	O(3)	C(38)	C(33)	122.1(3)
O(1)	C(13)	C(12)	119.7(3)	O(3)	C(38)	C(37)	120.6(3)
C(8)	C(13)	C(12)	117.7(3)	C(37)	C(38)	C(33)	117.3(3)
C(15)	C(14)	C(5)	120.1(4)	C(40)	C(39)	C(30)	121.1(4)
C(19)	C(14)	C(5)	121.3(4)	C(40)	C(39)	C(44)	117.5(4)
C(19)	C(14)	C(15)	118.5(4)	C(44)	C(39)	C(30)	121.4(4)

C(14)	C(15)	C(16)	120.4(4)	C(39)	C(40)	C(41)	121.5(5)
C(17)	C(16)	C(15)	119.2(4)	C(42)	C(41)	C(40)	120.1(6)
C(18)	C(17)	C(16)	120.9(5)	C(41)	C(42)	C(43)	120.1(5)
C(17)	C(18)	C(19)	120.2(5)	C(42)	C(43)	C(44)	120.1(6)
C(18)	C(19)	C(14)	120.8(4)	C(39)	C(44)	C(43)	120.6(5)
C(21)	C(20)	C(6)	118.9(3)	C(46)	C(45)	C(31)	118.3(3)
C(25)	C(20)	C(6)	123.7(3)	C(50)	C(45)	C(31)	123.6(3)
C(25)	C(20)	C(21)	117.4(4)	C(50)	C(45)	C(46)	118.1(3)
C(22)	C(21)	C(20)	121.7(4)	C(47)	C(46)	C(45)	120.8(4)
C(23)	C(22)	C(21)	120.1(4)	C(48)	C(47)	C(46)	120.3(4)
C(24)	C(23)	C(22)	119.5(4)	C(49)	C(48)	C(47)	119.2(4)
C(23)	C(24)	C(25)	120.9(5)	C(48)	C(49)	C(50)	121.2(5)
C(20)	C(25)	C(24)	120.5(4)	C(45)	C(50)	C(49)	120.4(4)
C(59)	C(58)	C(6)	124.1(3)	C(52)	C(51)	C(31)	124.3(3)
C(59)	C(58)	C(63)	117.9(3)	C(56)	C(51)	C(31)	118.4(3)
C(63)	C(58)	C(6)	117.9(3)	C(56)	C(51)	C(52)	117.3(3)
C(58)	C(59)	C(60)	120.6(4)	C(53)	C(52)	C(51)	121.2(4)
C(61)	C(60)	C(59)	120.0(4)	C(54)	C(53)	C(52)	120.7(4)
C(60)	C(61)	C(62)	120.4(4)	C(55)	C(54)	C(53)	118.8(4)
C(61)	C(62)	C(63)	119.4(4)	C(54)	C(55)	C(56)	121.1(4)
C(62)	C(63)	C(58)	121.5(4)	C(51)	C(56)	C(55)	120.9(4)

TABELA APÊNDICE 4- Dados do cristal e refinamento da estrutura do monocristal do complexo Cu1MNtra.

Código de Identificação	JH-PINO-Caio06_auto
Fórmula Empírica	C ₃₂ H ₃₁ CuN ₃ O ₅
Peso Molecular	601.166
Temperatura/K	293(2)
Sistema Cristalino	monoclinic
Grupo Espacial	P2 ₁
a/Å	9.5579(7)
b/Å	14.3928(11)
c/Å	10.692(2)
α/°	90
β/°	96.525(13)
γ/°	90
Volume/Å³	1461.3(4)
Z	2
ρ_{calc}/cm³	1.366
μ/mm⁻¹	0.792

F(000)	627.1
Tamanho do Cristal/mm³	0.332 × 0.31 × 0.183
Radiação	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2θ Faixa para coleta de dados/°	5.14 to 51.5
Faixas do Index	$-15 \leq h \leq 15, -23 \leq k \leq 22, -16 \leq l \leq 17$
Reflexões Coletadas	44748
Reflexões Independentes	5572 [$R_{\text{int}} = 0.1102, R_{\text{sigma}} = 0.0775$]
Dados/Restrições/Parâmetros	5572/1/335
Qualidade do ajuste on F²	1.045
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0616, wR_2 = 0.1601$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0729, wR_2 = 0.1819$
Maior Pico Diferencial/Buraco / e \AA^{-3}	0.41/-0.69
Parâmetro Flack	-0.021(8)

TABELA APÊNDICE 5- Comprimentos de ligação para o complexo
Cu1MNtra.

