

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

**Complexos contendo bases de Schiff simétricas e não-simétricas: I – Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis; II – Complexos de Zinco(II) com aminotroponimatos para polimerizações**

**Daniel Haguihara Bucalon\***

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

**Orientador: Edward Ralph Dockal**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2018**

# Folha de Aprovação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Daniel Haguihara Bucalon, realizada em 30/11/2018:

  
Prof. Dr. Edward Ralph Dockal  
UFSCar

  
Profa. Dña. Regina Célia Galvão Frem  
UNESP

  
Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro  
IQSC/USP

  
Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques  
UFSCar

  
Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda  
UFSCar

Dedico este trabalho à Mariana e aos meus pais, Adelcio e Helena, pelo apoio e amor.

“Só sei que nada sei.”

Sócrates

## Agradecimentos

Um primeiro agradecimento a Deus, por tudo que tenho vivenciado;  
Agradeço aos meus pais, por todo o amor concedido, pela amizade e pelo apoio incondicional, possibilitando a busca de meus desejos;

À Mariana, por me ajudar a descobrir novos sentimentos e pelo amor. — A vida é mais feliz com você ao meu lado, muito obrigado;

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal, pela orientação com muitos fundamentos, pela amizade, pelo respeito mútuo, pelas críticas e pelos eventuais elogios. — O senhor é um grande exemplo;

Ao Prof. Dr. Bernhard Rieger, pela coorientação e pela oportunidade fantástica que me ofereceu durante meu período de doutorado sanduíche e aos integrantes do seu grupo de pesquisa, pela recepção amigável, pelos grandes ensinamentos e por todas as gentilezas;

À minha família, pelo acompanhamento na trajetória da minha vida;

Aos verdadeiros amigos que sempre me apoiaram;

Aos integrantes do LSICC e CCQM, pelo convívio no laboratório;

Ao Prof. Dr. Victor Deflon, pela colaboração para a determinação estrutural por difração de raios X e ao Prof. Dr. Tiago Venâncio, pela colaboração para as medidas de RMN no estado sólido;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela oportunidade de formação pessoal e profissional;

Aos órgãos de fomento, FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro à pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoios do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – N°. 142085/2014-6 e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Brasil – N°. 88881.131708/2016-01;

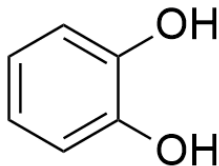
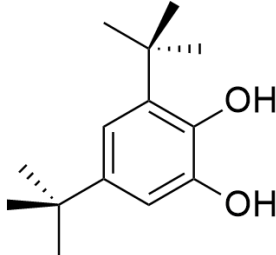
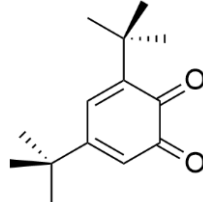
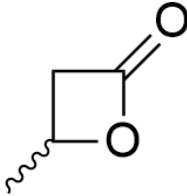
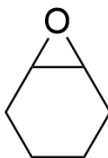
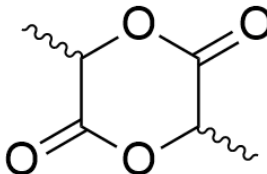
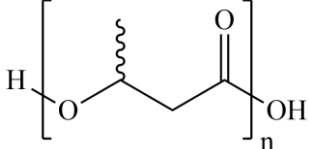
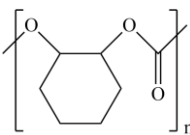
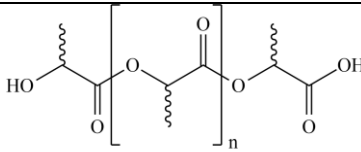
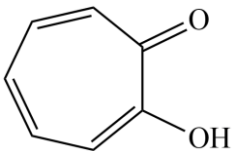
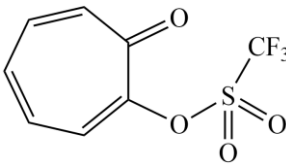
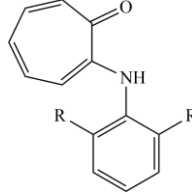
A todos que contribuíram para a realização desta tese de doutorado.

## Lista de abreviaturas

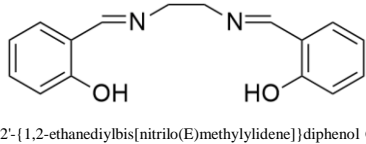
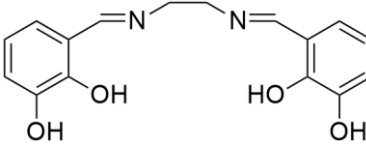
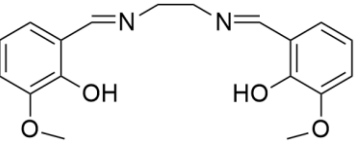
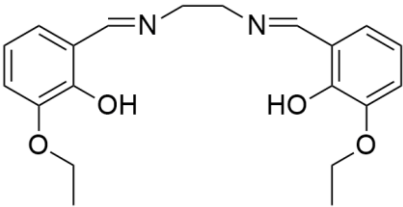
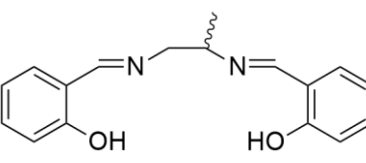
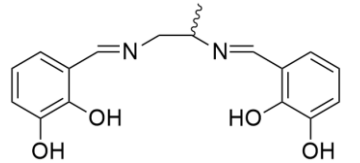
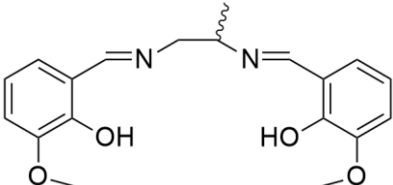
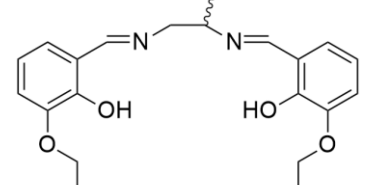
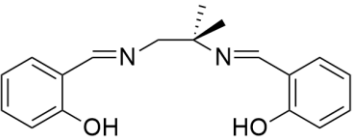
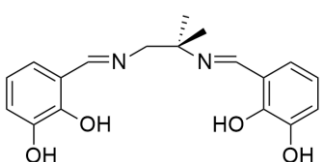
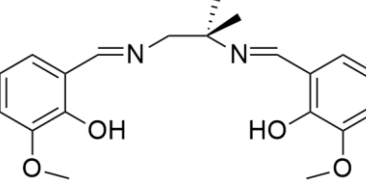
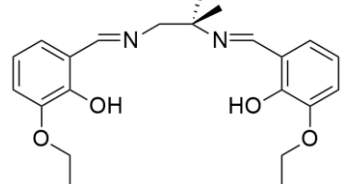
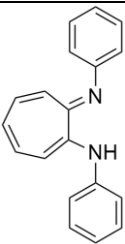
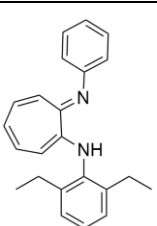
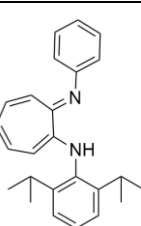
$^1\text{H RMN}$	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1
$^{13}\text{C RMN}$	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio deuterado
$\text{COx}$	Catecol Oxidase
$D$	Dublete
$\text{DMSO-d}_6$	Dimetilsulfóxido deuterado
$\text{IV}$	Infravermelho
$k_{\text{cat}}$	Constante catalítica
$K_M$	Constante de Michaelis
$M$	Multiplete
$M. M.$	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$P.F.$	Medidas de Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
$Q$	Quartete
$R_f$	Fator de retenção
$\text{ROP}$	Polimerização por abertura de anel
$S$ ou $(s)$	Singlete
$T$	Triplete
$\text{TMS}$	Tetrametilsilano
$\text{TLC}$	Cromatografia de camada delgada
$\text{UV-vis}$	Ultravioleta-visível
$v_0$	Velocidade inicial
$v_{\text{máx}}$	Velocidade máxima
$\Delta$	Deslocamento químico
$\epsilon$	Absortividade molar ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$\epsilon_{\text{cat}}$	Eficiência catalítica ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\nu$	Frequência das vibrações no IV ( $\text{cm}^{-1}$ )

## Fórmulas Estruturais

### Substratos e Produtos das reações catalíticas; Precursores das sínteses

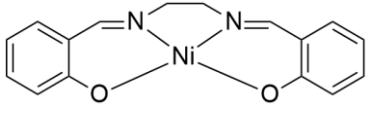
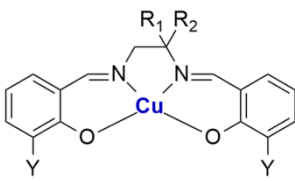
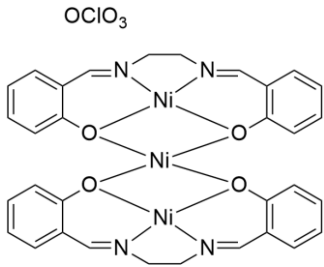
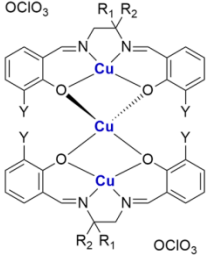
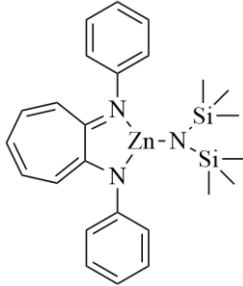
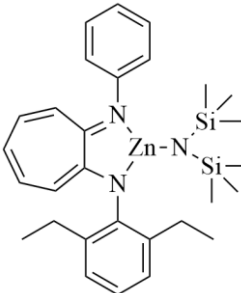
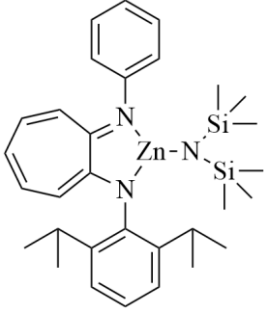
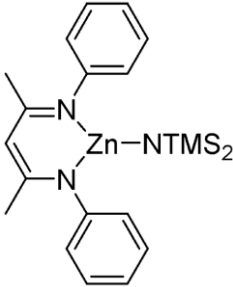
Fórmula Estrutural do Composto (código)	Fórmula Estrutural do Composto (código)	Fórmula Estrutural do Composto (código)
 <p><b>catecol</b></p>	 <p><b>3,5-di-<i>tert</i>-butil-catecol (3,5-DTBC)</b></p>	 <p><b>3,5-di-<i>tert</i>-butil-o-benzoquinona (3,5-DTBQ)</b></p>
 <p><b><math>\beta</math>-<i>rac</i>-butirolactona (BBL)</b></p>	 <p><b>óxido de ciclohexeno (CHO)</b></p>	 <p><b><i>rac</i>-lactida (<i>rac</i>-LA)</b></p>
 <p><b>poli(hidroxibutirato) (PHB)</b></p>	 <p><b>poli(carbonato de ciclohexeno) (PCCH)</b></p>	 <p><b>poli(ácido láctico) (PLA)</b></p>
 <p><b>(Tropolona)</b></p>	 <p><b>(2-Triflatotropolona)</b></p>	 <p>R = -H (1a) R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (2a) R = -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3a)</p> <p><b>2-aminotroponas (1a-3a)</b></p>

## Ligantes

Fórmula Estrutural do Composto (código)	Fórmula Estrutural do Composto (código)	Fórmula Estrutural do Composto (código)
 <p>2,2'-(1,2-ethanediybis[nitrilo(E)methylidene])diphenol OU N,N'-bis(salicilideno)etilenediamina</p> <p style="text-align: center;"><b>(Hsalen)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OHsalen)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OMesalen)</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>(3OEt salen)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(Hsalpn)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OHsalpn)</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>(3OMesalpn)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OEt salpn)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(Hsaldmen)</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>(3OHsaldmen)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OMesaldmen)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(3OEt saldmen)</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>(ATI1-1b)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(ATI1-2b)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(ATI1-3b)</b></p>



## Complexos Mono- e Trinucleares

Fórmula Estrutural do Composto (código)	Fórmula Estrutural do Composto (código)																								
 <p><b>([Ni(Hsalen)])</b></p>	 <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="border-bottom: 1px solid black;"><math>R_1</math></th> <th style="border-bottom: 1px solid black;"><math>R_2</math></th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Abreviatura</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H</td> <td>H</td> <td>salen</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>salpn</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>saldmen</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;"><math>Y</math></td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">H</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">OH</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Abreviatura</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">H</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">3OH</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>3OMe</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>3OEt</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Complexos do tipo ([Cu(YsalR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>n)])</b></p>	$R_1$	$R_2$	Abreviatura	H	H	salen	H	CH <sub>3</sub>	salpn	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	saldmen	$Y$	H	OH	Abreviatura	H	3OH			3OMe			3OEt
$R_1$	$R_2$	Abreviatura																							
H	H	salen																							
H	CH <sub>3</sub>	salpn																							
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	saldmen																							
$Y$	H	OH																							
Abreviatura	H	3OH																							
		3OMe																							
		3OEt																							
 <p><b>([Ni{Ni(Hsalen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>])</b></p>	 <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="border-bottom: 1px solid black;"><math>R_1</math></th> <th style="border-bottom: 1px solid black;"><math>R_2</math></th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Abreviatura</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H</td> <td>H</td> <td>salen</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>salpn</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>saldmen</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;"><math>Y</math></td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">H</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">OH</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Abreviatura</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">H</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">3OH</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>3OMe</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>3OEt</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Complexos do tipo ([Cu{Cu(YsalR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>n)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>])</b></p>	$R_1$	$R_2$	Abreviatura	H	H	salen	H	CH <sub>3</sub>	salpn	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	saldmen	$Y$	H	OH	Abreviatura	H	3OH			3OMe			3OEt
$R_1$	$R_2$	Abreviatura																							
H	H	salen																							
H	CH <sub>3</sub>	salpn																							
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	saldmen																							
$Y$	H	OH																							
Abreviatura	H	3OH																							
		3OMe																							
		3OEt																							
 <p><b>(ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> I)</b></p>	 <p><b>(ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> II)</b></p>																								
 <p><b>(ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> III)</b></p>	 <p><b>(BDI-Zn-NTMS<sub>2</sub> IV)</b></p>																								

## Lista de tabelas

TABELA 4.1 - Dados gerais das bases de Schiff do tipo salen.....	37
TABELA 4.2 - Dados gerais dos complexos mononucleares de Ni(II) e de Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen. ....	39
TABELA 4.3 - Dados gerais dos complexos trinucleares de Ni(II) e de Cu(II).	41
TABELA 4.4 - Dados dos teste de solubilidade das bases de Schiff do tipo salen. ....	42
TABELA 4.5 - Dados dos teste de solubilidade dos complexos mononucleares. ....	42
TABELA 4.6 - Dados dos teste de dissociação dos complexos trinucleares. ....	43
TABELA 4.7 - Atribuições das bandas características dos compostos bases de Schiff às frequências de vibração.....	44
TABELA 4.8 - Atribuições das bandas características dos compostos mononucleares às frequências de vibração. ....	46
TABELA 4.9 - Atribuições das bandas características dos compostos trinucleares às frequências de vibração.....	50
TABELA 4.10 - Atribuições das bandas características dos compostos às suas respectivas transições eletrônicas. Solvente: acetonitrila .....	55
TABELA 4.11 - Atribuições das bandas (na região entre 500 e 950nm) características dos compostos às suas respectivas transições eletrônicas. Solvente: CHCl <sub>3</sub> (com desconvolução).....	56
TABELA 4.12 - Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(Hsaldmen)]......	59
TABELA 4.13 - Principais distâncias (Å) interatômicas e seus respectivos desvios, do [Cu(Hsaldmen)] e de complexos semelhantes já reportados .....	61

TABELA 4.14 - Dados obtidos nas medidas de condutividade. ....	63
TABELA 4.15 - Comparativos dos parâmetros cinéticos dos compostos. Solvente: MeOH.....	68
TABELA 4.16 - Dados gerais da caracterização dos compostos .....	70
TABELA 4.17 - Resultados das diferentes condições testados para a ROP da BBL. ....	76
TABELA 4.18 - Resultados das diferentes condições testados para a ROP do <i>rac</i> -LA. ....	78

## Lista de figuras

FIGURA 1.1 - Mecanismo da reação para obtenção das bases de Schiff.....	2
FIGURA 1.2 - Representação da reação de epoxidação assimétrica de Jacobsen. .....	3
FIGURA 1.3 - Número de publicações por ano de publicação relacionados ao tópico Schiff unsymmetric. ....	4
FIGURA 1.4 - Estruturas e rotas sintéticas dos complexos de Al(III) com bases de Schiff do tipo salphen e a tabela com os resultados de catálise das ROPs. ....	5
FIGURA 1.5 - Representação da estrutura cristalina da forma oxidada do sítio ativo da catecol oxidase.....	7
FIGURA 1.6 - Mecanismos propostos para possíveis caminhos reacionais no ciclo catalítico da catecol oxidase. ....	8
FIGURA 1.7 - Ilustração da reação para a formação da base de Schiff (salen).	10
FIGURA 1.8 - Fórmula estrutural dos complexos mononucleares com as possíveis substituições, onde $M = Ni(II)$ ou $Cu(II)$ ; $R_1$ e $R_2$ podem ser igual a H e/ou $CH_3$ e $Y = H$ ou $OH$ ou $OMe$ ou ainda $OEt$ . ....	11
FIGURA 1.9 - Estrutura do complexo dinuclear com ligante do tipo salen estudado por BANU para oxidação catalítica do 3,5-DTBC.....	12
FIGURA 1.10 - Formulas estruturais de complexos, com bases de Schiff, eficientes e seletivos na ROP da <i>rac</i> -LA. ....	16
Figura 1.11 - Mecanismo proposto utilizando complexos $BDI-Zn-NTMS_2$ para polimerização da BBL em PHB por ROP.....	18
FIGURA 1.12 - Ilustração das estruturas $BDI-Zn-NTMS_2$ IV e $ATI-Zn-NTMS_2$ I,II e III estudadas e do indicativo do aumento da atividade catalítica na ROP de	

lactonas, conforme alterava de um anel quelato de 6 membros para 5 membros. .....	19
FIGURA 3.1 - Fluxograma do procedimento sintético das bases de Schiff do tipo salen.....	24
FIGURA 3.2 - Rota sintética da tropolona utilizada.....	31
FIGURA 3.3 - Esquema da rota sintética dos complexos (I-III).....	33
FIGURA 3.4 - Fluxograma do procedimento para as medidas de IV <i>in situ</i> . ....	35
FIGURA 4.1 - Ilustração do esquema reacional para a obtenção das bases de Schiff do tipo salen.....	36
FIGURA 4.2 - Ilustração do esquema reacional para a obtenção dos complexos mononucleares com bases de Schiff do tipo salen.....	38
FIGURA 4.3 - Ilustração dos esquemas reacionais testados para a obtenção dos complexos trinucleares com bases de Schiff do tipo salen. O procedimento realizado com sucesso foi o que parte de complexos mononucleares e percloratos dos íons metálicos escolhidos.....	40
FIGURA 4.4 - Espectro vibracional (Transmitância (%)) por Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no IV do Hsalen.....	45
FIGURA 4.5 - Espectros vibracionais no IV do Hsalen (amarelo), [Ni(Hsalen)] (vermelho) e [Cu(Hsalen)] (azul), destacando a banda do estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{ass})$ como uma das bandas afetadas na formação dos complexos.....	47
FIGURA 4.6 - Espectros vibracionais no IV do [Cu(Hsaldmen)] (azul), [Cu(3OMesaldmen)] (cinza) e [Cu(3OEtsaldmen)] (vermelho), destacando a banda do estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{ass})$ e $\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$ , para verificar o efeito do substituinte....	49
FIGURA 4.7 - Espectros vibracionais no IV do Hsalen, [Cu(Hsalen)] e [Cu{Cu(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], destacando a banda do estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{ass})$ como uma das bandas afetadas na formação dos complexos e a presença da $\nu_{\text{Cl}-\text{O}}$ . ....	53