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å
Cu(1)	O(1)	1.894(4)	C(8)	C(13)	1.372(10)
Cu(1)	O(3)	1.981(4)	C(9)	C(10)	1.383(10)
Cu(1)	N(1)	2.017(4)	C(10)	C(11)	1.337(10)
Cu(1)	N(2)	1.933(4)	C(11)	C(12)	1.378(10)
O(1)	C(13)	1.304(7)	C(12)	C(13)	1.434(8)
O(2)	C(12)	1.367(8)	C(15)	C(16)	1.3900
O(2)	C(14)	1.404(9)	C(15)	C(20)	1.3900
O(3)	N(3)	1.283(6)	C(16)	C(17)	1.3900
O(4)	N(3)	1.224(7)	C(17)	C(18)	1.3900
O(5)	N(3)	1.224(7)	C(18)	C(19)	1.3900
N(1)	C(1)	1.484(6)	C(19)	C(20)	1.3900
N(1)	C(4)	1.496(6)	C(21)	C(26)	1.3900
N(1)	C(5)	1.509(6)	C(21)	C(22)	1.3900
N(2)	C(6)	1.502(6)	C(26)	C(25)	1.3900
N(2)	C(7)	1.256(7)	C(25)	C(24)	1.3900
C(1)	C(2)	1.517(7)	C(24)	C(23)	1.3900
C(1)	C(6)	1.565(7)	C(23)	C(22)	1.3900
C(2)	C(3)	1.525(8)	C(27)	C(28)	1.3900
C(3)	C(4)	1.500(8)	C(27)	C(32)	1.3900
C(5)	C(15)	1.492(5)	C(28)	C(29)	1.3900
C(6)	C(21)	1.537(5)	C(29)	C(30)	1.3900

C(6)	C(27)	1.531(5)	C(30)	C(31)	1.3900
C(7)	C(8)	1.424(8)	C(31)	C(32)	1.3900
C(8)	C(9)	1.417(8)			

TABELA APÊNDICE 6- Ângulos de ligação para o complexo Cu1MNtra.

Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
O(3)	Cu(1)	O(1)	91.71(17)	C(13)	C(8)	C(7)	122.7(5)
N(1)	Cu(1)	O(1)	163.00(16)	C(13)	C(8)	C(9)	121.3(5)
N(1)	Cu(1)	O(3)	91.17(16)	C(10)	C(9)	C(8)	120.0(6)
N(2)	Cu(1)	O(1)	93.93(17)	C(11)	C(10)	C(9)	119.3(7)
N(2)	Cu(1)	O(3)	171.90(16)	C(12)	C(11)	C(10)	122.4(7)
N(2)	Cu(1)	N(1)	85.12(16)	C(11)	C(12)	O(2)	125.7(6)
C(13)	O(1)	Cu(1)	125.7(4)	C(13)	C(12)	O(2)	114.0(6)
C(14)	O(2)	C(12)	117.2(7)	C(13)	C(12)	C(11)	120.3(7)
N(3)	O(3)	Cu(1)	110.4(3)	C(8)	C(13)	O(1)	125.8(5)
C(1)	N(1)	Cu(1)	107.9(3)	C(12)	C(13)	O(1)	117.4(6)
C(4)	N(1)	Cu(1)	117.8(3)	C(12)	C(13)	C(8)	116.7(5)
C(4)	N(1)	C(1)	104.3(4)	C(16)	C(15)	C(5)	120.3
C(5)	N(1)	Cu(1)	109.6(3)	C(20)	C(15)	C(5)	119.6
C(5)	N(1)	C(1)	110.9(4)	C(20)	C(15)	C(16)	120.0
C(5)	N(1)	C(4)	106.2(4)	C(17)	C(16)	C(15)	120.0
C(6)	N(2)	Cu(1)	112.6(3)	C(18)	C(17)	C(16)	120.0
C(7)	N(2)	Cu(1)	124.6(4)	C(19)	C(18)	C(17)	120.0
C(7)	N(2)	C(6)	122.8(5)	C(20)	C(19)	C(18)	120.0
O(4)	N(3)	O(3)	117.9(5)	C(19)	C(20)	C(15)	120.0
O(5)	N(3)	O(3)	118.0(5)	C(26)	C(21)	C(6)	118.2
O(5)	N(3)	O(4)	124.1(5)	C(22)	C(21)	C(6)	121.6
C(2)	C(1)	N(1)	104.7(4)	C(22)	C(21)	C(26)	120.0
C(6)	C(1)	N(1)	110.3(4)	C(25)	C(26)	C(21)	120.0
C(6)	C(1)	C(2)	117.6(4)	C(24)	C(25)	C(26)	120.0
C(3)	C(2)	C(1)	105.8(4)	C(23)	C(24)	C(25)	120.0
C(4)	C(3)	C(2)	106.0(4)	C(22)	C(23)	C(24)	120.0
C(3)	C(4)	N(1)	106.0(4)	C(23)	C(22)	C(21)	120.0
C(15)	C(5)	N(1)	114.8(4)	C(28)	C(27)	C(6)	119.4
C(1)	C(6)	N(2)	101.6(4)	C(32)	C(27)	C(6)	120.6
C(21)	C(6)	N(2)	111.5(4)	C(32)	C(27)	C(28)	120.0
C(21)	C(6)	C(1)	110.8(4)	C(29)	C(28)	C(27)	120.0
C(27)	C(6)	N(2)	109.2(3)	C(30)	C(29)	C(28)	120.0
C(27)	C(6)	C(1)	113.9(4)	C(31)	C(30)	C(29)	120.0
C(27)	C(6)	C(21)	109.7(3)	C(32)	C(31)	C(30)	120.0

C(8)	C(7)	N(2)	126.9(5)	C(31)	C(32)	C(27)	120.0
C(9)	C(8)	C(7)	116.0(5)				

TABELA APÊNDICE 7- Dados do cristal e refinamento da estrutura do monocristal do complexo Cu₂MNtra.

Código de Identificação	JH-PINO-Caio04
Fórmula Empírica	C ₃₁ H ₃₀ CuN ₄ O ₅
Peso Molecular	602.13
Temperatura/K	293(2)
Sistema Cristalino	orthorhombic
Grupo Espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	9.1808(7)
b/Å	11.8976(11)
c/Å	25.375(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å³	2771.7(4)
Z	4
ρ_{calc}/cm³	1.443
μ/mm¹	0.836
F(000)	1252.0
Tamanho do Cristal/mm³	0.254 × 0.2 × 0.191
Radiação	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ Faixa para coleta de dados/°	5.478 to 53.998
Faixas do Index	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 32
Reflexões Coletadas	14899
Reflexões Independentes	5930 [R _{int} = 0.0295, R _{sigma} = 0.0355]
Dados/Restrições/Parâmetros	5930/0/371
Qualidade do ajuste on F²	1.051
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0802
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0441, wR ₂ = 0.0869
Maior Pico Diferencial/Buraco / e Å⁻³	0.38/-0.41
Parâmetro Flack	-0.019(6)

TABELA APÊNDICE 8- Comprimentos de ligação para o complexo Cu₂MNtra.