- FIGURA 4.8 - Espectros eletrônico no UV-vis, em acetonitrila, para comparação entre o ligante livre (salen), o complexo mononuclear Cu e complexos trinucleares..... 54
- FIGURA 4.9 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ilustrativo do ligante salen em DMSO- $d_6$ . ..... 57
- FIGURA 4.10 - Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN do complexo  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (verde) e do  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  (vermelho) no estado sólido. .... 58
- FIGURA 4.11 - Estrutura dos complexo monometálico  $[\text{Cu}(\text{Hsaldmen})]$  determinado por difração de raios X. .... 60
- FIGURA 4. 12 - Representação do complexo  $[\text{Cu}(3\text{OMesalen})]$  com substituinte metoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa. .... 61
- FIGURA 4.13 - Representação do complexo  $[\text{Cu}(3\text{OEtsalen})]$  com substituinte etoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa. .... 62
- FIGURA 4. 14 - Gráfico ilustrativo da variação da absorbância com o tempo, quando o catalisador é ativo. .... 64
- FIGURA 4.15 - Comportamento da cinético da reação, utilizando o  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(3\text{OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ . .... 64
- FIGURA 4. 16 - Espectros sequenciais na região de 400 nm, no teste de oxidação catalítica do 3,5-DTBC, utilizando  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(3\text{OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  como catalisador em MeOH a  $25^\circ\text{C}$ . .... 65
- FIGURA 4.17 - Representação do efeito indutivo pronunciado em um lado específico da molécula  $[\text{Cu}(3\text{OEtsaldmen})]$ . .... 66
- FIGURA 4. 18 - Representação de como as interações por ligação de hidrogênio são feitas de maneira não-simétrica no complexo  $[\text{Cu}(3\text{Osaldmen})]$ . .... 66
- FIGURA 4.19 - Fórmula estrutural do catalisador investigado por Neves e coautores. .... 67
- FIGURA 4.20 - Esquema da síntese dos ligantes tipo aminotroponiminas. .... 69

FIGURA 4.21 - Esquema da rota sintética dos complexos (I-III) .....	73
FIGURA 4. 22 - Representação das estruturas cristalográficas dos complexos I e IV.....	74
FIGURA 4.23 - Polimerização do BBL com os catalisadores I–IV sob mesmas condições monitorada por espectroscopia IV <i>in situ</i> ( $\nu_{C=O}$ , PHB = $1750\text{cm}^{-1}$ ). .....	76
FIGURA AP. 1 - Espectro vibracional (Transmitância (%)) por Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .....	90
FIGURA AP. 2 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . .....	91
FIGURA AP. 3 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . .....	91
FIGURA AP. 4 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . ....	91
FIGURA AP. 5 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . .....	92
FIGURA AP. 6 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OHsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . .....	92
FIGURA AP. 7 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .....	93
FIGURA AP. 8 - Espectro vibracional no IV do $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ . ....	93
FIGURA AP. 9 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, dos complexos trinucleares tipo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3Ysalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ , na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . ....	94

FIGURA AP. 10 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, dos complexos trinucleares tipo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3Ysaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ , na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .....	94
FIGURA AP. 11 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, do complexo trinuclear $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ e do complexo $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$ , nas concentrações $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .....	95
FIGURA AP. 12 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	95
FIGURA AP. 13 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	96
FIGURA AP. 14 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	96
FIGURA AP. 15 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	97
FIGURA AP. 16 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	97
FIGURA AP. 17 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	98
FIGURA AP. 18 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente: $\text{CHCl}_3$ .....	98
FIGURA AP. 19 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do salen em $\text{DMSO-d}_6$ .....	99



FIGURA AP. 20 Espectro de RMN $^1\text{H}$ do salen em $\text{CDCl}_3$ .....	99
FIGURA AP. 21 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do salpn em $\text{DMSO-d}_6$ .....	100
FIGURA AP. 22 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do saldmen em $\text{DMSO-d}_6$ , ampliando a região entre 6,5 e 9,0 ppm, para evidenciar a não equivalência magnética.....	100
FIGURA AP. 23 – Espectros de RMN $^1\text{H}$ dos 3Ysalen sobrepostos. Solvente: $\text{DMSO-d}_6$ .....	101
FIGURA AP. 24 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3OHsalpn. Solvente: $\text{CDCl}_3$ .....	101
FIGURA AP. 25 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3OMesalpn. Solvente: $\text{DMSO-d}_6$ . .....	102
FIGURA AP. 26- Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3OEtsalpn. Solvente: $\text{DMSO-d}_6$ ..	102
FIGURA AP. 27 - Espectros de RMN $^1\text{H}$ dos 3Ysaldmen sobrepostos. Solvente: $\text{DMSO-d}_6$ .....	103
FIGURA AP. 28 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$ em $\text{DMSO-d}_6$ .....	103
FIGURA AP. 29 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ em $\text{DMSO-d}_6$ .....	104
FIGURA AP. 30 - Possíveis estruturas especuladas do $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ com $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ .....	104
FIGURA AP. 31 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, $V_0$ em função da $[\text{S}]$ , utilizando o $[\text{Cu}(\text{Hsalen})]$ em metanol. ....	105
FIGURA AP. 32 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, $V_0$ em função da $[\text{S}]$ , utilizando o $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ em metanol. ....	105
FIGURA AP. 33 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, $V_0$ em função da $[\text{S}]$ , utilizando o $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ em metanol. ....	106

FIGURA AP. 34 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC, $V_0$ em função da $[S]$ , utilizando o $[Ni\{Ni(salen)\}_2(ClO_4)_2]$ em metanol. ....	106
FIGURA AP. 35 - Esquema da síntese dos ligantes tipo aminotroponiminas simétricas, que foram ineficientes. ....	107
FIGURA AP. 36 - Dados do CG-MS do ligante ATIH-1. ....	107
FIGURA AP. 37 - Dados do CG-MS do ligante livre ATIH-2. ....	108
FIGURA AP. 38 - Dados do CG-MS do ligante livre ATIH-3. ....	108
FIGURA AP. 39 - Estrutura cristalográfica do complexo I. ....	109
FIGURA AP. 40 - Estrutura cristalográfica do complexo II. ....	109
FIGURA AP. 41 - Estrutura cristalográfica do complexo III. ....	110
FIGURA AP. 42 - Estrutura cristalográfica do complexo IV. ....	110
FIGURA AP. 43 - Espectro de RMN $^1H$ do complexo <b>III</b> em $C_6D_6$ (acima) e complexo <b>III</b> 10 minutos após adição de 1.0 equiv. <i>i</i> PrOH (abaixo). ....	111
FIGURA AP. 44 - Testes catalíticos para as copolimerizações de $CO_2$ e epóxidos (óxido de limoneno e óxido de ciclohexeno). ....	112
FIGURA AP. 45 - Polimerização do BBL com catalisador <b>III</b> a $60\text{ }^\circ C$ com e sem a presença de 1.0 eq. <i>i</i> PrOH, monitorado por espectroscopia IV <i>in situ</i> ( $\nu_{C=O}$ , PHB = $1750\text{ cm}^{-1}$ ). ....	112
FIGURA AP. 46 - Polymerization of BBL with catalysts I-IV under the same conditions monitored by in situ IR spectroscopy ( $\nu_{C=O}$ , PHB = $1750\text{ cm}^{-1}$ ). ....	113
FIGURA AP. 47 - Determinação de microestrutura por $^{13}C$ -NMR do PHB produzido com catalisadores <b>I-IV</b> . ....	114
FIGURA AP. 48 - Microestrutura determinada por $^1H$ -NMR homoacoplado do <i>rac</i> -LA produzido com catalisadores <b>II-IV</b> . ....	115

FIGURA AP. 49 - Polimerização do <i>rac</i> -LA com <b>III</b> . Conversão do PLA [%] vs. tempo [h] (esquerda) até 95%. Peso molecular do PLA■ ( $M_{n,exp}$ vs. poliestireno padrão em THF) e índice de polidispersão ▼ como uma função da conversão (direita).....	116
FIGURA AP. 50 - RMN $^1H$ NMR do complexo <b>I</b> em tolueno- $d_8$ depois de 15 min (acima) e 12 h (abaixo). .....	117
FIGURA AP. 51 - RMN $^1H$ NMR do complexo <b>I</b> em diclorometano- $d_2$ depois de 15 min (acima) e 12 h (abaixo). .....	118
FIGURA AP. 52 RMN $^1H$ DOSY do complex <b>III</b> emdiclorometano- $d_2$ (acima) e do complexo <b>I</b> (abaixo) .....	119
FIGURA AP. 53 - Resultados prévios dos complexos homolépticos para copolimerização entre epóxidos e $CO_2$ . .....	121
FIGURA AP. 54 – GPC do PHB produzido pelos complexos I-IV. ....	122
FIGURA AP. 55 – GPC dos PLA produzidos pelos complexos I-IV. ....	123
FIGURA AN. 1 - Espectro de $^{13}C$ RMN em DMSO, mostrando a não equivalência magnética dos átomos de carbono. ....	124

## Resumo

COMPLEXOS CONTENDO BASES DE SCHIFF SIMÉTRICAS E NÃO-SIMÉTRICAS: I – COMPLEXOS MONO- E TRINUCLEARES DE NÍQUEL(II) E DE COBRE(II) COM LIGANTES DO TIPO SALÉN PARA OXIDAÇÃO DE CATECÓIS; II – COMPLEXOS DE ZINCO(II) COM AMINOTROPONIMINATOS PARA POLIMERIZAÇÕES No presente trabalho foram estudados dois tópicos envolvendo complexos contendo bases de Schiff simétricas e não-simétricas. Na primeira parte, foram estudados os complexos mono- e trinucleares de níquel(II) e de cobre(II) como catalisadores na reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butil-catecol. Sintetizou-se e caracterizou-se uma grande variedade de estruturas com rendimentos elevados (acima de 58%). Em relação às estruturas e às propriedades obtidas, os dados de caracterização indicam diferenças notáveis entre os complexos mono- e trinucleares. As séries de estruturas permitiram avaliar e correlacionar os efeitos estéreos e eletrônicos com as atividades catalíticas dos compostos. Os complexos trinucleares de níquel(II) e de cobre(II) apresentaram maior eficiência catalítica que os seus respectivos complexos mononucleares. E dentro da série dos complexos trinucleares de cobre(II), verificou-se que o composto com substituição 3-etoxi e dois grupos metil ( $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtSalDmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ ) foi o mais eficiente. Constatou-se que houve um aumento da eficiência catalítica com a alteração dos substituintes no anel aromático com a seguinte ordem  $-\text{OH} < -\text{H} < -\text{OMe} < -\text{OEt}$ . Além disso, de maneira geral, analisando o efeito proveniente dos substituintes metil próximos de uma das iminas, observou-se a seguinte ordem perante a eficiência catalítica:  $-\text{H}; -\text{H} < -\text{H}; -\text{CH}_3 < -\text{CH}_3; -\text{CH}_3$ , mas dependendo do substituinte na posição 3 do anel este efeito foi mais ou menos pronunciado. Na segunda parte, três novos complexos do tipo  $[\text{Zn}(\text{ATI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  foram sintetizados, caracterizados e testados na reação de polimerização por abertura de anel das lactonas  $\beta$ -*rac*-butirolactona e *rac*-

lactida. Os ligantes, dois deles desconhecidos na literatura, foram obtidos por uma via de três etapas partindo da tropolona. Foram avaliados os efeitos dos substituintes e, comparado com o sistema  $[\text{Zn}(\text{BDI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ , a influência do tamanho do anel quelato. As medidas de infravermelho *in situ* indicam uma maior atividade catalítica dos complexos com aminotroponimato, perante a  $\beta$ -*rac*-butirolactona, em comparação com sistema  $\beta$ -diiminato. A atividade e o grau de controle do polímero foram melhorados por um grupo iniciador alcoxi gerado *in situ* após a adição do 2-propanol. Com a eficiência aumentada, permitiu-se a síntese de polímeros com massas moleculares médias e polidispersividades reduzidas. Além disso, complexos contendo substituintes etil e isopropil exibiram alta atividade na polimerização por abertura de anel do *rac*-lactida. O tempo de reação e a eficiência também foram otimizados por mudança na temperatura ou por adição do iniciador.

## Abstract

COMPLEXES CONTAINING SYMMETRIC AND NON-SYMMETRIC SCHIFF BASES: I - NICKEL (II) AND COPPER (II) MONO- AND TRINUCLEAR COMPLEXES WITH SALEN-TYPE LIGANDS FOR OXIDATION OF CATECHOLS; II - ZINC (II) COMPLEXES WITH AMINOTROPONIMINATES FOR POLYMERIZATIONS

In this work two topics involving symmetric and non-symmetric Schiff bases were investigated. In the first part, the mono- and trinuclear complexes of nickel (II) and copper (II) were studied as catalysts in the oxidation reaction of 3,5-di-*tert*-butylcatechol. A variety of structures with yields above 58% were synthesized and characterized. Regarding the structures and properties obtained, the characterization data indicate remarkable differences between the mono- and trinuclear complexes. The series of structures allowed the possibility of evaluating and correlating the stereo and electronic effects with the catalytic activities of the compounds. The nickel (II) and copper (II) trinuclear complexes showed higher catalytic efficiency than their respective mononuclear complexes. Within the series of copper (II) trinuclear complexes, the 3-ethoxy substitution compound and two methyl groups  $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{3OEtSalDmen}))_2(\text{ClO}_4)_2]$  were found to be the most efficient. It has been found that there was an increase in catalytic efficiency with the change of substituents on the aromatic ring with the sequence -OH < -H < -OMe < -OEt. Furthermore, in general, by analyzing the effect of the methyl substituents close to one of the imines, the following order to the catalytic efficiency was found: -H; -H < -H; -CH<sub>3</sub> < -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>3</sub>, but depending on the substituent at the position 3 on the ring, this effect was more or less pronounced. In the second part, three new complexes of type  $[\text{Zn}(\text{ATI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  were synthesized, characterized and tested in the ring-opening polymerization of the lactones  $\beta$ -*rac*-butyrolactone and *rac*-lactide. The ligands, with two of them unknown in the literature, were readily obtained via a three-

step synthesis from tropolone. The influence of the varying metallacycle ring size on the polymerization was evaluated. *In situ* IR measurements indicate a higher catalytic activity of the novel aminotroponimate complexes for  $\beta$ -*rac*-butyrolactone compared with the  $\beta$ -diiminate system. The activity and degree of control were further improved by an *in situ* generated alkoxy initiating group generated after the addition of 2-propanol. An enhanced initiator efficiency allowed the synthesis of polymers with controlled molecular weights and narrow polydispersities. Furthermore, complexes with ethyl and isopropyl groups exhibited a high activity in the ring-opening polymerization of *rac*-lactide. Hereby, reaction time and initiator efficiency could also be optimized at a higher temperature or by the addition of 2-propanol.

## Sumário

1. Introdução .....	1
1.1. Bases de Schiff.....	2
1.2. Bases de Schiff não-simétricas e seus complexos .....	3
1.3. Oxidações de catecóis em condições brandas.....	6
1.3.1. Complexos metálicos com bases de Schiff do tipo salen nas oxidações de catecóis .....	10
1.3.2. Complexos de Cu(II) e Ni(II) mono- e trinucleares com bases de Schiff para oxidações do 3,5-DTBC .....	13
1.4. Polimerizações por abertura de anel .....	15
1.4.1. Bases de Schiff e seus complexos para polimerizações por abertura de anel	16
1.4.2. Zn(II) Aminotroponimiatos para polimerizações por abertura de anel	17
2. Objetivos .....	20
3. Parte experimental.....	23
3.1. Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis.....	23
3.1.1. Reagentes utilizados.....	23
3.1.2. Sínteses das bases de Schiff do tipo salen .....	24
3.1.3. Sínteses dos complexos mononucleares de Ni(II) e Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen.....	24
3.1.3. Sínteses dos complexos trinucleares de Ni(II) ([Ni{Ni(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]) e os de Cu(II), com as possíveis substituições, com bases de Schiff do tipo salen .....	25



3.1.4. Testes de solubilidade qualitativos .....	26
3.1.5. Medidas de ponto de fusão (P.F.) .....	26
3.1.6. Análises Elementares .....	27
3.1.7. Espectroscopia vibracional na região do IV .....	27
3.1.8. Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis.....	27
3.1.9. Espectroscopia de RMN .....	28
3.1.10. Medidas de condutividade .....	28
3.1.11. Cristalografia por difração de raios X.....	28
3.1.12. Testes de oxidação catalítica do 3,5-DTBC.....	29
3.2. Complexos de Zinco(II) com aminotroponimatos para polimerizações.....	31
3.2.1. Reagentes.....	31
3.2.2. Síntese dos precursores e das ATIHS .....	32
3.2.3. Sínteses dos complexos ATI-Zn-NTMS <sub>2</sub> I-III.....	33
3.2.4. Análises Elementares .....	34
3.2.5. Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C .....	34
3.2.6. CG-MS .....	34
3.2.7. Cristalografia por difração de raios X.....	34
3.2.8. IV <i>in situ</i> .....	35
3.2.9. Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	35
4. Resultados e discussão .....	36
4.1. Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis.....	36
4.1.1. Dados gerais das bases de Schiff do tipo salen.....	36

4.1.2. Dados gerais dos complexos mononucleares de Ni(II) e de Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen .....	38
4.1.3. Dados gerais dos complexos trinucleares de Cu(II) e Ni(II) .....	39
4.1.4. Testes de solubilidades de todos os compostos .....	41
4.1.5. Espectros vibracionais na região do IV das bases de Schiff tipo salen	43
4.1.6. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos mononucleares.....	45
4.1.7. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos trinucleares	50
4.1.8. Espectros eletrônicos na região do UV-vis dos compostos.....	54
4.1.9. Espectroscopia de RMN dos compostos.....	57
4.1.10. Estruturas cristalográficas .....	59
4.1.11. Medidas de condutividade molar .....	62
4.1.12. Testes de oxidação catalítica do 3,5-DTBC.....	63
4.2 Complexos de Zinco(II) com aminotroponiminatos para polimerizações	69
4.2.1 Dados gerais das ATIHs .....	69
4.2.2 Caracterizações dos precursores e das ATIHs .....	70
4.2.3 Sínteses e caracterizações dos complexos ATI-Zn-NTMS <sub>2</sub> I-III .....	72
4.2.4 Testes catalíticos dos complexos de Zn(II) com ATI na ROP da BBL e do <i>rac</i> -LA .....	75
5. Conclusões .....	79
6. Perspectivas futuras.....	80
7. Referências bibliográficas.....	81
Apêndice.....	90

Anexo ..... 124

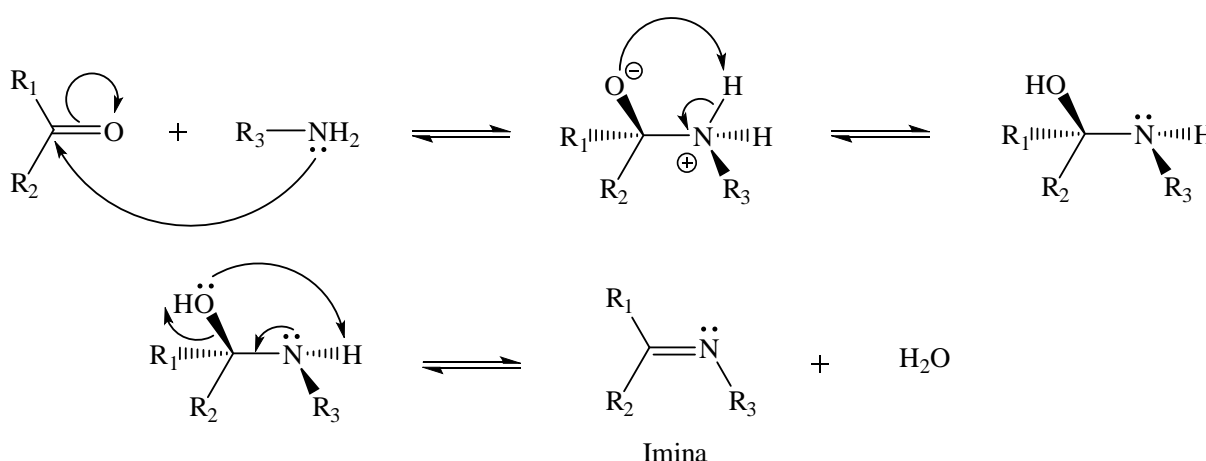
## 1. Introdução

Esta tese abrange duas linhas de pesquisa importantes, dentro de um tema bastante amplo. As duas partes foram desenvolvidas em locais distintos, a primeira no Brasil, com a orientação do Prof. Edward R. Dockal e a segunda foi desenvolvida, em grande parte, na Universidade Técnica de Munique (TUM), sob coorientação do Prof. Bernhard Rieger.

Dentro das reações que envolvem catálise homogênea, os complexos metálicos vêm revolucionando as ideias de como executar sínteses de produtos químicos, sobretudo no design de novos catalisadores. Neste contexto, torna-se promissor o desenvolvimento de novos complexos contendo bases de Schiff, pois estas bases servem como ligantes versáteis e proporcionam diversas possibilidades de modificar propriedades estereoeletrônicas dos compostos formados. A introdução de substituintes de maneira simétrica e não-simétrica chama atenção, já que pode viabilizar ajustes minuciosos nos níveis eletrônicos e na conformação do complexo resultante, podendo originar reatividades substancialmente exclusivas. Nas próximas seções, serão detalhados os temas: bases de Schiff; complexos com bases de Schiff não-simétricas; oxidações dos catecóis em condições brandas e o uso de complexos mono- e trinucleares com diferentes íons metálicos (Ni(II) e Cu(II)) com ligantes do tipo salen como possíveis catalisadores; as polimerizações por abertura de anel dos ésteres cíclicos (substratos de interesse); utilização dos complexos de Zn(II) com aminotroponimatos (ATI).

## 1.1. Bases de Schiff

Em 1864, Hugo Schiff, descreveu uma reação de condensação que levava a um produto que ficou conhecido como bases de Schiff [1]. Segundo a IUPAC, as bases de Schiff são compostos que apresentam grupos imina,  $R_2C=NR'$  ( $R' \neq H$ ) [2]. O preparo clássico destas bases envolve uma reação de condensação de uma amina primária com um composto que apresente um grupo carbonila ativo. Há alternativas para a obtenção de iminas que provêm de carbonilas sem reatividade suficiente, como por exemplo, uma prévia introdução de um grupo abandonador no oxigênio [3, 4]. O mecanismo proposto para formação das iminas (bases de Schiff) já é bem conhecido (FIGURA 1.1) [5].

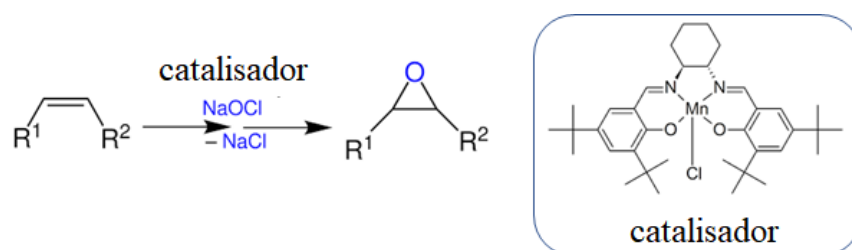


Fonte: Adaptado de Carey; Sundberg [5].

FIGURA 1.1 - Mecanismo da reação para obtenção das bases de Schiff.

As bases de Schiff são encontradas na natureza, como grupos funcionais de bases nitrogenadas, constituindo o RNA ou o DNA e também como intermediários na biossíntese do porfobilinogênio, que servem de precursores para produção de porfirinas, corrinas e outras moléculas. Todas essas moléculas desempenham funções essenciais nos organismos vivos [6, 7].

Em relação à química de coordenação, as bases de Schiff são consideradas “ligantes privilegiados”, já que são capazes de se coordenar a íons metálicos (ácido de Lewis) por meio do par de elétrons não-ligantes do nitrogênio imínico e por outros pontos de coordenação previamente presentes na estrutura de seus precursores, estabilizando os íons metálicos nos mais variados estados de oxidação, na forma de complexos [8, 9]. Esses ligantes podem ser: mono-, bi-, tri-, tetra- ou polidentadas. É possível também modular as propriedades eletrônicas e a estereoquímica destes ligantes, escolhendo as aminas apropriadas e os substituintes das carbonilas alifáticas ou aromáticas. Pode-se ainda incorporar um ou mais centros de quiralidade na esfera de coordenação, a fim de buscar enantioseletividade ou diastereosseletividade específica. A epoxidação de Jacobsen (FIGURA 1.2) é um dos exemplos mais relevantes, quanto ao design do catalisador que contém bases de Schiff, para atingir a reatividade e seletividade almejada [10, 11].



**Fonte: Adaptado de Jacobsen [11].**

FIGURA 1.2 - Representação da reação de epoxidação assimétrica de Jacobsen.

## 1.2. Bases de Schiff não-simétricas e seus complexos

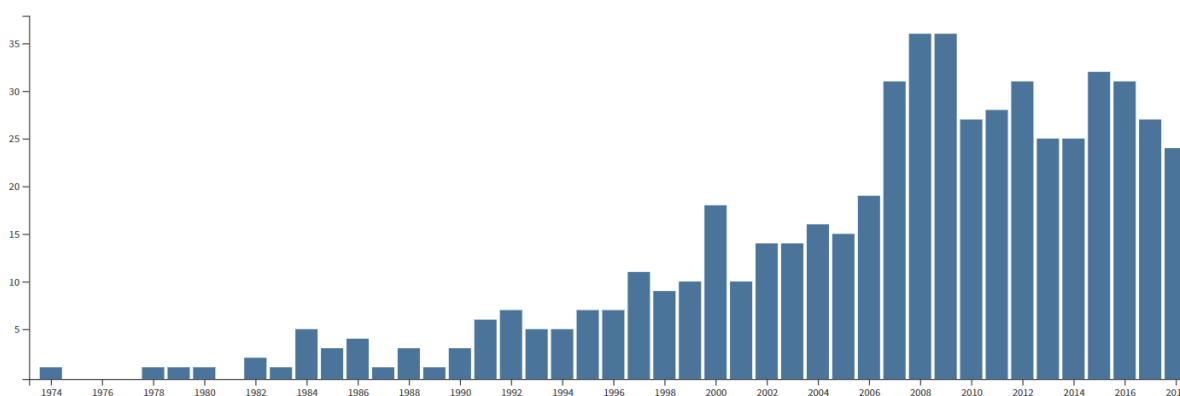
Na área da química é possível verificar definições dos termos assimétrico [2] e dessimétrico [2], mas não há uma definição generalizada para o termo não-simétrico. Assim, no caso deste trabalho, adotou-se a ideia de fixar o

plano que corta verticalmente ( $\sigma_v$ ) a ligação C-C dos átomos de carbonos ligados aos dois átomos nitrogênio, ou seja, o plano que corta ao meio o plano em que maior parte da molécula se localiza e então, quando os átomos de um lado do plano forem os mesmos do outro lado do plano, o composto é chamado de simétrico, e se não forem os mesmos átomos, o composto é chamado de não-simétrico. Ao contrário das bases de Schiff simétricas, que tem abundância de relatos na literatura, ainda existem poucos relatos sobre bases de Schiff não-simétricas (FIGURA 1.3) [12]. E quando se pesquisa por bases de Schiff não-simétricas, para desenvolvimento de novos sistemas catalíticos o cenário fica ainda mais precário de fatos publicados, devido a dificuldade nas sínteses desses compostos. Do nosso conhecimento, ainda é inexistente uma publicação em que relaciona a não-simetria proveniente das substituições nas aminas com a reatividade dos compostos.

Total de publicações

553

palavras-chave: Schiff unsymmetric\*



Fonte: Adaptado de ISI Web of Science [12].

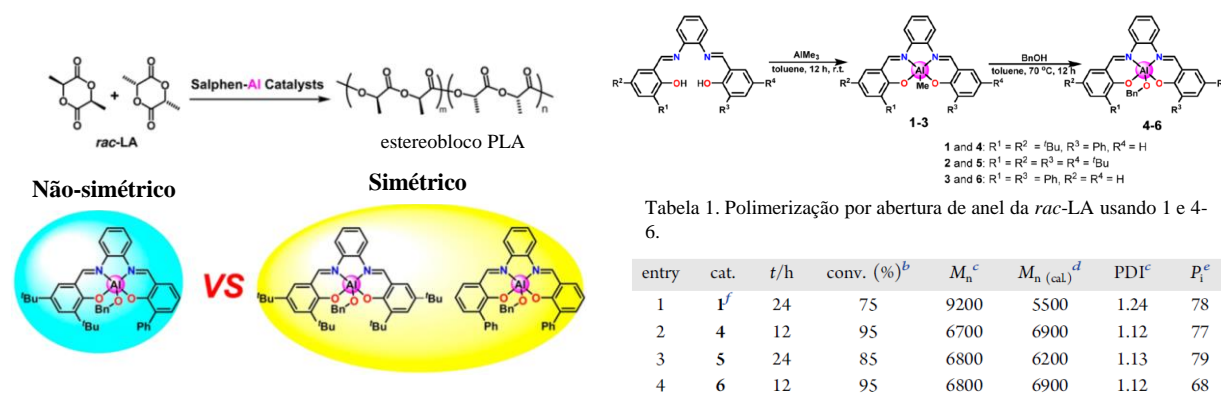
FIGURA 1.3 - Número de publicações por ano de publicação relacionados ao tópico Schiff unsymmetric.

ATKINS e coautores publicaram, em 1984, um dos artigos mais citados sobre complexos de Cu(II) e Ni(II) com bases de Schiff não-simétricas. Neste artigo, eles relatam algumas diferenças nas propriedades físicas que

devem ser provenientes dos substituintes presentes de maneiras não-simétricas [13].

Recentemente, LUO e coautores relataram relações entre as reatividades e os substituintes introduzidos de maneira simétrica e não-simétrica, nos complexos de alumínio com bases de Schiff tipo salphen para catálise da reação de polimerização por abertura de anel (ROP). Em relação aos complexos simétricos, os complexos não-simétricos apresentaram atividades catalíticas maiores, mas destaca-se também a importância do efeito eletrônico que os diferentes substituintes contribuem para alterações significativas na catálise. (FIGURA 1.4) [14].

Estes relatos reforçam o potencial de catalisadores novos, que podem ser obtidos através de ajustes finos nas propriedades eletrônicas e estéricas e, portanto, torna-se relevante pesquisar estruturas com diferentes substituições posicionadas de forma simétrica e não-simétrica.



Fonte: Adaptado de Luo [14].

FIGURA 1.4 - Estruturas e rotas sintéticas dos complexos de Al(III) com bases de Schiff do tipo salphen e a tabela com os resultados de catálise das ROPs.



### 1.3. Oxidações de catecóis em condições brandas

Na primeira parte do trabalho foram estudadas as oxidações catalíticas de catecóis.

A reação de oxidação, no âmbito da química orgânica, pode ser definida como o resultado da perda de elétrons da ligação do carbono para um átomo mais eletronegativo, geralmente o oxigênio [15]. As oxidações de substratos orgânicos são muito importantes para as sínteses de novos compostos, pois estas reações possibilitam criar novos grupos funcionais ou, ainda, modificar grupos já existentes, sejam eles vindos da biorrefinaria, do petróleo ou de outros processos [16].

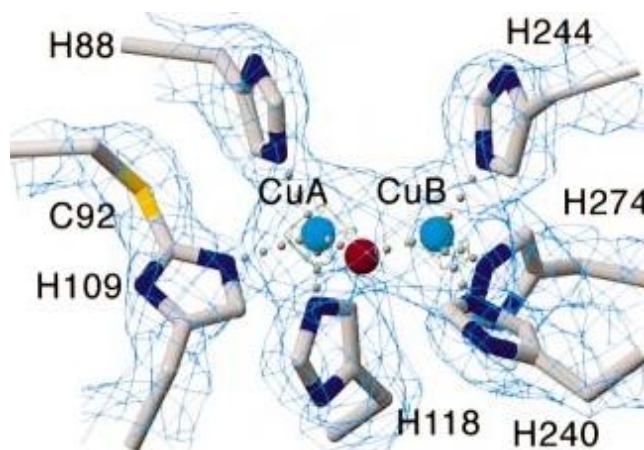
Em busca de altos rendimentos, inicialmente, utilizavam-se agentes oxidantes fortes como permanganato de potássio ou cromato de potássio em quantidades estequiométricas. Entretanto, auto-oxidações ou outras reações com intermediários radicalares acarretavam em baixa químio- e regioseletividade, além de esses reagentes serem agressivos ao meio ambiente [17].

No âmbito do desenvolvimento sustentável, tornou-se imprescindível a busca por novos catalisadores. Tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, é de grande interesse a obtenção de catalisadores que promovam oxidações com oxidantes menos agressivos e condições mais brandas, para aumentar os rendimentos (economia de átomos) e a seletividade, por exemplo, utilizando o oxigênio molecular como oxidante a 25°C [18, 19].

A oxidação de substratos orgânicos pelo oxigênio molecular em condições brandas é de grande interesse econômico e ambiental, pois este está abundante e disponível no ar atmosférico, sendo considerado um oxidante “verde”. Entretanto, a capacidade de oxidação do O<sub>2</sub> não é suficientemente poderosa quando usado sozinho e em temperaturas moderadas. A baixa reatividade decorre devido à reação direta de <sup>3</sup>O<sub>2</sub> com moléculas orgânicas,

geralmente singletes, requerer grande energia de ativação, pois a não conservação da multiplicidade envolve um processo de cruzamento de spins. Assim, uma possível alternativa para que esta reação seja acelerada é a combinação de complexos de metais de transição com o  $^3\text{O}_2$ , fornecendo caminhos alternativos de reação, podendo o  $\text{O}_2$  reagir com moléculas orgânicas a temperaturas moderadas [20].

Uma reação de oxidação catalítica, utilizando oxidante “verde” ( $\text{O}_{2(g)}$ ), muito estudada é a oxidação de catecóis, já que na natureza esta reação é promovida por intermédio de uma metaloenzima, no meio biológico, a chamada catecol oxidase (COx). A COx é uma enzima de cobre do tipo 3 e esta contém em seu centro ativo dois átomos de cobre rodeados por três átomos de nitrogênio de resíduos da histidina (FIGURA 1.5) [21].

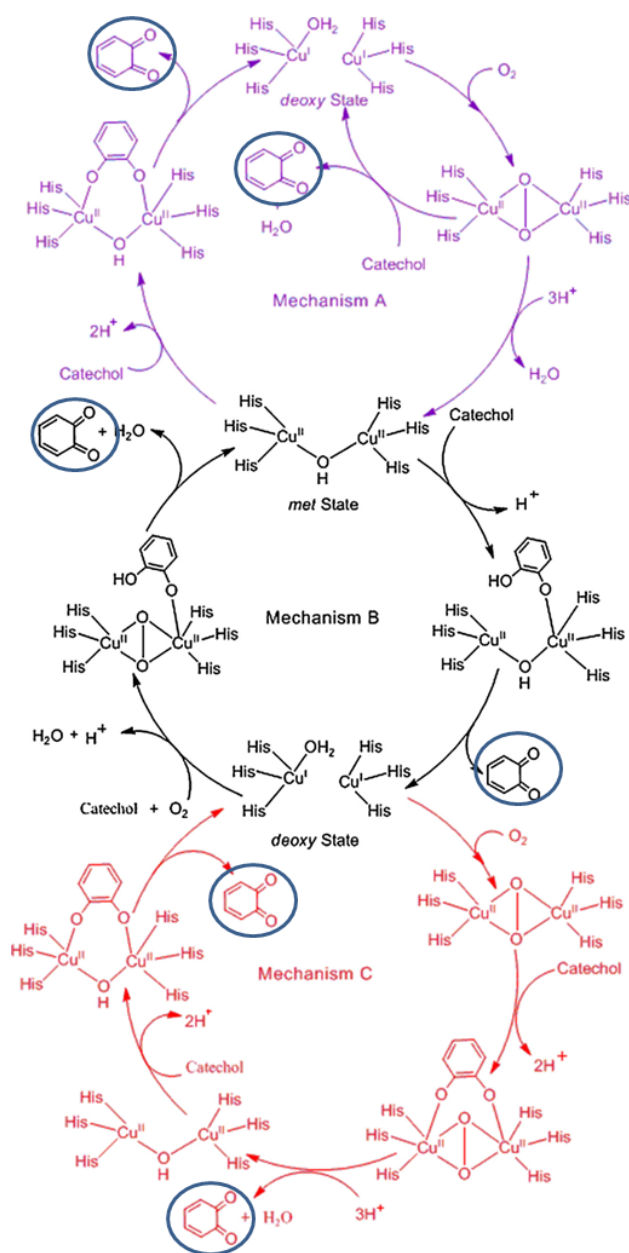


Fonte: Adaptado de Klabunde [21].

FIGURA 1.5 - Representação da estrutura cristalina da forma oxidada do sítio ativo da catecol oxidase.

Outra característica muito importante desse tipo de enzima é a de se ligar a moléculas de oxigênio a temperaturas e pressão ambientes. Mecanismos propostos para ciclo catalítico da COx vêm recebendo constante atualização e são bem aceitos a cada incremento. Um dos mecanismos proposto mais aceitável para a oxidação de catecóis pela metaloenzima COx pode ser resumido em 4 passos: (1) Formação de um intermediário dicobre(II)-catecolato; (2)

Transferência de elétrons do anel aromático para os dois centros de cobre(II), o que causa a redução dos centros de cobre (estado deoxi) e a formação da o-benzoquinona; (3) Reação irreversível das espécies de cobre(I) com dióxigênio, resultando na formação do aduto cobre(II)-dióxigênio; (4) Reação desse aduto com catecol levando a formação de mais uma o-benzoquinona e regeneração da espécie inicial, com a formação de água como subproduto (FIGURA 1.6).



Fonte: Adaptado de Drey; Mukherjee [22].

FIGURA 1.6 - Mecanismos propostos para possíveis caminhos reacionais no ciclo catalítico da catecol oxidase.

Existem mais de 250 estruturas miméticas funcionais já relatadas que tem a COx como modelo. Os complexos metálicos mono-, di-, trinucleares são a grande maioria dessas estruturas e dentro delas são conhecidamente empregados diversos íons metálicos como Cu(II), Co(II/III), Mn(II/III), Ni(II) e Zn(II) [22-26].

Em relação ao substrato de interesse, o 3,5-di-*terc*-butil-catecol (3,5-DTBC) é muito empregado em diversos processos, pois os grupos substituídos dificultam que reações paralelas ocorram, ou seja, a reação para formação das respectivas quinonas é mais seletiva no 3,5-DTBC do que no catecol [22]. Os grupos catcóis estão presentes em diferentes processos industriais e em meio biológico, participando de ciclos catalisados por metaloenzimas. Catecóis foram substâncias utilizadas como matéria-prima para a produção de vários compostos, por exemplo, como reagentes para a fotografia, tingimento de peles, borracha e produção de plásticos [27, 28]. Eles servem também como precursores nos processos de Química Fina e podem ser usados em processos de produção farmacêutica para a preparação de drogas anti-hipertensivas [29-31], uma vez que catecóis contendo um substituinte na posição-3 são de particular interesse, 3-fluorocatecol é um precursor na síntese de uma vasta gama de produtos farmacêuticos, como catecolaminas adrenérgicas e aminas biogênicas [32]. Para a produção de alguns medicamentos anti-hipertensivos, 3-nitrocatecol é essencial como um bloco de construção [29-31]. Além disso, os catecóis e seus derivados são substâncias químicas importantes na fabricação de aromas sintéticos, tais como vanilina [33].

Na natureza os catecóis aparecem como produtos intermediários na degradação de produtos aromáticos e lignina por microorganismos. Em seres humanos e em outros mamíferos, podem ocorrer como metabólitos na degradação do benzeno, estrógenos ou como compostos endógenos, como neurotransmissores e seus precursores: dopamina, L-DOPA (L-3,4-Dihidroxifenilalanina), adrenalina e noradrenalina. O catecol é tóxico para a

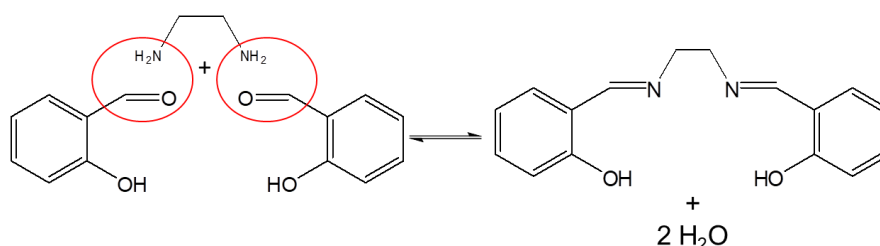
maioria dos sistemas biológicos, mas a causa da sua toxicidade ainda não é bem compreendida e o modo de ação é similar desde microorganismos até mamíferos. A auto-oxidação do catecol não é espontânea em meio biológico, assim plantas, animais e bactérias desenvolveram enzimas com a capacidade de catalisar a oxidação do catecol a benzoquinona, o que serve de inspiração [28].