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å
Cu(1)	O(1)	1.899(3)	C(6)	C(26)	1.551(5)
Cu(1)	O(3)	2.393(6)	C(7)	C(8)	1.427(5)
Cu(1)	N(1)	2.038(3)	C(8)	C(9)	1.404(5)
Cu(1)	N(2)	1.950(3)	C(8)	C(13)	1.410(5)
Cu(1)	N(3)	2.048(3)	C(9)	C(10)	1.342(6)
O(1)	C(13)	1.298(4)	C(10)	C(11)	1.384(7)
O(2)	C(12)	1.361(5)	C(11)	C(12)	1.375(6)
O(2)	C(14)	1.415(5)	C(12)	C(13)	1.425(5)
O(3)	N(4)	1.216(5)	C(15)	C(16)	1.376(5)
O(4)	N(4)	1.231(6)	C(16)	C(17)	1.364(7)
O(5)	N(4)	1.181(6)	C(17)	C(18)	1.361(8)
N(1)	C(1)	1.508(5)	C(18)	C(19)	1.373(7)
N(1)	C(4)	1.501(5)	C(20)	C(21)	1.389(5)
N(1)	C(5)	1.492(5)	C(20)	C(25)	1.390(5)
N(2)	C(6)	1.490(4)	C(21)	C(22)	1.383(6)
N(2)	C(7)	1.280(4)	C(22)	C(23)	1.367(8)
N(3)	C(15)	1.341(5)	C(23)	C(24)	1.387(8)
N(3)	C(19)	1.334(5)	C(24)	C(25)	1.374(7)
C(1)	C(2)	1.521(6)	C(26)	C(27)	1.388(5)
C(1)	C(6)	1.565(5)	C(26)	C(31)	1.399(6)
C(2)	C(3)	1.512(6)	C(27)	C(28)	1.388(6)
C(3)	C(4)	1.497(7)	C(28)	C(29)	1.359(7)
C(5)	C(15)	1.499(6)	C(29)	C(30)	1.374(7)
C(6)	C(20)	1.531(5)	C(30)	C(31)	1.372(6)

TABELA APÊNDICE 9- Ângulos de ligação para o complexo Cu1MNtra.

Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
O(1)	Cu(1)	O(3)	86.81(17)	C(20)	C(6)	C(26)	109.8(3)
O(1)	Cu(1)	N(1)	175.55(13)	C(26)	C(6)	C(1)	112.2(3)
O(1)	Cu(1)	N(2)	94.38(11)	N(2)	C(7)	C(8)	126.6(4)
O(1)	Cu(1)	N(3)	96.51(12)	C(9)	C(8)	C(7)	117.2(4)
N(1)	Cu(1)	O(3)	96.54(16)	C(9)	C(8)	C(13)	119.3(4)
N(1)	Cu(1)	N(3)	81.17(12)	C(13)	C(8)	C(7)	123.4(3)
N(2)	Cu(1)	O(3)	137.19(14)	C(10)	C(9)	C(8)	122.7(4)
N(2)	Cu(1)	N(1)	85.17(11)	C(9)	C(10)	C(11)	119.3(4)
N(2)	Cu(1)	N(3)	140.77(12)	C(12)	C(11)	C(10)	120.6(4)
N(3)	Cu(1)	O(3)	81.09(14)	O(2)	C(12)	C(11)	124.1(4)
C(13)	O(1)	Cu(1)	125.7(2)	O(2)	C(12)	C(13)	114.5(3)
C(12)	O(2)	C(14)	116.8(3)	C(11)	C(12)	C(13)	121.4(4)