Novos compostos de coordenação, que atuem como catalisadores da oxidação de catecóis a quinonas podem auxiliar no melhor entendimento dos mecanismos reacionais envolvendo as enzimas e/ou desenvolvimento de novos processos catalíticos com aplicações em escala industrial ou ainda aplicações no meio acadêmico para reações em pequena escala.

### 1.3.1. Complexos metálicos com bases de Schiff do tipo salen nas oxidações de catecóis

Os complexos metálicos contendo bases de Schiff do tipo salen se mostram promissores para a oxidação catalítica do 3,5-DTBC, pois estes compostos são fáceis de serem sintetizados, com baixo custo envolvido e rendimentos elevados. Além de já haver relatos destes compostos interagindo ou até mesmo participando da ativação do oxigênio molecular [34, 35].

Inicialmente, o termo salen, que é a contração de salicilaldeído e etilenodiamina, foi utilizado para descrever as bases de Schiff tetradentadas derivadas da condensação desses dois reagentes (FIGURA 1.7).

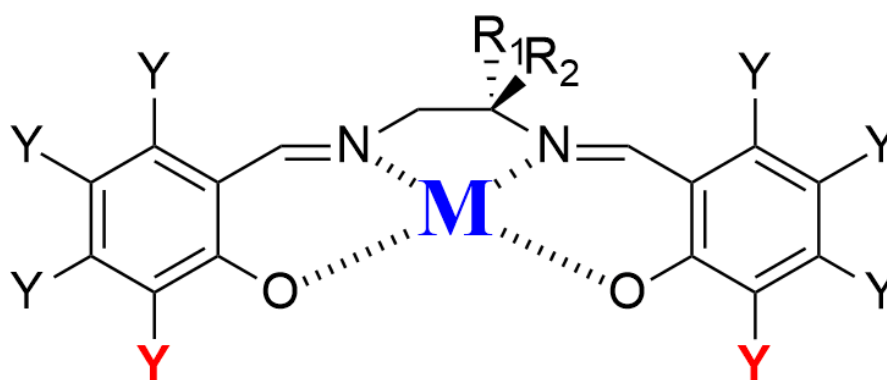


**Fonte: Autor.**

FIGURA 1.7 - Ilustração da reação para a formação da base de Schiff (salen).

Estas bases de Schiff simétricas possuem grupos funcionais hidroxila na posição *orto* ao grupo imina, podendo formar, depois de metalados, anéis quelatos de cinco e seis membros que contêm dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, respectivamente, no sítio de coordenação. Os ligantes do tipo salen têm outra característica importante, que é a capacidade de estabilizar diferentes metais em vários estados de oxidação, conferindo ampla variedade de complexos e espécies, numa reação catalítica [36].

É de suma importância notar que ligantes do tipo salen podem conter diversos substituintes em sua estrutura. Neste trabalho, o foco foi analisar os efeitos dos substituintes provenientes das diaminas pré-selecionadas, bem como os efeitos dos substituintes dos anéis aromáticos, já que trabalhos prévios do próprio grupo de pesquisa indicavam a presença de efeitos expressivos, provendo aproximações de outras moléculas por diferentes átomos e por diferentes interações e também diferenças nas propriedades dos complexos formados [37, 38]. Então, como alvos de estudo, foram propostas estruturas de complexos monometálicos (FIGURA 1.8) com variações de substituintes em um dos átomos de carbono alifático saturado e variações de substituintes nos átomos de carbono da posição 3 dos anéis aromáticos.

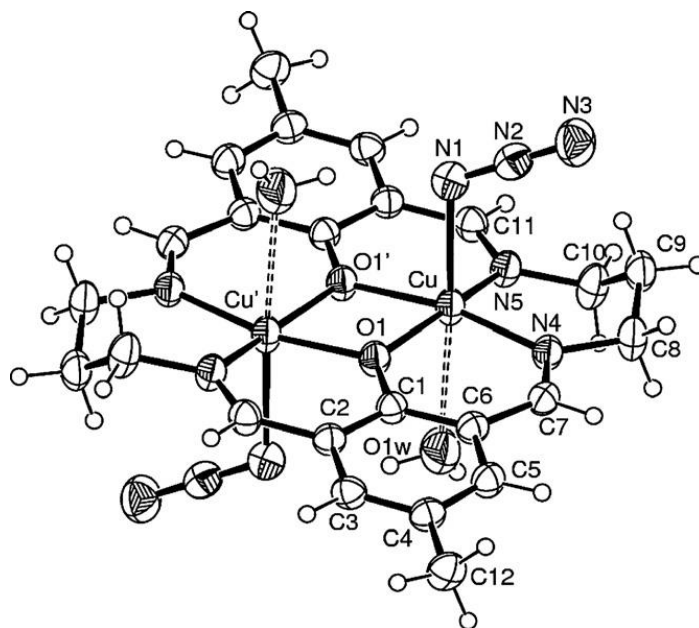


Fonte: Autor.

FIGURA 1.8 - Fórmula estrutural dos complexos mononucleares com as possíveis substituições, onde **M** = Ni(II) ou Cu(II);  $R_1$  e  $R_2$  podem ser igual a H e/ou  $CH_3$  e **Y** = H ou OH ou OMe ou ainda OEt.

Uma versatilidade atraente dos complexos metálicos formados com esses ligantes é a possibilidade deste servir de metaloligante, para originar complexos bi-, tri-, oligonucleares e polinucleares [36].

Na revisão feita por DEY, comparando os parâmetros da cinética enzimática, foi mostrado que os complexos bi- e trinucleares contendo grupo imina (bases de Schiff) apresentaram maior eficiência catalítica para a oxidação do 3,5-DTBC [22]. E dentre estes, complexos dinucleares com ligantes do tipo salen, como o complexo reportado por BANU (FIGURA 1.9) também se mostraram bem eficientes [39].



**Fonte: Reproduzido de Banu; *et al.* [39] com permissão da Elsevier.**

FIGURA 1.9 - Estrutura do complexo dinuclear com ligante do tipo salen estudado por BANU para oxidação catalítica do 3,5-DTBC.

Pelas razões e observações citadas anteriormente, e entre outros motivos não enfatizados aqui, complexos mono- e trinucleares contendo bases de Schiff do tipo salen foram estudados como potenciais catalisadores para a oxidação catalítica do 3,5-DTBC.

### 1.3.2. Complexos de Cu(II) e Ni(II) mono- e trinucleares com bases de Schiff para oxidações do 3,5-DTBC

Com relação à escolha dos íons metálicos Cu(II) e Ni(II), vários fatores foram considerados. Tanto o níquel quanto o cobre pertencem à classe dos metais de transição e são moderadamente abundantes na Terra e produzidos em grandes quantidades, podendo ser considerados metais de baixo custo. O níquel na sua forma elementar possui configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$  e na sua forma iônica mais comum Ni(II) possui configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^8$ . Já o cobre na sua forma elementar apresenta configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$  e na sua forma iônica mais comum Cu(II) apresenta configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^9$ . Além disso ambos podem estar presentes nos estados de oxidação I, II e III, mas com potenciais de redução e de oxidação distintos. Nas suas formas iônicas mais comuns (+II), o níquel apresenta propriedades diamagnéticas e o cobre paramagnéticas. Tornando importante comparar propriedades eletroquímicas, magnéticas e de reatividade, quando esses íons estão complexados [40]. Outro fator relevante, para a escolha dos elementos Ni e Cu, é o fato de que estes são considerados elementos essenciais para o funcionamento do corpo humano, pois estão presentes em diversas proteínas, inclusive a enzima COx, que desempenham papéis fundamentais para que os organismos vivos mantenham o pleno funcionamento. Para um corpo humano adulto de 70 kg, estima-se a presença de 72 mg de Cu e 15 mg de Ni. No entanto, são considerados tóxicos, quando ingeridos ou inalados em quantidades acima de 1 mg por dia [41-43].

Tendo em consideração a enzima COx como um complexo dinuclear de Cu(II), pensou-se em desenvolver sistemas com um, dois e três centros metálicos, a fim de analisar o possível efeito de cooperação entre os centros metálicos.

Em 1980, OISHI e coautores observaram que complexos dinucleares de cobre(II) apresentam maiores atividades catalíticas do que seus



respectivos complexos mononucleares, para a oxidação do 3,5-DTBC [44]. NEVES e coautores corroboraram com a teoria de que os complexos mononucleares apresentavam atividade catecolase menor que a dos complexos dinucleares, pelo fato de que os compostos dinucleares são mais facilmente reduzidos, indicando que as atividades catalíticas desses compostos estavam intimamente ligadas, numa relação linear, com os seus respectivos potenciais de redução [45]. Outras importantes constatações, feitas por MATOBA e também por PERALTA e coautores, foram que a distância metal-metal influencia na atividade catalítica [46, 47].

Em nível de pesquisa internacional, destacam-se os trabalhos de BANU e DAS, dentre os diversos outros trabalhos que relatam atividades catecolase de complexos trinucleares, pois BANU e coautores avaliaram uma atividade catecolase relativamente alta, utilizando complexos trinucleares de cobre contendo bases de Schiff, já DAS e coautores mencionaram uma atividade catecolase também elevada, utilizando complexos trinucleares de níquel com bases de Schiff. Em casos de ligantes macrocíclicos com pouco impedimento estéreo, relata-se a maior facilidade dos centros metálicos alterarem os seus estados de oxidação com a transferência de elétrons oriunda dos substratos coordenados [48, 49].

Assim, foi pensado em sintetizar compostos trinucleares similares aos compostos relatados por GRUBBER em 1967 e 1968, mas que não foram testados para oxidação catalíticas do 3,5-DTBC [50-52]. Considerou-se também, com fundamental importância, caracterizar e testar os complexos mono- e trinucleares de Ni(II) e Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen, no intuito de tentar avaliar a atividade catecolase e correlacionar com fatores estereoquímicos, eletrônicos, de interações intermoleculares não-covalentes e também de cooperação de centros metálicos.

## 1.4. Polimerizações por abertura de anel

Na segunda parte do trabalho foram estudadas, sobretudo reações de polimerização por abertura de anel, catalisada por complexos metálicos.

Atualmente, um produto químico que tem sido bastante estudado são os polímeros biodegradáveis como os policarbonatos. Estes podem ser produzidos pela copolimerização de lactonas e/ou epóxidos (por exemplo, óxido de ciclohexeno e óxido de propileno) com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), intermediada por catalisadores metálicos. É importante estudar esse tipo de reação, pois além de possibilitar captura do CO<sub>2</sub> atmosférico, que tem sua emissão aumentada constantemente, pode fornecer uma classe de produto químico muito utilizado atualmente que são os polímeros, mas com a característica de serem biodegradáveis. Procedendo como uma via para a reciclagem rápida de fontes de carbono [53].

Outros polímeros, que vêm sendo muito pesquisados, são os biopolímeros como os poliésteres, particularmente, poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli (ácido láctico) (PLA), que podem ser produzidos pela polimerização por abertura de anel (ROP) de lactonas. Esses poliésteres alifáticos também representam um grupo valioso de polímeros, com uma grande variedade de propriedades termomecânicas, juntamente com uma origem renovável de um grande número de ésteres cíclicos [54].

O PHB, inicialmente identificado em *Bacillus megaterium* por LEMOIGNE, serve como material de armazenamento bacteriano [55]. Na natureza, esse polímero é produzido em sua forma estritamente isotática, que são cadeias com ramificações do mesmo lado.

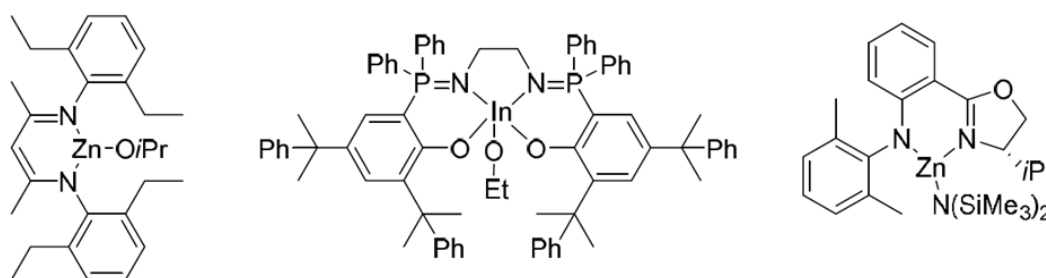
No entanto, a produção em escala industrial e o controle da microestrutura por abordagens artificiais têm sido estudados por décadas. A ROP da  $\beta$ -*rac*-butirolactona (BBL) oferece a maneira mais promissora de controlar a microestrutura com diferentes metais como o alumínio [56] e zinco.

Assim, COATES e coautores introduziram os complexos de zinco  $\beta$ -diiminato (BDI), produzindo PHB atático, como catalisadores altamente eficientes [57].

Em contraste com o PHB, a síntese de PLA já é industrialmente mais aplicada, tornando-se o principal polímero biodegradável. Geralmente são obtidos a partir do ácido láctico, através da reação de condensação. De maneira mais promissora, podem também ser obtidos, a partir do lactídeo via ROP. O acesso via ROP permite a produção de polímeros com altos pesos moleculares, estreitas dispersões e estereosseletividade [58].

### 1.4.1. Bases de Schiff e seus complexos para polimerizações por abertura de anel

Trabalhos pioneiros utilizando complexos de salen de alumínio quiral, na ROP de *rac*-LA, mostraram alta isoseletividade [59]. Desde então, uma variedade de ligantes, tipo bases de Schiff, foram coordenados a diferentes centros metálicos (FIGURA 1.10) para obter PLA enriquecido em hetero- ou isotático [60, 61]. Esses relatos suportam a ideia de que, novos complexos contendo bases de Schiff podem servir de um método alternativo para síntese de biopolímeros. E como a BBL também é um éster cíclico, essa ideia poderia ser estendida para a produção do PHB.



Fonte: Autor [61].

FIGURA 1.10 - Formulas estruturais de complexos, com bases de Schiff, eficientes e seletivos na ROP da *rac*-LA.

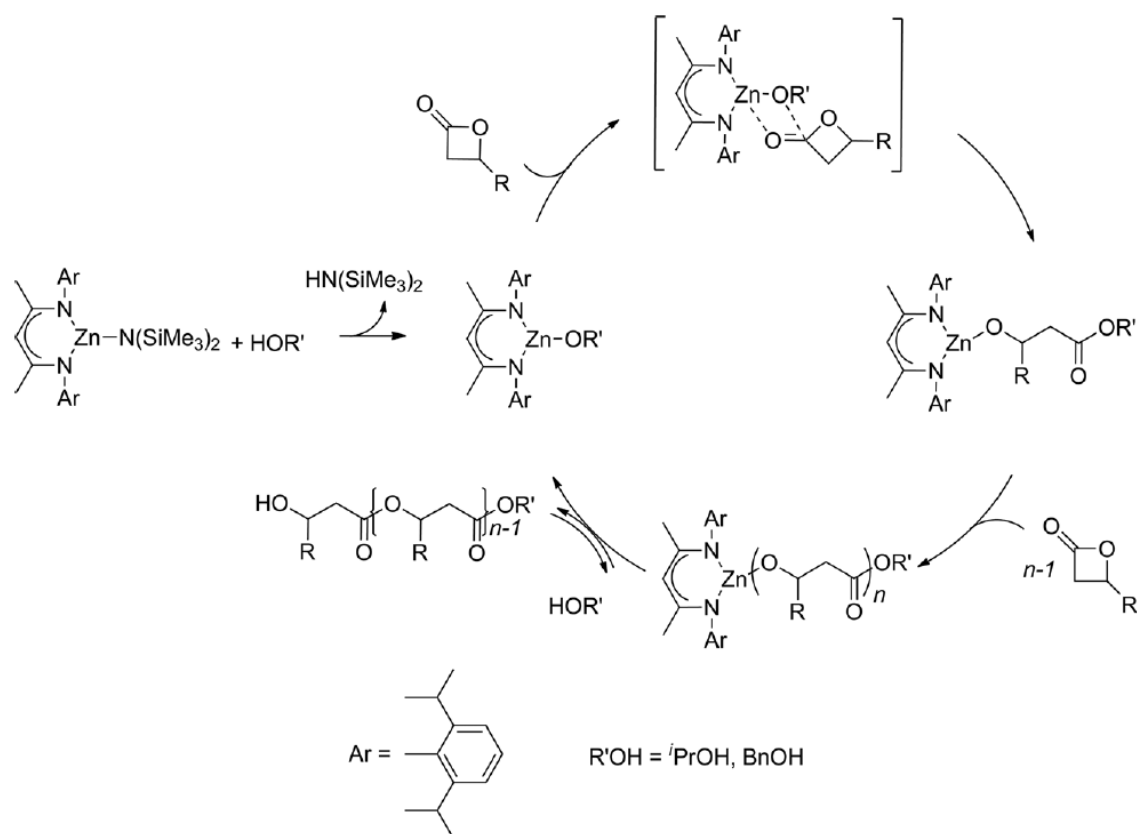
### 1.4.2. Zn(II) Aminotroponimiatos para polimerizações por abertura de anel

Como o desenvolvimento de novos e catalisadores eficientes para as ROPs de lactonas (ésteres cíclicos) ainda é um desafio contínuo, o comportamento catalítico de um novo tipo de ligantes, as aminotroponiminas (ATIHs), foi investigado. As aminotroponiminas são uma classe bem conhecida de ligantes, inicialmente descobertos em 1960. As ATIHs desprotonadas atuam como ligantes bidentados com uma deslocalização da carga negativa sobre o anel de 7 membros [62].

Uma ampla gama de elementos do grupo principal, transição e do bloco f foi introduzida como centro metálico. ROESKY e coautores foram os primeiros a trazer as ATIs na esfera de coordenação do zinco [63]. Há muitas pesquisas interessadas no uso deste metal, já que o zinco tem sido empregado como o centro metálico de vários catalisadores. Além de que seu custo é consideravelmente baixo, pois apresenta alta abundância e elevada produção [40]. Também apresenta baixa toxicidade em vários organismos vivos, inclusive no corpo humano, pois esse elemento é considerado essencial [41]. No seu estado de oxidação mais comum (+II), o zinco possui configuração eletrônica [Ar] 3d<sup>10</sup>, possibilitando a formação de um complexo com reatividade importante, que poderia ser estável termodinamicamente e consideravelmente lábeis [40].

Uma grande variedade de ligantes da ATI com diferentes aminas foi convertida em complexos de zinco e testada em reações intramoleculares de hidroaminação [64]. No entanto, pelo que se sabe, eles não foram usadas na ROP. Já em sistemas com complexos de Zn(II) contendo ligantes tipo BDIs, verificou-se a utilização destes frente à BBL por ROP, resultando em catalisadores eficientes para tal reação e com mecanismo proposto. O mecanismo (FIGURA 1.11) pode ser resumido em 5 passos: (1) A labilização do

ligante trimetilsilanamina e a coordenação do grupo iniciador, nesse caso um grupo alcoxi; (2) Coordenação associativa do oxigênio da carbonila e formação de uma espécie com quatro centros, já que os pares de elétrons não ligantes do grupo alcoxi pode realizar um ataque nucleofílico no carbono carbonílico da lactona; (3) Abertura do anel formando uma ligação Zn-O entre o complexo metálico e a uma unidade que deve ser propagada para originar os polímeros; (4) inserção de outras lactonas para reações de propagações; (5) Reação de protonação do PHB formado pelo composto prótico presente no sistema, nesse caso os álcoois (HOR') levando a formação do polímero e regeneração do catalisador [65].

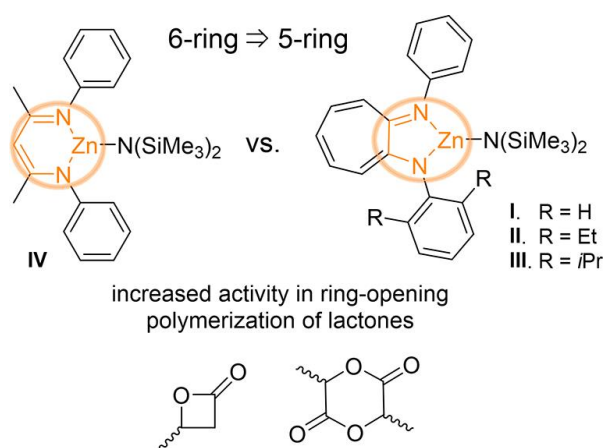


**Fonte: Reproduzido de JAFFREDO; GUILLAUME [65] com permissão da RSC.**

Figura 1.11 - Mecanismo proposto utilizando complexos BDI-Zn-NTMS<sub>2</sub> para polimerização da BBL em PHB por ROP.

Recentemente, foi mostrado pelo grupo do Prof. Rieger que complexos de BDI, contendo dois grupos trifluorometílicos retiradores de elétrons no esqueleto da molécula, mostraram atividade aumentada na polimerização de abertura de anel de lactonas quando comparados com BDI-ZnEt. Isso pode ser atribuído a uma maior acidez de Lewis no centro metálico. Também foi sistematicamente investigado a influência do grupo iniciador trimetilsilanamina (NTMS) e das anilinas substituídas na atividade, provendo diferenças significativas quando foram introduzidos grupos metil, etil e isopropil no anel aromático [66, 67].

No entanto, a estrutura do anel de 6 membros ao redor do centro de zinco não havia sido modificada ainda. Então, as principais intenções desta pesquisa foram: investigar se a alteração do tamanho do anel tinha uma influência decisiva, em termos de atividade catalítica, nos complexos correspondentes; se com o grupo iniciador trimetilsilanamina (NTMS) as reações de polimerizações permaneciam eficientes e seletivas; e se as substituições nas anilinas conferiam diferentes reatividades (FIGURA 1.12) [61].



**Fonte: Autor [61].**

FIGURA 1.12 - Ilustração das estruturas BDI-Zn-NTMS<sub>2</sub> IV e ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> I,II e III estudadas e do indicativo do aumento da atividade catalítica na ROP de lactonas, conforme alterava de um anel quelato de 6 membros para 5 membros.

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e caracterizar os complexos de níquel(II), de cobre(II), e de zinco(II) com diferentes ligantes do tipo bases de Schiff, para depois testar e avaliar a atividade catalítica desses compostos.

## PARTE I

### 2.1. Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis

Os objetivos específicos da primeira parte deste trabalho foram:

- Sintetizar as bases de Schiff do tipo salen com diversas variações nos substituintes provenientes das diaminas e nos substituintes provindos dos salicilaldeídos e caracterizá-las por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), eletrônica no ultravioleta-visível (UV-vis) e ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ;
- Sintetizar os complexos mononucleares de Ni(II) e de Cu(II) contendo ligantes do tipo salen, previamente preparados e caracterizá-los por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional no IV, eletrônica no UV-vis, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (para o complexo de Ni(II)) e cristalografia por difração de raios X;
- Sintetizar diferentes séries de compostos trinucleares de Cu(II) e Ni(II), majoritariamente inéditos (sete compostos), partindo dos metaloligantes mononucleares previamente preparados e caracterizá-los por análise elementar, medidas de condutividade, espectroscopia vibracional no IV, eletrônica no UV-vis e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (para os complexos de Ni(II));
- Testar e avaliar as atividades catalíticas dos complexos sintetizados, frente à reação de oxidação catalítica do 3,5-DTBC. E correlacionar os dados das propriedades obtidas para realizar análises de diversos efeitos (efeitos estéreo, eletrônicos, de quebra da simetria, de interações intermoleculares e de cooperação dos centros metálicos).



## PARTE II

### 2.2. Complexos de Zinco(II) com aminotroponimatos para polimerizações

Os objetivos específicos da primeira parte deste trabalho foram:

- Sintetizar as aminotroponiminas (ATIHS) com diversas variações nos substituintes provenientes das anilinas, sendo duas estruturas inéditas e caracterizá-las por análise elementar, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS) e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ;
- Sintetizar os complexos de Zn(II) com ATIHS e  $\text{NTMS}_2$  previamente preparados, sendo todos os complexos inéditos e caracterizá-los por, análise elementar, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e cristalografia por difração de raios X;
- Testar e avaliar as atividades catalíticas dos complexos sintetizados, frente às reações de copolimerização entre epóxidos e  $\text{CO}_2$ , bem como na ROP da BBL e do *rac*-LA. E correlacionar os dados obtidos, para realizar análises de diversos efeitos (efeitos estéreo, eletrônicos e de interações intermoleculares).

### 3. Parte experimental

## PARTE I

### 3.1. Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis

#### 3.1.1. Reagentes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de pureza maior ou igual a 98% e sem tratamento prévio.

- etilenodiamina (Aldrich - 99%)
- 1,2 - propanodiamina (Aldrich - 98%)
- 1,2-diamino-2-metilpropano (Aldrich - 99%)
- salicilaldeído (Aldrich - 98%)
- 3-hidroxisalicilaldeído (TCI > 98%)
- orto-vanilina (Aldrich - 99%)
- 3-etoxisalicilaldeído (Aldrich - 99%)
- acetato de níquel dihidratado (Alfa - 98%)
- acetato de cobre(II) tetrahidratado (Alfa - 98%)
- perclorato de níquel(II) hexahidratado (Alfa - 98%)
- perclorato de cobre(II) hexahidratado (Aldrich - 98%)
- Iodeto de céσιο (Aldrich - 99%)
- 3,5-DTBC (Aldrich - 99%)

### 3.1.2. Sínteses das bases de Schiff do tipo salen

Quanto à metodologia empregada, as bases de Schiff do tipo salen simétricas e não-simétricas foram sintetizadas por meio de adaptações dos métodos já publicados [68-71]. Os ligantes (bases de Schiff) foram preparados seguindo o fluxograma da FIGURA 3.1. Os rendimentos das reações foram bons ( $>77,6\%$ ).

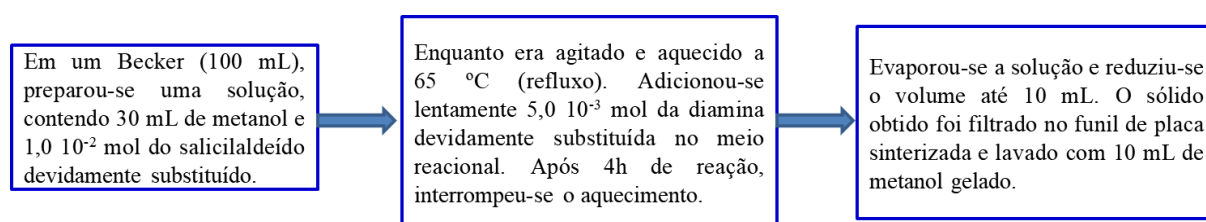


FIGURA 3.1 - Fluxograma do procedimento sintético das bases de Schiff do tipo salen.

### 3.1.3 Sínteses dos complexos mononucleares de Ni(II) e Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen

Para as sínteses dos complexos mononucleares, foram utilizadas adaptações dos procedimentos já relatados na literatura [68-71]. Duas vias foram utilizadas como procedimentos das sínteses.

A primeira via foi utilizando os ligantes do tipo salen, previamente preparados. Num copo de Becker de 100 mL contendo 30 mL de metanol ou etanol, foram adicionados  $5,0 \times 10^{-3}$  mol do ligante (devidamente substituído), deixando sob agitação magnética e com aquecimento ( $\sim 65$  °C (para MeOH) ou  $\sim 80$  °C (para EtOH)) até dissolver o sólido. Foram adicionados lentamente ao meio reacional  $5,5 \times 10^{-3}$  mol de acetato do íon metálico, que foi previamente dissolvido em 10 mL de água destilada. Observa-se a mudança de coloração e o início de formações de precipitados, indicando a possível complexação. Deixou-

se sob aquecimento e agitação por 2 horas. Interrompeu-se o aquecimento, mantendo sob agitação até reduzir o volume pela metade e atingir a temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado sob vácuo em um funil de placa sinterizada, lavado com 5 mL de etanol gelado e 10 mL de água destilada.

Na segunda via foi utilizado procedimento *in situ* ou *one-pot*. Num copo de Becker de 100 mL contendo 30 mL de etanol, foram adicionados  $1,05 \times 10^{-2}$  mol de salicilaldeído (devidamente substituído), deixando sob agitação magnética e com aquecimento até o meio refluxar ( $\sim 80$  °C). Foram adicionados lentamente  $5,0 \times 10^{-3}$  mol da diamina devidamente substituída de maneira a manter o refluxo.

Após cerca de 40 minutos, adicionou-se ao meio reacional  $5,5 \times 10^{-3}$  mol de acetato do íon metálico de interesse dissolvido em 10 mL de água destilada. Observa-se a mudança de coloração e o início de formações de precipitados, indicando a possível complexação. Deixou-se sob aquecimento e agitação por 2 horas. Interrompeu-se o aquecimento, mantendo sob agitação até reduzir o volume pela metade e atingir a temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado sob vácuo em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de etanol gelado e 10 mL de água destilada.

Os precipitados, de ambas as vias, foram armazenados no dessecador com vácuo, por uma semana. Resultando em rendimentos elevados ( $>70,1\%$ ).

### **3.1.3. Sínteses dos complexos trinucleares de Ni(II) ([Ni{Ni(Hsalen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)] e os de Cu(II), com as possíveis substituições, com bases de Schiff do tipo salen**

Para as sínteses dos complexos trinucleares, foram utilizadas adaptações dos procedimentos já relatados na literatura [50-52]. Duas vias foram testadas, mas apenas uma se mostrou eficaz (ver FIGURA 4.3).

Na via bem sucedida, foram utilizados os complexos mononucleares (metaloligante) com ligantes do tipo salen, previamente preparados. Num copo de Becker de 100 mL contendo 40 mL de clorofórmio, foram adicionados  $5,5 \times 10^{-3}$  mol do metaloligante (devidamente substituído), deixando sob agitação magnética e temperatura ambiente até dissolver o sólido. Foram adicionados lentamente ao meio reacional  $2,5 \times 10^{-3}$  mol de perclorato do íon metálico de interesse, que foi previamente dissolvido em 10 mL de etanol. Observou-se a mudança de coloração, indicando a possível complexação. Deixou-se sob agitação por 2 horas. Manteve-se sob agitação até reduzir o volume a aproximadamente 10 mL e formar precipitados. O precipitado foi filtrado sob vácuo em um funil de placa sinterizada, lavando-o com 10 mL de clorofórmio gelado e 5 mL de etanol gelado.

Os precipitados foram armazenados no dessecador com vácuo, por uma semana. Resultando em rendimentos bons ( $>58,8\%$ ).

#### **3.1.4. Testes de solubilidade qualitativos**

Os testes de solubilidade foram realizados em tubos de ensaios, com os seguintes solventes: água, metanol (MeOH), etanol (EtOH), acetona, acetonitrila, tolueno, clorofórmio e dimetilsulfóxido (DMSO), na proporção de 1 mg da amostra para 1 mL de solvente a temperatura ambiente (entre 15 e 30 °C).

#### **3.1.5. Medidas de ponto de fusão (P.F.)**

As medidas de ponto de fusão foram realizadas em equipamento MARCONI NA 301, com taxa de aquecimento  $\sim 0,1$  °C por segundo, até o limite do aparelho de 400 °C. Para os compostos contendo íons percloratos esta medida foi realizada até 250 °C, pois estes íons, quando submetidos a temperaturas elevadas, podem causar explosões.

### **3.1.6. Análises Elementares**

As medidas de análise elementar foram realizadas no laboratório de microanálise do Departamento de Química da UFSCar, em um aparelho Fisons EA 1108 e também no aparelho Biosan - Mod. TS100 - Thermo Shaker, acoplado a um computador Venturis 575.

### **3.1.7. Espectroscopia vibracional na região do IV**

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro SHIMADZU IRAffinity-1S, na região entre 4000 e 300  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Prepararam-se pastilhas de CsI com as amostras dos compostos (1 a 3 mg do composto para 100 a 300 mg de CsI).

### **3.1.8. Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis**

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis foram obtidos, utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Foram feitas análises de soluções dos compostos em acetonitrila, MeOH,  $\text{CHCl}_3$  e outros solventes apropriados à 25°C nas concentrações entre  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . As medidas foram feitas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e 10 cm (para soluções em clorofórmio\*), monitorando a região de 1100 a 190 nm, com resolução de 0,5 nm. \*Foram preparadas soluções saturadas dos compostos trinucleares e filtradas, já que estes, possivelmente, dissociaram nos demais solventes.

### 3.1.9. Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN foram obtidos, utilizando um espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4T do Departamento de Química da UFSCar. Os solventes utilizados para realizar as medidas foram clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e DMSO- $\text{d}_6$  (Cambridge Isotopic Laboratories – CIL), contendo o padrão trimetilsilano (TMS). As amostras foram preparadas com adição de 10-20 mg de composto a tubo de 5 mm com posterior adição de 600  $\mu\text{L}$  do solvente. No entanto para a diferenciação entre o  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  e o  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  por RMN  $^{13}\text{C}$  fez-se necessário o uso do equipamento BRUKER ARX 400 MHz 9,4 equipado com três (3) sondas: 4 mm CP/MAS para amostras sólidas. Os dados foram interpretados e tratados com os programas SpinWorks 3 e MestReNova 6.0.2-5475.

### 3.1.10. Medidas de condutividade

As medidas de condutância foram obtidas pelo condutivímetro MARCONI MA-521, utilizando soluções dos complexos em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMSO e metanol na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3.1.11. Cristalografia por difração de raios X

Para o composto  $[\text{Cu}(\text{Hsaldmen})]$  a resolução da estrutura cristalográfica por difração de raios X foi feita em colaboração com o Prof. Dr. Victor Deflon, no IQSC-USP, utilizando o Difratômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com duas micro fontes, de cobre e molibdênio, e sistema OXFORD de baixa temperatura.

### 3.1.12. Testes de oxidação catalítica do 3,5-DTBC

Primeiramente, preparou-se uma solução com solventes apropriados (MeOH) saturada de oxigênio molecular, borbulhando constantemente, em sistema aberto (fração molar de O<sub>2</sub> a 25°C em MeOH (4,15x10<sup>-4</sup>), concentração aproximada de 1,04x10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>; apresentado por KRETSCHMER e coautores e citado por BATTINO [72]). Prepararam-se outras duas soluções desaeradas, uma com o complexo na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> e outra solução do 3,5-DTBC na concentração de 1x10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> do substrato.

Para o complexo [Cu{Cu(OEtsaldmen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (único complexo que se mostrou solúvel em 50 mL de CHCl<sub>3</sub>), preparou-se uma solução na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>.

Adicionaram-se à cubeta volumes adequados das três soluções previamente preparadas a fim de manter constante a [Cat] = 3,0x10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> e variar a [S] (3,0x10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> - 3,0x10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>), num volume total de 3,3 mL.

Monitorou-se a 25°C a absorvância, através do espectrofotômetro, na região de 400 nm (região de máxima absorvância do produto, 3,5-DTBQ e o 3,5-DTBC, praticamente não absorve), em função do tempo, durante 120s. Como referências, na outra cubeta, foram utilizadas soluções com solvente e quantidade de complexos, mantendo a mesma [Cat] = 3,0x10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> a fim de descontar a absorção referente ao complexo. Para cada concentração de substrato foi obtido um valor de V<sub>0</sub>, assim foram plotados gráficos de V<sub>0</sub> em função de [S].

Com os dados obtidos, plotou-se os gráficos das velocidades iniciais em função da concentração de substrato. Com os programas *table curve e origin* selecionou-se a equação  $y = (a \cdot x)/(b + x)$ , pois a forma desta equação coincide com a equação de Michaelis-Menten que é dada por  $V_0 = (V_{\max} \cdot [S])/(K_M + [S])$  [73, 74].



Observaram-se boas adequações dos dados experimentais e das curvas geradas pela equação. Obtendo, por fim, os parâmetros cinéticos típicos de uma catálise enzimática.

## PARTE II

### 3.2. Complexos de Zinco(II) com aminotroponiminas para polimerizações

#### 3.2.1. Reagentes

Todas as reações contendo compostos sensíveis ao ar e / ou humidade foram realizadas sob uma atmosfera de argônio, utilizando técnicas padrão de Schlenk e/ou *glovebox*.

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Aldrich com pureza maior que 95% e usados com tratamentos prévios, quando necessários.

A tropolona foi sintetizada partindo do dicitropentadieno (FIGURA 3.2).

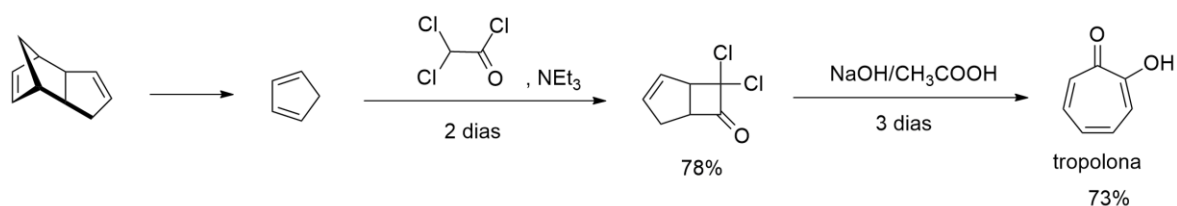


FIGURA 3.2 - Rota sintética da tropolona utilizada.

As anilinas foram destiladas antes do uso.

Obteve-se tolueno, diclorometano e pentano secos a partir de um sistema de purificação de solventes MBraun MB-SPS-800. O 2-propanol foi seco com peneiras moleculares.

A BBL foi tratada com BaO para remover os contaminantes do ácido crotônico. Após verificação da pureza por meio de espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ , o BBL foi seco sobre hidreto de cálcio e destilado em sistema inerte antes da polimerização.

### 3.2.2. Síntese dos precursores e das ATIHS

Todos os compostos sintetizados em cada etapa foram devidamente caracterizados.

2-aminotroponas (aromáticas) (1a–3a). Em um frasco Schlenk preaquecido adicionou-se 2 triflatotropona (1,20 g, 4,72 mmol, 1,00 eq.), carbonato de céscio (2,15 g, 6,61 g, 1,40 eq.), rac-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (29,4 mg, 47,2  $\mu\text{mol}$ , 0,01 eq.), tris(dibenzilidenoacetono)dipaladio (21,6 mg, 23,6  $\mu\text{mol}$ , 0,005 eq.) e a respectiva anilina (6,14 mmol, 1,30 eq.) foi dissolvida em tolueno e a mistura aquecida a 90 °C por 24 h. O produto foi filtrado e separado por cromatografia de camada delgada (TLC) (hexano/acetato de etila = 20:1, TLC  $R_f$  = 0,2).

N,N'-aminotroponiminas dissustituídos (1b–3b). Foi dissolvido tetrafluoroborato de trietiloxônio (0,47 g, 2,48 mmol, 1,05 eq.) em um frasco seco e preaquecido contendo diclorometano seco e foi adicionado as respectivas 2-aminotropona 2a–c (2,36 mmol, 1,00 eq.),

Após 3 h de agitação a temperatura ambiente, foi adicionada anilina (1,10 g, 11,4 mmol, 5,00 eq.) e a solução resultante foi agitada por 48 h. O produto foi extraído com uma solução de NaOH (1mol/L, 10mL) e diclorometano (2 x 10 mL). Um óleo marrom escuro foi obtido após cromatografia em coluna de sílica gel (hexano / acetato de etila = 30: 1, TLC  $R_f$ = 0,6)

### 3.2.3. Sínteses dos complexos ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> I-III

Os ligantes 1b–3b (0.610 mmol, 1.00 eq.) foram dissolvidos em um frasco de Schlenk com 10 mL de tolueno. Foi adicionado Zn(NTMS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0,670 mmol, 1,10 eq.) e agitado por 3 horas (para o ligante 3a 24 h 0 °C/25°C e 72 h a 100 °C) na temperatura ambiente o solvente foi removido por vácuo. Os Complexos II e III foram obtidos por recristalização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano a –35 °C. Complexação de 1b rendimento de 50% homoléptico e 50% heteroléptico (FIGURA 3.3).

A recristalização de uma solução saturada em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano resultou em cristais do complexo homoléptico, onde a espécie heteroleptica foi separada com altos rendimentos e de maneira inédita.