N(4)	O(3)	Cu(1)	107.7(4)	O(1)	C(13)	C(8)	124.1(3)
C(1)	N(1)	Cu(1)	107.2(2)	O(1)	C(13)	C(12)	119.1(3)
C(4)	N(1)	Cu(1)	114.9(3)	C(8)	C(13)	C(12)	116.7(3)
C(4)	N(1)	C(1)	105.8(3)	N(3)	C(15)	C(5)	114.0(3)
C(5)	N(1)	Cu(1)	103.9(2)	N(3)	C(15)	C(16)	121.6(4)
C(5)	N(1)	C(1)	117.2(3)	C(16)	C(15)	C(5)	124.4(4)
C(5)	N(1)	C(4)	108.3(3)	C(17)	C(16)	C(15)	119.1(5)
C(6)	N(2)	Cu(1)	115.3(2)	C(18)	C(17)	C(16)	118.9(4)
C(7)	N(2)	Cu(1)	123.5(3)	C(17)	C(18)	C(19)	120.3(5)
C(7)	N(2)	C(6)	120.9(3)	N(3)	C(19)	C(18)	120.8(5)
C(15)	N(3)	Cu(1)	112.8(2)	C(21)	C(20)	C(6)	122.7(3)
C(19)	N(3)	Cu(1)	127.8(3)	C(21)	C(20)	C(25)	117.4(4)
C(19)	N(3)	C(15)	119.2(4)	C(25)	C(20)	C(6)	119.9(4)
O(3)	N(4)	O(4)	113.9(6)	C(22)	C(21)	C(20)	121.3(4)
O(5)	N(4)	O(3)	123.8(6)	C(23)	C(22)	C(21)	120.3(5)
O(5)	N(4)	O(4)	122.2(5)	C(22)	C(23)	C(24)	119.4(5)
N(1)	C(1)	C(2)	101.5(3)	C(25)	C(24)	C(23)	120.1(5)
N(1)	C(1)	C(6)	110.7(3)	C(24)	C(25)	C(20)	121.5(5)
C(2)	C(1)	C(6)	117.1(3)	C(27)	C(26)	C(6)	122.4(3)
C(3)	C(2)	C(1)	105.0(4)	C(27)	C(26)	C(31)	116.6(4)
C(4)	C(3)	C(2)	105.4(4)	C(31)	C(26)	C(6)	121.0(3)
C(3)	C(4)	N(1)	107.3(3)	C(26)	C(27)	C(28)	121.0(4)
N(1)	C(5)	C(15)	108.5(4)	C(29)	C(28)	C(27)	120.9(4)
N(2)	C(6)	C(1)	104.6(3)	C(28)	C(29)	C(30)	119.4(4)
N(2)	C(6)	C(20)	109.3(3)	C(31)	C(30)	C(29)	120.1(5)
N(2)	C(6)	C(26)	111.6(3)	C(30)	C(31)	C(26)	121.9(4)
C(20)	C(6)	C(1)	109.2(3)				

TABELA APÊNDICE 10- Dados do cristal e refinamento da estrutura do monocristal do complexo Cu₂HP.

Código de Identificação	20220630JH26
Fórmula Empírica	C₃₂H₃₅ClCuN₃O₈
Peso Molecular	688.62
Temperatura/K	100
Sistema Cristalino	triclinic
Grupo Espacial	P1
a/Å	8.64905(18)
b/Å	9.47201(13)
c/Å	10.6745(2)
α/°	98.7257(15)

$\beta/^\circ$	113.356(2)
$\gamma/^\circ$	90.4420(14)
Volume/ \AA^3	791.32(3)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.445
μ/mm^{-1}	2.219
F(000)	358.0
Tamanho do Cristal/ mm^3	$0.122 \times 0.082 \times 0.041$
Radiação	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Faixa para coleta de dados/ $^\circ$	9.156 to 140.142
Faixas do Index	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Reflexões Coletadas	16356
Reflexões Independentes	4547 [$R_{\text{int}} = 0.0637, R_{\text{sigma}} = 0.0623$]
Dados/Restrições/Parâmetros	4547/3/410
Qualidade do ajuste on F2	1.028
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1200$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.1215$
Maior Pico Diferencial/Buraco / e \AA^{-3}	0.78/-0.57
Parâmetro Flack	-0.03(2)

TABELA APÊNDICE 11- Comprimentos de ligação para o complexo Cu₂HP.