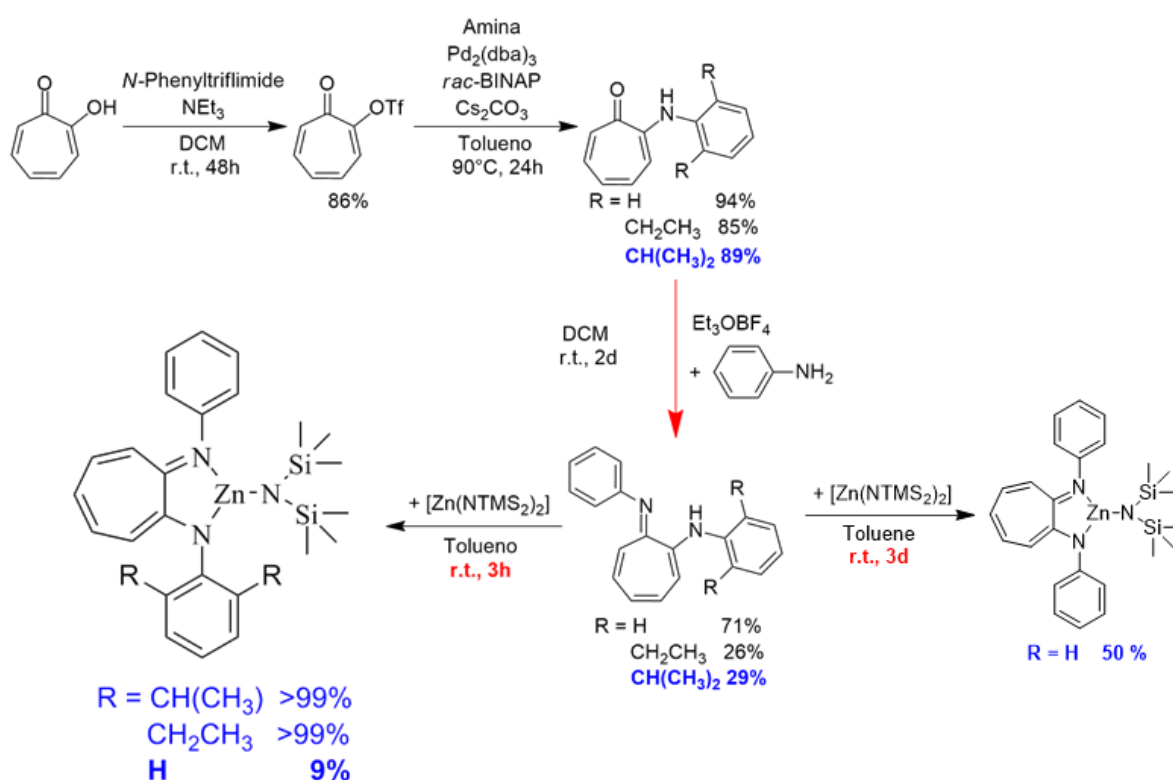


FIGURA 3. 3 - Esquema da rota sintética dos complexos (I-III)

### 3.2.4. Análises Elementares

As medidas de análise elementar foram realizadas no laboratório de microanálise do Departamento de Química Inorgânica da TUM.

### 3.2.5. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

As medidas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas no equipamento Bruker AVIII-300 e AVIII-500 Cryo. Os deslocamentos químicos foram calibrados com o padrão TMS, já presente no solvente. Os solventes deuterados foram secos com a adição de peneiras moleculares (3 Å).

### 3.2.6. CG-MS

As medidas de CG-MS foram realizadas no equipamento Agilent GC-7890B with Autosampler Technologies Mass Hunter Spectrometer (EI, 70eV).

### 3.2.7. Cristalografia por difração de raios X

As medidas de cristalografia foram realizadas no laboratório Catalysis Research Center: Single Crystal XRD (SCXRD do CRC), na TUM. Os dados de intensidade de raios-X foram coletados em um difratômetro de raios-X para monocristal equipado com um detector CMOS (Bruker Photon-100), um ânodo rotativo (Bruker TXS) com radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e um espelho óptico Helios. Usando o pacote de software APEX III ou um difratômetro de raios-X para monocristal equipado com um detector CMOS (Bruker Photon-100), uma micro fonte IMS com radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e um espelho Helios óptico usando o pacote de software APEX III. A medição foi realizada

em cristais individuais revestidos com éter perfluorinado. O cristal foi fixado no topo de um micro-analisador, transferido para o difratômetro e congelado sob um fluxo de nitrogênio frio.

### 3.2.8. IV *in situ*

As medidas de IV *in situ* foram realizadas sob atmosfera de argônio, usando um sistema ATR-IR MettlerToledo com agitação (FIGURA 3.3).

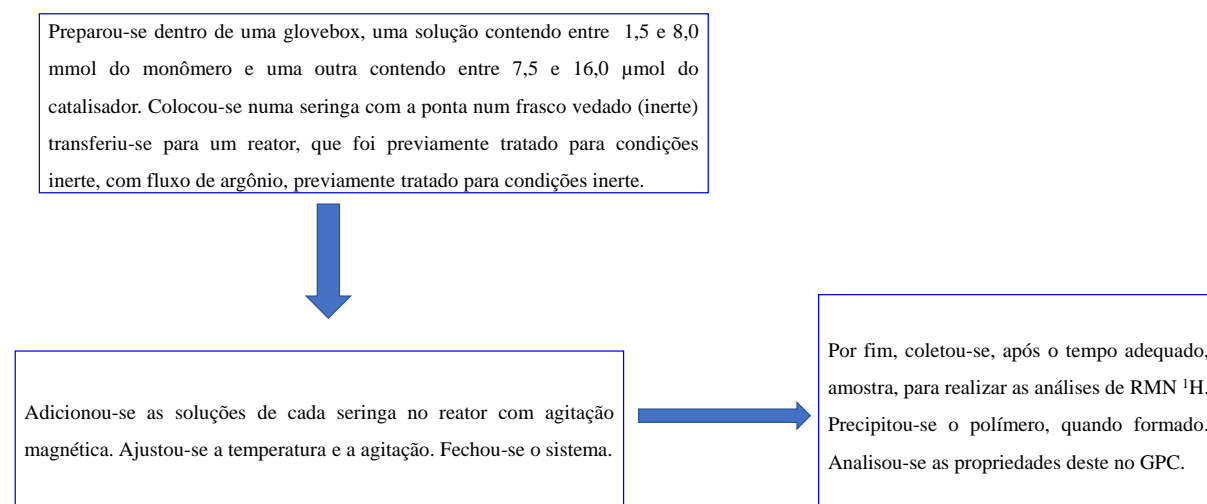


FIGURA 3.4 - Fluxograma do procedimento para as medidas de IV *in situ*.

### 3.2.9. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As medidas cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas em um Varian PL-GPC 50 usando THF (grau HPLC), com 0,22 g L<sup>-1</sup> de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e fluxo de 1 mL/min a 40 °C. O padrão utilizado, para a calibração foi o poliestireno.

## 4. Resultados e discussão

### PARTE I

#### 4.1. Complexos mono- e trinucleares de Níquel(II) e de Cobre(II) com ligantes do tipo salen para oxidação de catecóis

##### 4.1.1. Dados gerais das bases de Schiff do tipo salen

Nenhumas das bases de Schiff sintetizadas são inéditas. Diante disso, as seções dedicadas às caracterizações das bases de Schiff tem o intuito de determinar se estas foram obtidas com êxito, para posteriores comparações com complexos e se serviam de ligantes adequados para as complexações.

Os dados gerais das bases de Schiff do tipo salen, que foram sintetizadas (FIGURA 4.1), são mostrados na TABELA 4.1. As sínteses tiveram rendimentos altos (>77,6%). As cores amareladas e amarronzadas dos compostos pode ser um indicativo de propriedades espectroscópicas distintas. Os dados de P.F. e análise elementar indicam pureza consideravelmente alta, com exceção dos compostos 3OHsalen, 3OMesalen, 3OHsalpn, 3OMesalpn e 3OEtalpn, que apresentam desvios elevados nos valores de análise elementar. Os dados de P.F. indicam que a introdução dos grupos substituintes, no anel aromático, aumentam seus respectivos P.F., especialmente com 3OH, pois este pode fornecer ligações de hidrogênio intra- e intermolecular como interações adicionais. No entanto, quando se introduz dois grupos CH<sub>3</sub> nas diaminas, observa-se a diminuição do P.F., pois podem dificultar o empacotamento da rede cristalina.

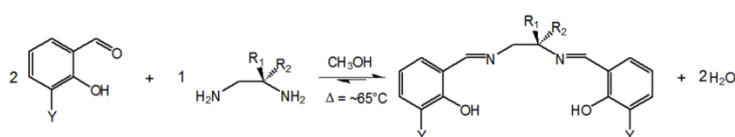


FIGURA 4.1 - Ilustração do esquema reacional para a obtenção das bases de Schiff do tipo salen.

TABELA 4.1 - Dados gerais das bases de Schiff do tipo salen.

Composto	Fórmula Molecular	M. M. [g/mol]	Cor	P. F. [°C]	Rendimento [%]	Análise elementar calculado (experimental) [%]		
						C	H	N
<b>Hsalen</b>	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	268,31	Amarelo	124 – 128	88,9	71,62 (72,06)	6,01 (6,11)	10,44 (10,22)
<b>3OHsalen</b>	$C_{16}H_{16}N_2O_4$	300,31	Amarelo	210 – 212	83,5	63,99 (65,13)	5,37 (5,74)	9,33 (9,38)
<b>3OMesalen</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	328,36	Amarelo	164 – 166	89,3	65,84 (66,12)	6,14 (5,89)	8,53 (9,35)
<b>3OEtsalen</b>	$C_{20}H_{24}N_2O_4$	356,42	Amarelo	175 – 179	87,3	67,40 (67,10)	6,79 (6,91)	7,86 (7,28)
<b>Hsalpn</b>	$C_{17}H_{18}N_2O_2$	282,34	Amarelo	160 – 165	83,5	72,32 (72,49)	6,43 (5,54)	9,92 (8,96)
<b>3OHsalpn</b>	$C_{17}H_{18}N_2O_4$	314,34	Amarelo	180 – 184	79,4	64,96 (62,13)	5,77 (4,88)	8,91 (8,10)
<b>3OMesalpn</b>	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	342,39	Amarelo	159 – 161	84,0	66,65 (64,20)	6,48 (6,20)	8,18 (7,48)
<b>3OEtsalpn</b>	$C_{21}H_{26}N_2O_4$	370,44	Marrom	162 – 166	89,0	68,09 (65,90)	7,07 (5,91)	7,56 (6,32)
<b>Hsaldmen</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	296,36	Amarelo	89 – 92	80,1	72,97 (72,21)	6,80 (6,38)	9,46 (9,05)
<b>3OHsaldmen</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	328,36	Amarelo	131 – 135	79,8	65,84 (65,13)	6,14 (5,32)	8,53 (7,61)
<b>3OMesaldmen</b>	$C_{20}H_{24}N_2O_4$	356,42	Amarelo	109 – 111	81,4	67,40 (66,38)	6,79 (6,16)	7,86 (6,83)
<b>3OEtsaldmen</b>	$C_{22}H_{28}N_2O_4$	384,47	Marrom	119 – 122	77,6	68,73 (67,50)	7,34 (6,11)	7,29 (6,37)



#### 4.1.2. Dados gerais dos complexos mononucleares de Ni(II) e de Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen

Apenas um dos complexos mononucleares sintetizadas é inédito, que é o [Cu(3OEtaldmen)]. Diante disso, as seções dedicadas às caracterizações dos complexos mononucleares tem o intuito de determinar se estes foram obtidos com êxito, para posteriores comparações com complexos trinucleares e se serviam de metaloligantes adequados para as complexações.

Os dados gerais dos complexos mononucleares com bases de Schiff do tipo salen, que foram sintetizadas (FIGURA 4.2), são mostrados na TABELA 4.2. As sínteses tiveram rendimentos elevados (>70,1%). As cores diferentes dos compostos, no estado sólido, pode ser um indicativo de propriedades espectroscópicas distintas. Os dados de P.F. e análise elementar indicam pureza consideravelmente alta, com exceção dos compostos [Cu(3OHsalen)], [Cu(Hsalpn)], [Cu(Hsaldmen)], [Cu(3OEtaldmen)], que apresentam desvios elevados nos valores de análise elementar, possivelmente apresentam água na sua rede cristalina. Com os dados de P.F. dos complexos mononucleares não foi verificado um padrão simplificado. Seguindo a série dos [Cu(Ysaldmen)], observa-se uma relação direta como no caso dos seus respectivos ligantes livres. Para os outros casos, pode ser que os fatores de empacotamento da rede cristalina sejam mais complexos.

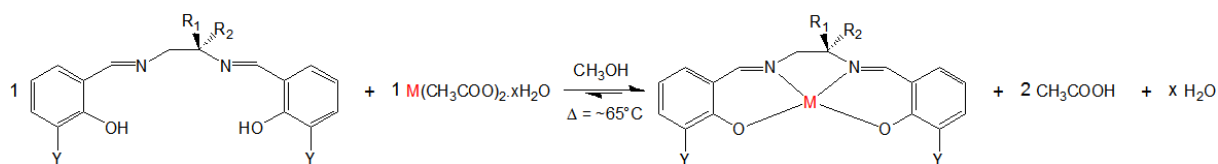


FIGURA 4.2 - Ilustração do esquema reacional para a obtenção dos complexos mononucleares com bases de Schiff do tipo salen.

TABELA 4.2 - Dados gerais dos complexos mononucleares de Ni(II) e de Cu(II) com bases de Schiff do tipo salen.

Composto	Fórmula Molecular	M.M. [g/mol]	Cor	P.F. [°C]	Rendimento [%]	Análise elementar calculado (experimental) [%]		
						C	H	N
[Cu(Hsalen)]	$C_{16}H_{14}N_2O_2Cu$	329,84	Verde	316-317	89,6	58,26 (58,81)	4,28 (4,65)	8,49 (8,91)
[Cu(3OHsalen)]	$C_{16}H_{14}N_2O_4Cu$	361,84	Verde	> 360 (d)	92,2	53,11 (54,35)	3,90 (4,21)	7,74 (7,83)
[Cu(3OMesalen)]	$C_{18}H_{18}N_2O_4Cu$	389,89	Verde escuro	> 360 (d)	70,1	55,45 (55,02)	4,65 (4,22)	7,18 (6,77)
[Cu(3OEtSalen)]	$C_{20}H_{22}N_2O_4Cu$	417,95	Violeta	248 – 250	77,0	57,47 (56,77)	5,31 (5,21)	6,70 (5,99)
[Cu(Hsalpn)]	$C_{17}H_{16}N_2O_2Cu$	343,87	Violeta	308 – 311	88,4	59,38 (60,01)	4,69 (4,18)	8,15 (7,18)
[Cu(Hsaldmen)]	$C_{18}H_{18}N_2O_2Cu$	357,89	Violeta	301 – 302	92,1	60,41 (58,61)	5,07 (5,02)	8,15 (7,36)
[Cu(3OHsaldmen)]	$C_{18}H_{18}N_2O_4Cu$	389,89	Violeta	330 – 334	91,0	55,45 (56,90)	4,65 (5,34)	7,18 (6,20)
[Cu(3OMesaldmen)]	$C_{20}H_{22}N_2O_4Cu$	417,95	Violeta	305 – 308	90,6	57,47 (56,86)	5,31 (5,42)	6,70 (6,90)
[Cu(3OEtSaldmen)]	$C_{22}H_{26}N_2O_4Cu$	446,00	Violeta	309 – 311	89,4	59,25 (57,61)	5,88 (6,41)	6,28 (5,32)
[Ni(Hsalen)]	$C_{16}H_{14}N_2O_2Ni$	324,99	Vermelho	311 – 312	91,3	59,13 (59,01)	4,34 (4,69)	8,62 (7,90)

\*(d) = decomposição

#### 4.1.3. Dados gerais dos complexos trinucleares de Cu(II) e Ni(II)

Todos os complexos trinucleares sintetizadas são inéditos, exceto os compostos  $[Cu\{Cu(3OEtSaldmen)\}_2(ClO_4)_2]$ . As seções dedicadas às caracterizações dos complexos trinucleares tem o intuito de determinar se estes foram obtidos com êxito, possibilitando comparações com os mononucleares.

Os complexos trinucleares foram sintetizados, partindo dos complexos mononucleares, já que a alternativa de partir dos complexos dinucleares não forneceram os compostos trinucleares como produtos principais das reações, pois os 2 ligantes cloro não devem labilizar (FIGURA 4.3).

Os dados gerais dos complexos trinucleares com bases de Schiff do tipo salen são mostrados na TABELA 4.3.

As sínteses tiveram rendimentos reacionais altos (>58,8%). As cores dos compostos, no estado sólido, também são diferentes, podendo ser um indicativo de propriedades espectroscópicas distintas. GRENTHE e coautores correlacionaram a proximidade da ligação  $\text{ClO}_3\text{O}-\text{Cu}$  com as cores resultante dos compostos. Possivelmente quando os íons percloratos estão distantes, a geometria do cobre ligado a estes deve aproximar da quadrática plana, conferindo cora avermelhado, já que exigem energia maior para que a transições eletrônicas dos níveis d-d ocorram. Já quando os íons percloratos estão próximos, a geometria do cobre ligado a estes deve aproximar da octaédrica, conferindo cora azulada ou violeta, pois exigem energia menor para que a transições eletrônicas dos níveis d-d ocorram [75]. As cores dos sólidos obtidos são coerentes com as explicações citadas.

Os dados de análise elementar indicam pureza consideravelmente alta para praticamente todos os compostos, pois apresentam desvios relativamente pequenos. Os dados de ponto de fusão foram obtidos até  $250\text{ }^\circ\text{C}$  e a maioria se decompôs, somente o composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  fundiu entre  $210$  e  $212\text{ }^\circ\text{C}$ .

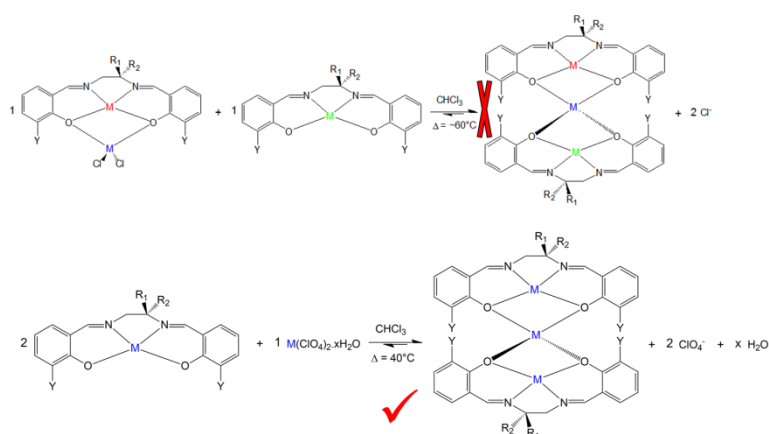


FIGURA 4.3 - Ilustração dos esquemas reacionais testados para a obtenção dos complexos trinucleares com bases de Schiff do tipo salen. O procedimento realizado com sucesso foi o que parte de complexos mononucleares e percloratos dos íons metálicos escolhidos.

TABELA 4.3 - Dados gerais dos complexos trinucleares de Ni(II) e de Cu(II).

Composto	Fórmula Molecular	M. M. [g/mol]	Cor	P. F. [°C]	Rend [%]	Análise elementar calculado (experimental) [%]		
						C	H	N
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cu}_3$	922,13	Vermelho	> 250 (d)	70,1	41,68 (42,37)	3,06 (3,59)	6,08 (6,78)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	986,13	Rosa	> 250	72,2	38,97 (38,91)	2,86 (2,42)	5,68 (6,02)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	1042,23	Violeta	> 250 (d)	58,8	41,49 (41,27)	3,48 (3,11)	5,38 (4,81)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtSalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	1098,34	Violeta	> 250 (d)	66,5	43,74 (43,42)	4,04 (5,12)	5,10 (4,78)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cu}_3$	978,24	Violeta	> 250 (d)	64,8	44,20 (45,38)	3,71 (4,01)	5,73 (5,71)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	1042,23	Marrom	> 250	61,7	41,49 (42,17)	3,48 (4,11)	5,38 (5,92)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	1098,34	Marrom	> 250 (d)	60,2	43,74 (43,71)	4,04 (4,24)	5,10 (5,43)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtSaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$	1154,45	Marrom	210-212	59,9	45,78 (44,69)	4,54 (5,01)	4,85 (4,37)
$[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ni}_3$	907,57	Amarelo Alaranjado	> 250	82,3	42,35 (43,41)	3,11 (3,19)	6,17 (7,24)

\*(d) = decomposição

#### 4.1.4. Testes de solubilidades de todos os compostos

São mostrados nas TABELAS 4.4, 4.5 e 4.6 os dados dos testes de solubilidades. Os resultados qualitativos serviram para verificar qual solvente seria apropriado para realizar eventual purificação e principalmente para realizar as caracterizações que exigiam a preparação de soluções. Com as outras técnicas de caracterizações, verificou-se que, possivelmente, os complexos trinucleares se dissociaram nos solventes em que eram solúveis e em água. Esse fenômeno dificultou as análises de várias caracterizações dos compostos trinucleares.