Átomo	Átomo	Comprimento/ \AA	Átomo	Átomo	Comprimento/ \AA
Cu1	O1	1.919(3)	C9	C10	1.375(7)
Cu1	O1S	2.396(3)	C10	C11	1.401(7)
Cu1	N1	1.946(4)	C11	C12	1.376(7)
Cu1	N2	2.031(4)	C12	C13	1.420(6)
Cu1	N3	2.015(4)	C14	C15	1.377(7)
O1	C13	1.312(6)	C15	C16	1.387(7)
O1S	C1S	1.425(6)	C16	C17	1.397(7)
O2	C12	1.362(6)	C17	C18	1.392(7)
N1	C6	1.485(5)	C19	C20	1.393(7)
N1	C7	1.283(6)	C19	C24	1.402(7)
N2	C1	1.519(6)	C20	C21	1.402(7)
N2	C4	1.521(6)	C21	C22	1.381(8)
N2	C5	1.492(6)	C22	C23	1.379(9)
N3	C14	1.350(6)	C23	C24	1.395(7)
N3	C18	1.326(6)	C25	C26	1.399(7)
C1	C2	1.527(6)	C25	C30	1.394(7)

C1	C6	1.560(7)	C26	C27	1.392(7)
C2	C3	1.524(7)	C27	C28	1.387(9)
C3	C4	1.527(6)	C28	C29	1.382(9)
C5	C14	1.513(6)	C29	C30	1.388(8)
C6	C19	1.550(6)	C11C	O1C	1.436(4)
C6	C25	1.551(6)	C11C	O2C	1.434(4)
C7	C8	1.437(6)	C11C	O3C	1.435(4)
C8	C9	1.419(7)	C11C	O4C	1.446(4)
C8	C13	1.415(7)	O2S	C2S	1.391(8)

TABELA APÊNDICE 12- Ângulos de ligação para o complexo Cu₂HP.

Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
O1	Cu1	O1S	81.65(13)	C13	C8	C9	120.5(4)
O1	Cu1	N1	94.92(16)	C10	C9	C8	120.8(4)
O1	Cu1	N2	176.62(16)	C9	C10	C11	119.4(5)
O1	Cu1	N3	96.62(15)	C12	C11	C10	120.5(4)
N1	Cu1	O1S	106.00(15)	O2	C12	C11	119.6(4)
N1	Cu1	N2	85.41(17)	O2	C12	C13	118.4(4)
N1	Cu1	N3	152.57(16)	C11	C12	C13	122.0(4)
N2	Cu1	O1S	101.50(14)	O1	C13	C8	126.4(4)
N3	Cu1	O1S	100.25(14)	O1	C13	C12	116.9(4)
N3	Cu1	N2	81.68(16)	C8	C13	C12	116.8(4)
C13	O1	Cu1	122.9(3)	N3	C14	C5	114.2(4)
C1S	O1S	Cu1	144.2(3)	N3	C14	C15	121.9(4)
C6	N1	Cu1	113.9(3)	C15	C14	C5	123.9(4)
C7	N1	Cu1	124.4(3)	C14	C15	C16	118.9(4)
C7	N1	C6	120.8(4)	C15	C16	C17	119.1(4)
C1	N2	Cu1	109.0(3)	C18	C17	C16	118.6(4)
C1	N2	C4	107.4(3)	N3	C18	C17	121.8(4)
C4	N2	Cu1	114.0(3)	C20	C19	C6	121.8(4)
C5	N2	Cu1	101.8(3)	C20	C19	C24	118.3(5)
C5	N2	C1	115.9(3)	C24	C19	C6	119.8(4)
C5	N2	C4	108.9(4)	C19	C20	C21	120.6(4)
C14	N3	Cu1	111.5(3)	C22	C21	C20	120.1(5)
C18	N3	Cu1	128.6(3)	C23	C22	C21	120.1(5)
C18	N3	C14	119.8(4)	C22	C23	C24	120.1(5)
N2	C1	C2	101.5(4)	C23	C24	C19	120.8(5)
N2	C1	C6	110.5(3)	C26	C25	C6	119.8(4)
C2	C1	C6	117.0(4)	C30	C25	C6	122.6(4)
C3	C2	C1	102.7(4)	C30	C25	C26	117.5(5)