TABELA 4.4 - Dados dos teste de solubilidade das bases de Schiff do tipo salen.

Composto	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	Tolueno	DMSO	CHCl <sub>3</sub>
Hsalen	I	S	S	S	S	S	S	S
3OHsalen	I	S	S	S	S	S	S	PS
3OMesalen	I	S	S	S	S	PS	S	PS
3OEtsalen	PS	S	S	S	S	S	S	S
Hsalpn	I	S	S	S	S	S	S	S
3OHsalpn	I	S	S	S	S	S	S	PS
3OMesalpn	I	S	S	S	S	PS	S	PS
3OEtsalpn	PS	S	S	S	S	PS	S	PS
Hsaldmen	I	S	S	S	S	S	S	S
3OHsaldmen	I	S	S	S	S	PS	S	PS
3OMesaldmen	I	S	S	S	S	S	S	PS
3OEtsaldmen	PS	S	S	S	S	PS	S	PS

\* S = solúvel (solução sem precipitado); PS = parcialmente solúvel (solução com mudança de cor, mas ainda com sólido presente); I = insolúvel (solução sem mudança de cor e com sólido)

TABELA 4.5 - Dados dos teste de solubilidade dos complexos mononucleares.

Composto	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	Tolueno	DMSO	CHCl <sub>3</sub>
[Cu(Hsalen)]	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(3OHsalen)]	I	S	S	S	S	S	S	PS
[Cu(3OMesalen)]	I	S	S	S	S	PS	S	PS
[Cu(3OEtsalen)]	PS	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(Hsalpn)]	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(Hsaldmen)]	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(3OHsaldmen)]	I	S	S	S	S	PS	S	PS
[Cu(3OMesaldmen)]	I	S	S	S	S	S	S	PS
[Cu(3OEtsaldmen)]	PS	S	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(Hsalen)]	I	S	S	S	S	PS	S	PS

\* S = solúvel (solução sem precipitado); PS = parcialmente solúvel (solução com mudança de cor, mas ainda com sólido presente); I = insolúvel (solução sem mudança de cor e com sólido)

TABELA 4.6 - Dados dos teste de dissociação dos complexos trinucleares.

Composto	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	Tolueno	DMSO	CHCl <sub>3</sub>
[Cu{Cu(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	S	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OHsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	PS	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OMesalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	S	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OEtSalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	S	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(Hsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	S	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OHsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	PS	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OMesaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	PS	S	S	I	S	PS
[Cu{Cu(3OEtSaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	PS	S	S	I	S	PS
[Ni{Ni(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	PS	S	S	S	S	I	S	PS

\* S = solúvel (solução sem precipitado); PS = parcialmente solúvel (solução com mudança de cor, mas ainda com sólido presente); I = insolúvel (solução sem mudança de cor e com sólido)

#### 4.1.5. Espectros vibracionais na região do IV das bases de Schiff tipo salen

Um exemplo representativo de espectros vibracionais das bases de Schiff do tipo salen é o próprio salen (FIGURA 4.4). Os dados dos espectros vibracionais no IV das bases de Schiff foram interpretados, comparando compostos que se assemelham, inclusive com espectros praticamente similares e que já foram relatados na literatura [37, 38, 51, 68, 76, 77]. A TABELA 4.7 mostra os principais modos vibracionais em cm<sup>-1</sup> com as tentativas de atribuições. Devido à presença do grupo hidroxila (OH), esperava-se que os espectros dos ligantes apresentassem bandas fortes entre 3800 e 3300 cm<sup>-1</sup> devido aos estiramentos (ν(O-H)), mas foram verificadas somente para os ligantes com 3OH como substituinte, nos demais foram observadas bandas mais largas em frequências menores. Esta análise pode ser justificada pelo fato da ligação de hidrogênio OH...N=C formada enfraquecer a ligação OH, um fenômeno parecido foi verificado na espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H. As bandas referentes aos estiramentos das ligações do hidrogênio ligado ao carbono da

imina ((C-H)<sub>im</sub>=CH-) e  $\nu(\text{C-H})$  dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos e CH aromáticos foram observadas na região de 3080-2920 cm<sup>-1</sup>. Entre 1680 e 1600 cm<sup>-1</sup>, bandas referentes ao grupo imina (C=N) foram verificadas, com desdobramento nos 3Ysaldmen. Entre 1570-1525 cm<sup>-1</sup>, identificaram-se bandas referentes às vibrações de estiramentos ( $\nu(\text{C-C})$ ) aromáticos. Na região de 1400-1315 cm<sup>-1</sup>, aparecem bandas associadas aos estiramentos ( $\nu(\text{C-N})$ ). Entre 1310-1235 cm<sup>-1</sup>, encontraram-se bandas referentes aos estiramentos ( $\nu(\text{C-O})$ ). As bandas referentes ao estiramento simétrico ( $\nu(\text{C-O-C})$ ), aparecem na região de 1090-1060 cm<sup>-1</sup> para os compostos com substituintes 3OMe e 3OEt. Entre 735 e 540 cm<sup>-1</sup> várias bandas que podem ser atribuídas aos estiramentos ( $\nu(\text{C-H})$ ) e às deformações angulares  $\delta(\text{C-H})$  das ligações alifáticas e a região de 490-470 cm<sup>-1</sup> atribuídas às deformações angulares fora do plano das ligações C-H aromático foram observadas.

TABELA 4.7 - Atribuições das bandas características dos compostos bases de Schiff às frequências de vibração.

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$	$\nu(\text{OH}\cdots\text{N}=\text{C})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	$\delta(\text{C-H})$
salen	-	3011	2555	1639	1606	1393	1286	-	570
3OHsalen	3605	3020	2544	1635	1605	1390	1285	-	572
3OMesalen	-	3018	2546	1638	1600	1392	1286	1055	571
3OEtSalen	-	3022	2542	1634	1601	1390	1285	1027	570
salpn	-	3050	2548	1622	1601	1391	1306	-	545
3OHsalpn	3615	3031	2530	1628	1600	1396	1279	-	551
3OMesalpn	-	3039	2546	1627	1601	1399	1272	1074	544
3OEtSalpn	-	3038	2540	1629	1604	1398	1271	1022	550
saldmen	-	3039	2530	1625,1622	1605,1601	1386	1279	-	577
3OHsaldmen	3613	3035	2529	1629,1626	1609,1605	1392	1274	-	576
3OMesaldmen	-	3040	2530	1629,1627	1608,1604	1388	1272	1076	578
3OEtSaldmen	-	3044	2528	1630,1627	1609,1603	1389	1270	1016	575

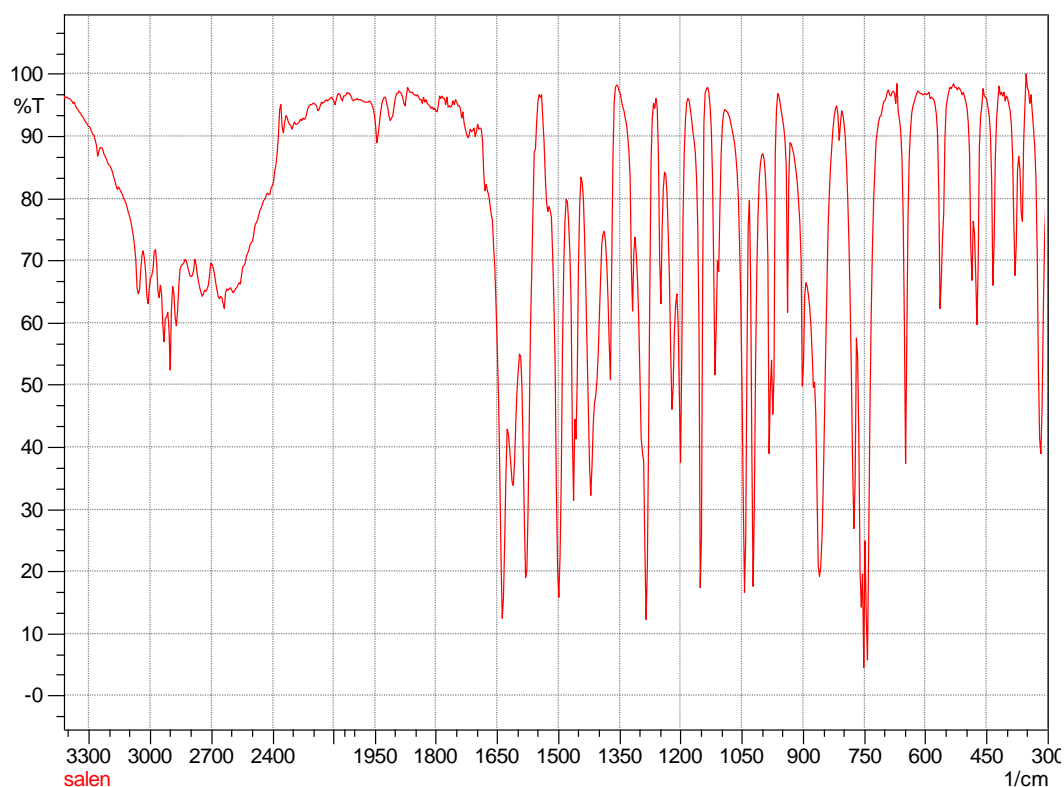


FIGURA 4.4 - Espectro vibracional (Transmitância (%)) por Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no IV do Hsalen.

#### 4.1.6. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos mononucleares

Um exemplo de comparação relevante para mostrar as alterações que são causadas, quando um ligante (base de Schiff) livre é complexado com diferentes íons metálicos, é a comparação entre Hsalen,  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  e  $[\text{Cu}(\text{Hsalen})]$  (FIGURA 4.5). Os dados dos espectros vibracionais no IV dos complexos mononucleares com bases de Schiff foram interpretados, comparando compostos que se assemelham e que já foram relatados na literatura [37, 38, 51, 68, 76-78]. A TABELA 4.8 mostra os principais modos vibracionais em  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas que foram atribuídas.



TABELA 4.8 - Atribuições das bandas características dos compostos mononucleares às frequências de vibração.

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{C=N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
[Cu(Hsalen)]	-	3012f	1650F	1631F	1391m	1303m	-	616m 573m	468m 440m
[Cu(3OHsalen)]	3602m	3014f	1634F	1612F	1402m	1264m	-	613m 584m	483m 442m
[Cu(3OMesalen)]	-	3010f	1633F	1610F	1401m	1285m	1232F	610m 580m	470m 444m
[Cu(3OEtSalen)]	-	3011f	1627F	1609F	1396m	1298m	1240F	605m 570m	467m 440m
[Cu(Hsaldmen)]	-	3009f	1626F	1616F	1393m	1297m	-	600m 574m	486m 466m
[Cu(3OHsaldmen)]	-	3010f	1650F	1626F	1393m	1277m	-	620m 579m	486m 450m
[Cu(3OMesaldmen)]	3572m	3012f	1636F	1626F	1399m	1295m	1245F	602m 571m	486m 446m
[Cu(3OEtSaldmen)]	-	3024f	1640F	1627F	1394m	1314m	1250F	604m 573m	485m 446m
[Ni(Hsalen)]	-	3030f	1629F	1602F	1386m	1315m	-	630m 600m	469m 435m

\* f = (até 2/3 da intensidade máxima); m = (até 2/3 da intensidade máxima); F = Forte (a partir de 2/3 da intensidade máxima) [77].

Uma notável diferença nos espectros dos complexos é a ausência do grupo hidroxila (OH), com bandas fortes entre 3800 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos ( $\nu(\text{O-H})$ ), indicando que o composto esteja desprotonado, exceto para os ligantes com 3OH como substituinte. Além disso, a ausência do estiramento  $\nu(\text{OH}\cdots\text{N}=\text{C})$  reforça a ocorrência da coordenação.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações do hidrogênio ligado ao carbono da imina ( $(\text{C-H})_{\text{im}}=\text{CH-}$ ) e ( $\nu(\text{C-H})$ ) dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos e CH aromáticos ainda permaneceram presentes na região de 3080-2920  $\text{cm}^{-1}$ , mas com pequenos deslocamentos em relação aos ligantes livres. Entre 1680 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , bandas referentes ao modo vibracional do grupo imina (C=N) foram verificadas, mantendo alguns desdobramentos nos [Cu(3Ysaldmen)] e com deslocamentos relevantes, quando comparado com seus respectivos ligantes livres (FIGURA 4.5).

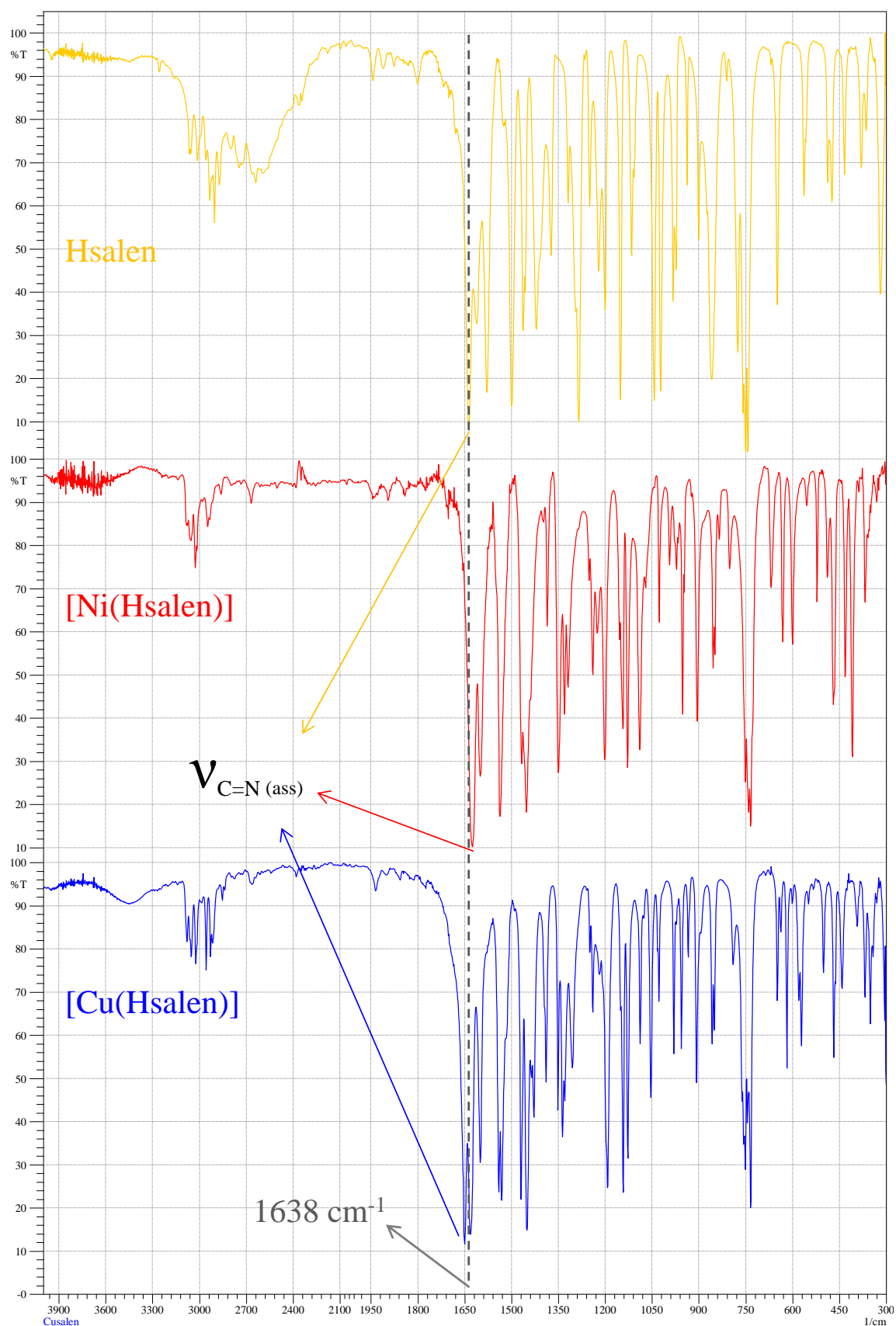


FIGURA 4.5 - Espectros vibracionais no IV do Hsalen (amarelo), [Ni(Hsalen)] (vermelho) e [Cu(Hsalen)] (azul), destacando a banda do estiramento  $\nu_{\text{C=N (ass)}}$  como uma das bandas afetadas na formação dos complexos.

Entre 1570-1525  $\text{cm}^{-1}$ , identificaram-se bandas referentes às vibrações de estiramentos ( $\nu(\text{C-C})$ ) aromáticos. Na região de 1400-1315  $\text{cm}^{-1}$ , aparecem bandas associadas aos estiramentos ( $\nu(\text{C-N})$ ). Entre 1310-1235  $\text{cm}^{-1}$ , encontraram-se bandas referentes aos estiramentos ( $\nu(\text{C-O})$ ) e também com deslocamentos relevantes, quando comparado com seus respectivos ligantes livres.

Outra diferença significativa são das bandas referentes ao estiramento simétrico ( $\nu(\text{C-O-C})$ ), que aparecem na região de 1090-1060  $\text{cm}^{-1}$  para os compostos com substituintes 3MeO e 3EtO e com uma diferença intrigante, que pode levar a densidade eletrônica diferenciada em torno do átomo de oxigênio do próprio substituinte. Entre 735 e 540  $\text{cm}^{-1}$ , várias bandas podem ser atribuídas aos estiramentos ( $\nu(\text{C-H})$ ) e às deformações angulares  $\delta(\text{C-H})$  das ligações alifáticas e a região de 490-470  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às deformações angulares fora do plano das ligações C-H aromático foram observadas.

As bandas referentes aos modos de vibrações das ligações M-N estão descritas na região de 560-680  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas atribuídas aos estiramentos das ligações M-O estão descritas na região de 400-500  $\text{cm}^{-1}$  [78]. Observa-se um padrão nos deslocamentos dessas bandas, conforme altera o grupo substituinte da posição 3 no anel. Os valores dos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) encontrados para a série [Cu(Ysalen)] apresentam uma variação nos deslocamentos dos modos  $\nu\text{C}=\text{N}$  e  $\nu\text{Cu-N}$ , que segue crescendo na ordem OEt < OMe < H [38]. Já, nesses modos vibracionais, na série dos compostos [Cu(Ysaldmen)] as variações dos deslocamentos são menores e na ordem inversa os valores dos número de onda segue H < OMe < OEt (FIGURA 4.6), podendo ser devido a distorção conformacional causada pelos dois grupos  $\text{CH}_3$ .