C2	C3	C4	102.9(4)	C27	C26	C25	120.9(5)
N2	C4	C3	105.4(4)	C28	C27	C26	120.5(5)
N2	C5	C14	106.6(3)	C29	C28	C27	119.2(5)
N1	C6	C1	105.9(3)	C28	C29	C30	120.3(5)
N1	C6	C19	108.2(3)	C29	C30	C25	121.5(5)
N1	C6	C25	111.0(4)	O1C	Cl1C	O4C	108.6(3)
C19	C6	C1	109.3(4)	O2C	Cl1C	O1C	108.9(3)
C19	C6	C25	110.1(4)	O2C	Cl1C	O3C	111.1(3)
C25	C6	C1	112.2(4)	O2C	Cl1C	O4C	109.4(3)
N1	C7	C8	125.4(4)	O3C	Cl1C	O1C	109.9(3)
C9	C8	C7	116.6(4)	O3C	Cl1C	O4C	109.0(3)
C13	C8	C7	122.8(4)				

TABELA APÊNDICE 13- Dados do cristal e refinamento da estrutura do monocristal do complexo Cu₂HCl.

Código de Identificação	20220906JH94
Fórmula Empírica	C ₃₀ H ₂₈ ClCuN ₃ O ₂
Peso Molecular	561.574
Temperatura/K	99.99(10)
Sistema Cristalino	orthorhombic
Grupo Espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	8.9577(2)
b/Å	15.8328(4)
c/Å	20.6689(5)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å³	2931.38(12)
Z	4
ρ_{calc}/cm³	1.272
μ/mm¹	2.122
F(000)	1160.8
Tamanho do Cristal/mm³	0.215 × 0.065 × 0.024
Radiação	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ Faixa para coleta de dados/°	7.04 to 159.26
Faixas do Index	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 14
Reflexões Coletadas	14679
Reflexões Independentes	5748 [R _{int} = 0.0385, R _{sigma} = 0.0390]
Dados/Restrições/Parâmetros	5748/0/386

Qualidade do ajuste on F2	1.012
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0391$, $wR_2 = 0.0960$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0487$, $wR_2 = 0.1012$
Maior Pico Diferencial/Buraco / e \AA^{-3}	0.46/-0.24
Parâmetro Flack	0.004(12)

TABELA APÊNDICE 14- Comprimentos de ligação para o complexo Cu_2HCl .

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å
Cu(1)	Cl(1)	2.504(2)	C(8)	C(9)	1.428(5)
Cu(1)	O(1)	1.917(2)	C(8)	C(13)	1.396(4)
Cu(1)	N(1)	2.044(3)	C(9)	C(10)	1.354(6)
Cu(1)	N(2)	1.974(3)	C(10)	C(11)	1.385(6)
Cu(1)	N(3)	2.020(3)	C(11)	C(12)	1.376(5)
O(1)	C(13)	1.306(4)	C(12)	C(13)	1.430(4)
O(2)	C(12)	1.362(4)	C(14)	C(15)	1.380(5)
N(1)	C(1)	1.504(4)	C(15)	C(16)	1.408(7)
N(1)	C(4)	1.510(4)	C(16)	C(17)	1.379(8)
N(1)	C(5)	1.490(4)	C(17)	C(18)	1.374(6)
N(2)	C(6)	1.479(4)	C(19)	C(20)	1.394(5)
N(2)	C(7)	1.297(4)	C(19)	C(24)	1.404(4)
N(3)	C(14)	1.334(5)	C(20)	C(21)	1.394(5)
N(3)	C(18)	1.330(5)	C(21)	C(22)	1.368(6)
C(1)	C(2)	1.521(4)	C(22)	C(23)	1.394(6)
C(1)	C(6)	1.553(4)	C(23)	C(24)	1.371(5)
C(2)	C(3)	1.513(4)	C(25)	C(26)	1.394(5)
C(3)	C(4)	1.524(4)	C(25)	C(30)	1.389(4)
C(5)	C(14)	1.510(5)	C(26)	C(27)	1.399(5)
C(6)	C(19)	1.551(4)	C(27)	C(28)	1.383(5)
C(6)	C(26)	1.558(4)	C(28)	C(29)	1.387(5)
C(7)	C(8)	1.427(5)	C(29)	C(30)	1.381(5)

TABELA APÊNDICE 15- Ângulos de ligação para o complexo Cu_2HCl .

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O(1)	Cu(1)	Cl(1)	89.74(9)	C(8)	C(7)	N(2)	125.6(3)
N(1)	Cu(1)	Cl(1)	101.45(9)	C(9)	C(8)	C(7)	117.2(3)
N(1)	Cu(1)	O(1)	168.52(11)	C(13)	C(8)	C(7)	123.4(3)

N(2)	Cu(1)	Cl(1)	108.83(10)	C(13)	C(8)	C(9)	119.1(3)
N(2)	Cu(1)	O(1)	93.71(10)	C(10)	C(9)	C(8)	121.3(4)
N(2)	Cu(1)	N(1)	85.16(11)	C(11)	C(10)	C(9)	120.3(3)
N(3)	Cu(1)	Cl(1)	106.23(12)	C(12)	C(11)	C(10)	120.3(3)
N(3)	Cu(1)	O(1)	94.00(11)	C(11)	C(12)	O(2)	120.6(3)
N(3)	Cu(1)	N(1)	80.52(12)	C(13)	C(12)	O(2)	118.4(3)
N(3)	Cu(1)	N(2)	144.08(13)	C(13)	C(12)	C(11)	121.0(3)
C(13)	O(1)	Cu(1)	125.0(2)	C(8)	C(13)	O(1)	126.1(3)
C(1)	N(1)	Cu(1)	106.65(17)	C(12)	C(13)	O(1)	115.8(3)
C(4)	N(1)	Cu(1)	113.06(19)	C(12)	C(13)	C(8)	118.0(3)
C(4)	N(1)	C(1)	106.9(2)	C(5)	C(14)	N(3)	114.2(3)
C(5)	N(1)	Cu(1)	103.1(2)	C(15)	C(14)	N(3)	123.0(4)
C(5)	N(1)	C(1)	117.7(3)	C(15)	C(14)	C(5)	122.8(4)
C(5)	N(1)	C(4)	109.6(2)	C(16)	C(15)	C(14)	116.4(5)
C(6)	N(2)	Cu(1)	114.80(18)	C(17)	C(16)	C(15)	120.4(4)
C(7)	N(2)	Cu(1)	124.1(2)	C(18)	C(17)	C(16)	118.5(5)
C(7)	N(2)	C(6)	120.0(2)	C(17)	C(18)	N(3)	121.8(5)
C(14)	N(3)	Cu(1)	113.2(2)	C(20)	C(19)	C(6)	123.2(3)
C(18)	N(3)	Cu(1)	126.9(3)	C(24)	C(19)	C(6)	120.8(3)
C(18)	N(3)	C(14)	119.9(3)	C(24)	C(19)	C(20)	116.0(3)
C(2)	C(1)	N(1)	100.6(2)	C(21)	C(20)	C(19)	121.7(3)
C(6)	C(1)	N(1)	111.9(2)	C(22)	C(21)	C(20)	120.7(4)
C(6)	C(1)	C(2)	115.1(2)	C(23)	C(22)	C(21)	119.0(3)
C(3)	C(2)	C(1)	105.3(2)	C(24)	C(23)	C(22)	120.1(3)
C(4)	C(3)	C(2)	104.2(3)	C(23)	C(24)	C(19)	122.5(3)
C(3)	C(4)	N(1)	106.2(2)	C(30)	C(25)	C(26)	121.5(3)
C(14)	C(5)	N(1)	107.8(3)	C(25)	C(26)	C(6)	121.8(3)
C(1)	C(6)	N(2)	105.3(2)	C(27)	C(26)	C(6)	121.5(3)
C(19)	C(6)	N(2)	112.9(2)	C(27)	C(26)	C(25)	116.8(3)
C(19)	C(6)	C(1)	109.8(2)	C(28)	C(27)	C(26)	122.1(4)
C(26)	C(6)	N(2)	108.0(2)	C(29)	C(28)	C(27)	119.8(4)
C(26)	C(6)	C(1)	109.8(2)	C(30)	C(29)	C(28)	119.5(3)
C(26)	C(6)	C(19)	110.9(2)	C(29)	C(30)	C(25)	120.3(3)