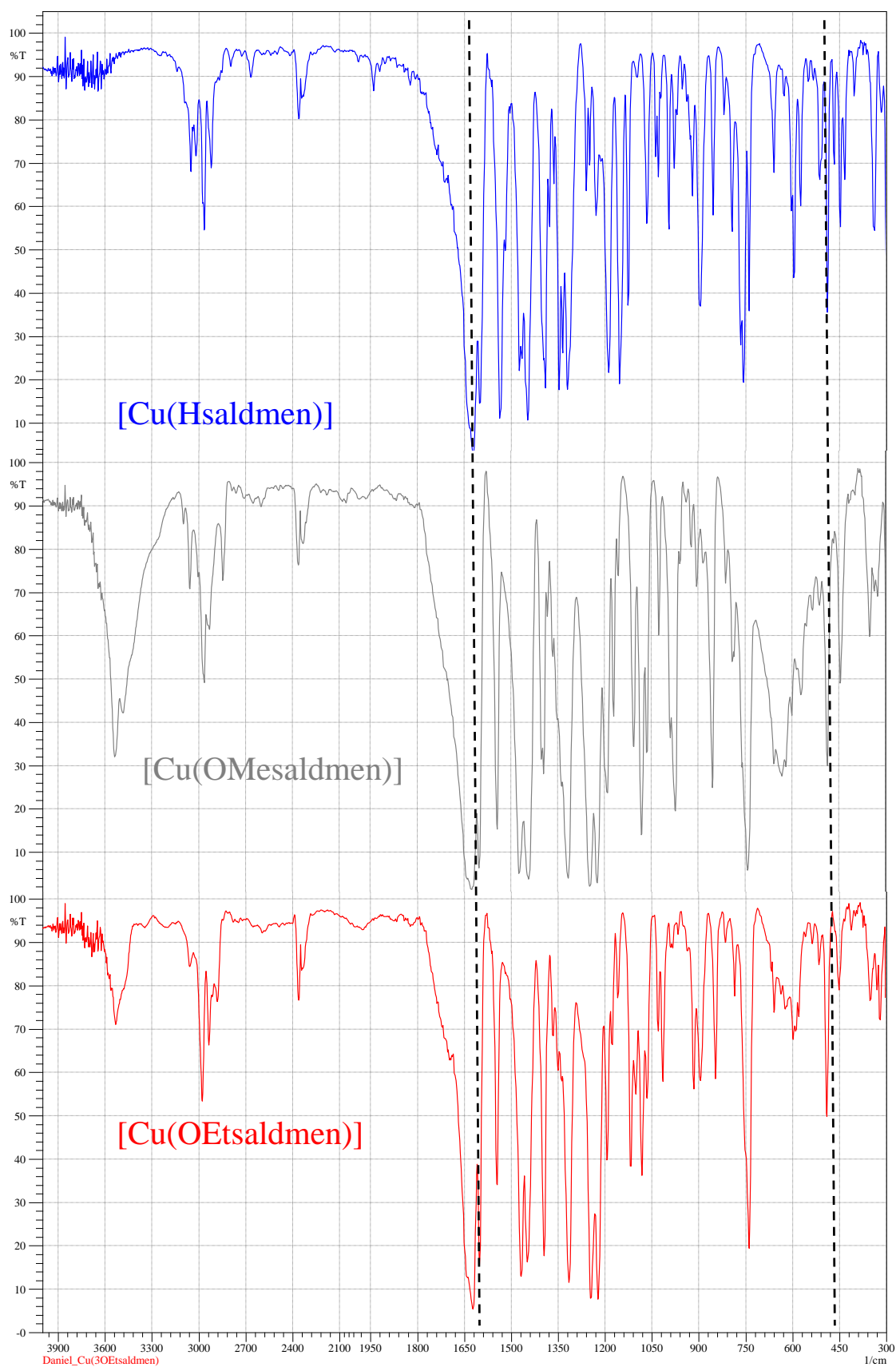


FIGURA 4.6 - Espectros vibracionais no IV do [Cu(Hsaldmen)] (azul), [Cu(3OMesaldmen)] (cinza) e [Cu(3OEtsaldmen)] (vermelho), destacando a banda do estiramento  $\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{ass})$  e  $\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$ , para verificar o efeito do substituinte.

#### 4.1.7. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos trinucleares

Os dados dos espectros vibracionais no IV dos complexos trinucleares com bases de Schiff, que na maioria são inéditos foram interpretados, utilizando referências básicas e comparações com compostos que se assemelham e que já foram relatados na literatura [50, 51, 78]. A TABELA 4.9 mostra os principais modos vibracionais em  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas que foram atribuídas.

TABELA 4.9 - Atribuições das bandas características dos compostos trinucleares às frequências de vibração.

Composto	$\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu\text{Cl}-\text{O}$	$\nu\text{M}-\text{N}$	$\nu\text{M}-\text{O}$
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1633F	1600F	1398m	1296m	1096; 1135; 1156	620F; 587f	468f; 449f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1650F	1605F	1396m	1312m	1077; 1105; 1130	627F; 590f	472f; 444f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1640F	1602m	1405m	1310m	1077; 1105; 1130	624F; 570f	468f; 440f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OEtsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1647F	1605m	1400m	1307m	1077; 1105; 1130	622F; 574f	482f; 455f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1633F	1600m	1400m	1305m	1132; 1155; 1163	620m ; 584f	465f; 446f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1624F	1610m	1386m	1315m	1080; 1106; 1134	630F; 547f	483f; 452f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1629F	1607m	1398m	1310m	1084; 1106; 1132	625m ; 571f	490f; 460f
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1633F	1605m	1396F	1307m	1077; 1102; 1125	628m ; 597f	494f; 450f
$[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	1631F	1603F	1396f	1284F	1101; 1132; 1164	628F; 540f	468f; 446f

\* f = (até 2/3 da intensidade máxima); m = (até 2/3 da intensidade máxima); F = Forte (a partir de 2/3 da intensidade máxima) [79].

Nos espectros dos compostos trinucleares (FIGURA AP. 1-8), muitas bandas se assemelham com as dos complexos mononucleares. As bandas referentes aos estiramentos das ligações do hidrogênio ligado ao carbono da imina ((C-H)<sub>im</sub>=CH-) e ( $\nu$ (C-H)) dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos e CH aromáticos ainda permaneceram presentes na região de 3080-2920 cm<sup>-1</sup>, mas com pequenos deslocamentos em relação aos metaloligantes. Uma das principais diferenças que se destaca é na região entre 1680 e 1600 cm<sup>-1</sup>, onde as bandas referentes ao modo vibracional do grupo imina (C=N) foram verificadas com deslocamentos relevantes, quando comparado com seus complexos mononucleares (FIGURA 4.7). Entre 1570-1525 cm<sup>-1</sup>, identificaram-se bandas referentes às vibrações de estiramentos ( $\nu$ (C-C)) aromáticos. Na região de 1400-1315 cm<sup>-1</sup>, aparecem bandas associadas aos estiramentos ( $\nu$ (C-N)) também deslocados para frequências maiores. Entre 1330-1255 cm<sup>-1</sup>, encontraram-se bandas referentes aos estiramentos ( $\nu$ (C-O)) deslocados para frequências maiores e desdobrados para os compostos com 3OMe e 3OEt. As bandas referentes aos modos de vibrações das ligações M-N estão descritas na região de 560-680 cm<sup>-1</sup>, e as bandas atribuídas aos estiramentos das ligações M-O estão descritas na região de 400-500 cm<sup>-1</sup> e para os compostos com substituintes OH, OMe e OEt as bandas dos modos de vibração  $\nu$ (M-O) se mostram em valores elevados de frequência, podendo ser devido a coordenação nos oxigênio dos próprios grupos substituintes [78]. Os valores de frequência (cm<sup>-1</sup>) encontrados para a série [Cu(Ysaldmen)] apresentam uma variação nos deslocamentos dos modos  $\nu$ C=N que segue crescendo na ordem OH < OMe < OEt.

Os íons percloratos podem estar como contra íons nos compostos trinucleares e também como ligantes coordenados. Quando as bandas referentes ao perclorato passam a ficar mais definidas, isto é, apresentam-se com vários sinais intensos junto da banda larga entre 1200 e 1087 cm<sup>-1</sup>, pode ser pela presença de um perclorato atuando como contra-íon e outro perclorato como ligante monodentado. O comportamento dos íons percloratos nos complexos

pode ser inferido pelas frequências dos estiramentos Cl-O. O íon perclorato livre pertence ao grupo pontual tetraédrico (Td) de elevada simetria e possui apenas dois estados fundamentais ativos no infravermelho, uma banda de alta intensidade ( $\nu_3$ ) e outra banda de baixa intensidade ( $\nu_4$ ). Embora o íon perclorato seja um fraco coordenante, ele pode se coordenar a metais de forma mono ou bidentada. A complexação desse íon a metais resulta em uma redução de simetria, onde ocorre a transição do grupo pontual de Td para  $C_{3v}$ , quando o  $ClO_4^-$  atua como ligante monodentado ou de Td para  $C_{2v}$ , quando  $ClO_4^-$  atua como ligante bidentado. Como resultado da redução da simetria, as vibrações antes degeneradas são agora desdobradas. A complexação do perclorato de forma monodentada resulta na divisão de  $\nu_3$  em duas bandas (FIGURA 4.7), enquanto que a coordenação bidentada deve resultar na divisão de  $\nu_3$  em três bandas. Independente do modo de coordenação, a banda  $\nu_4$  não deve sofrer desdobramento [78, 80, 81].

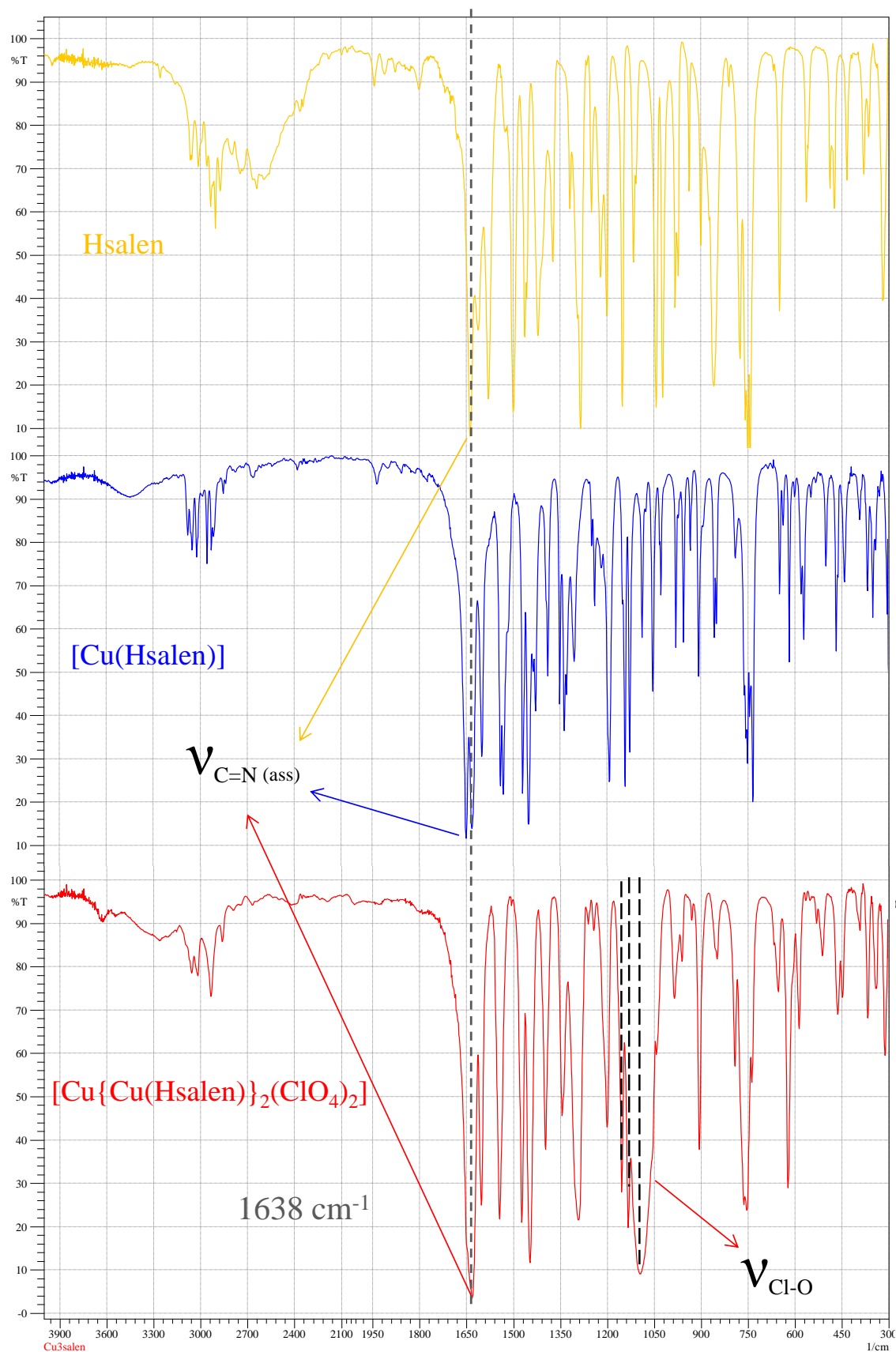


FIGURA 4.7 - Espectros vibracionais no IV do Hsalen, [Cu(Hsalen)] e [Cu{Cu(Hsalen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], destacando a banda do estiramento  $\nu_{\text{C=N (ass)}}$  como uma das bandas afetadas na formação dos complexos e a presença da  $\nu_{\text{Cl-O}}$ .



#### 4.1.8. Espectros eletrônicos na região do UV-vis dos compostos

Os dados dos espectros eletrônicos no UV-vis dos compostos foram interpretados, comparando compostos que se assemelham e que já foram relatados na literatura [50, 51, 68]. Análises mais detalhadas dos espectros eletrônicos dos ligantes livres e complexos mononucleares podem ser verificadas nas pesquisas já relatadas na literatura [37, 38, 69, 77].

Foi feita uma análise comparativa entre os compostos trinucleares, mononucleares e os ligantes livres, a fim de verificar a presença de centros metálicos em ambientes eletrônicos distintos.

São mostrados na FIGURA 4.8 perfis das transições eletrônicas que ocorrem na região do UV-vis, para alguns dos compostos.

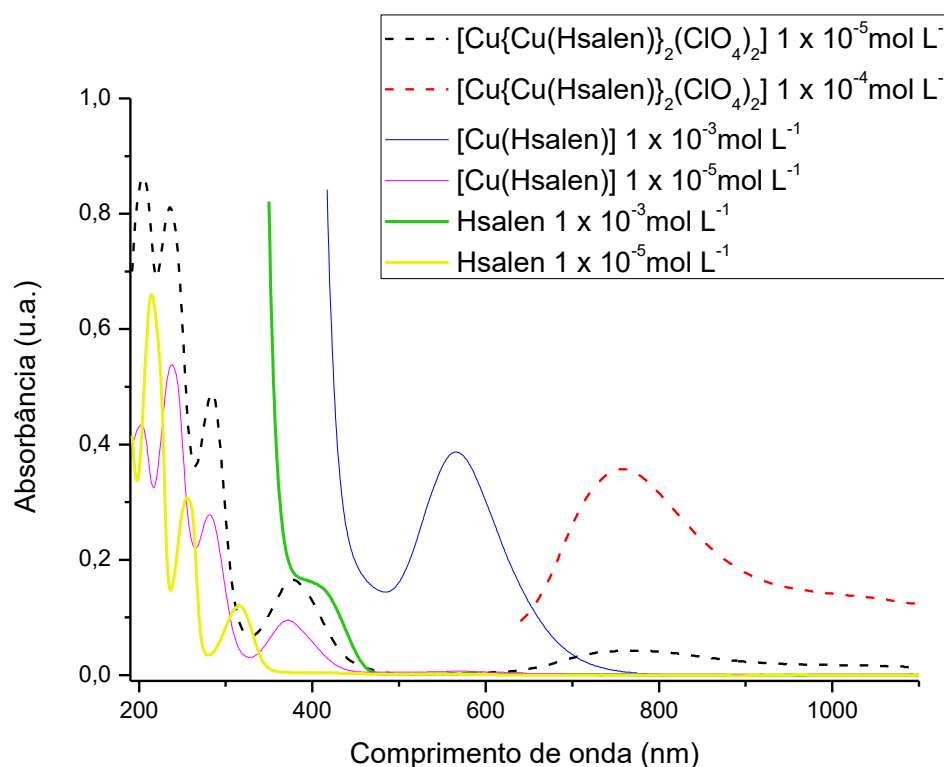


FIGURA 4.8 - Espectros eletrônico no UV-vis, em acetonitrila, para comparação entre o ligante livre (salen), o complexo mononuclear Cu e complexos trinucleares.

Com os dados obtidos nas medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) foram destacadas algumas bandas características, principalmente, para os complexos trinucleares. A TABELA 4.10 mostra as atribuições de algumas das bandas observadas. Nos espectros dos compostos trinucleares (FIGURA AP. 9-11), apesar da presença de bandas próximas a 800 nm, nota-se um valor de absorvidade molar muito elevado, bem como, a ausência das bandas na região entre 500 e 600 nm, que devem ser atribuídas às transições d-d dos centros metálicos coordenados às iminas e aos fenolatos. Com essas observações, especula-se que em solventes como acetonitrila, MeOH, EtOH e DMSO, os compostos trinucleares devem sofrer dissociação.

TABELA 4.10 - Atribuições das bandas características dos compostos às suas respectivas transições eletrônicas. Solvente: acetonitrila

Composto	$\lambda^a (\epsilon_{\max}^b)$ $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $d \rightarrow d$	$\lambda (\epsilon_{\max})$ $d \rightarrow d$
Salen	215 (51100)	256 (25620)	-	314 (9000)	410 (135)	-	-
[Cu(Hsalen)]	232 (67630)	246 (69240)	273 (28210)	368 (10830)	-	568 (413)	-
[Cu{Cu(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	232 (145500)	241 (131430)	271 (51210)	368 (14830)	-	-	760 ( <del>3580</del> )

<sup>a</sup> nm; <sup>b</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

Foram realizadas medidas de espectroscopia no UV-vis utilizando soluções saturadas dos compostos trinucleares em CHCl<sub>3</sub>, pois neste solvente a identidade das moléculas devem ser mantidas, possibilitando análises mais detalhadas dos centros metálicos em diferentes ambientes eletrônicos. Como os espectros obtidos (FIGURA AP.12-18) apresentavam as bandas referentes às transições d-d do cobre mais interno encobertas. Utilizou-se o artifício matemático da desconvolução de espectros com o *software PeakFit*. É importante notar que um único composto solubilizou em 50 mL de clorofórmio, que foi o [Cu{Cu(3OEtsaldmen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Os resultados indicam a presença

tanto de um centro de cobre numa geometria quadrada plana (transições d-d na região entre 550 e 565 nm, com absorvidade molar em torno de  $600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), quanto de centro de cobre numa geometria tetragonal ou octaédrica de campo fraco com energia variável e dependente do substituinte presente na molécula. Estas observações inéditas indicam que, em clorofórmio, os compostos podem manter as identidades trinucleares. A TABELA 4.11 mostram os valores do comprimento de onda das transições d-d de menor energia.

TABELA 4.11 - Atribuições das bandas (na região entre 500 e 950nm) características dos compostos às suas respectivas transições eletrônicas. Solvente:  $\text{CHCl}_3$  (com desconvolução)

Composto	$\lambda^a (\epsilon_{\text{max}})^b$ d→d	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$ d→d
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	554 (-)	924 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	- (-)	795 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	560 (-)	757 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OEtsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	562 (-)	744 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	558 (-)	927 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	554 (-)	-
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	548 (-)	775 (-)
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$	552 (625)	863 (38)

<sup>a</sup> nm; <sup>b</sup>  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

### 4.1.9. Espectroscopia de RMN dos compostos

Os dados obtidos dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  são provenientes das medidas realizadas com solvente  $\text{DMSO-d}_6$  e  $\text{CDCl}_3$ . Análises mais detalhadas dos espectros de RMN dos ligantes livres podem ser verificadas nas pesquisas já relatadas na literatura [37, 38, 69, 77]. Os espectros indicam sinais bem definidos. Para os ligantes do tipo salen os sinais de  $^1\text{H}$  RMN em comum para os ligantes são: 1,2-1,5 (s, 3H ou 6H), 3,4-3,9 (s, 2H ou 4H), 6,7-6,8 (t, 2H, ArH3), 6,8-6,9(d, 2H, ArH2), 7,1-7,2(t, 2H, ArH4),  $\sim 7,2$ (d, 2H, ArH5), 8,3-8,7(s, 2H, -N=CH-), 13,2-13,5 (s, largo,  $<2\text{H}$  ou 4H, OH). Verifica-se também o efeito da não-simetria, já que existem sinais magneticamente não equivalentes (FIGURA AP. 19-27 ( $^1\text{H}$  RMN) e FIGURA AN. 1 ( $^{13}\text{C}$  RMN)) [37]. Os picos sofrem alguns deslocamentos conforme os substituintes são alterados. A FIGURA 4.9 mostra o espectro de  $^1\text{H}$  RMN ilustrativo do ligante salen livre.

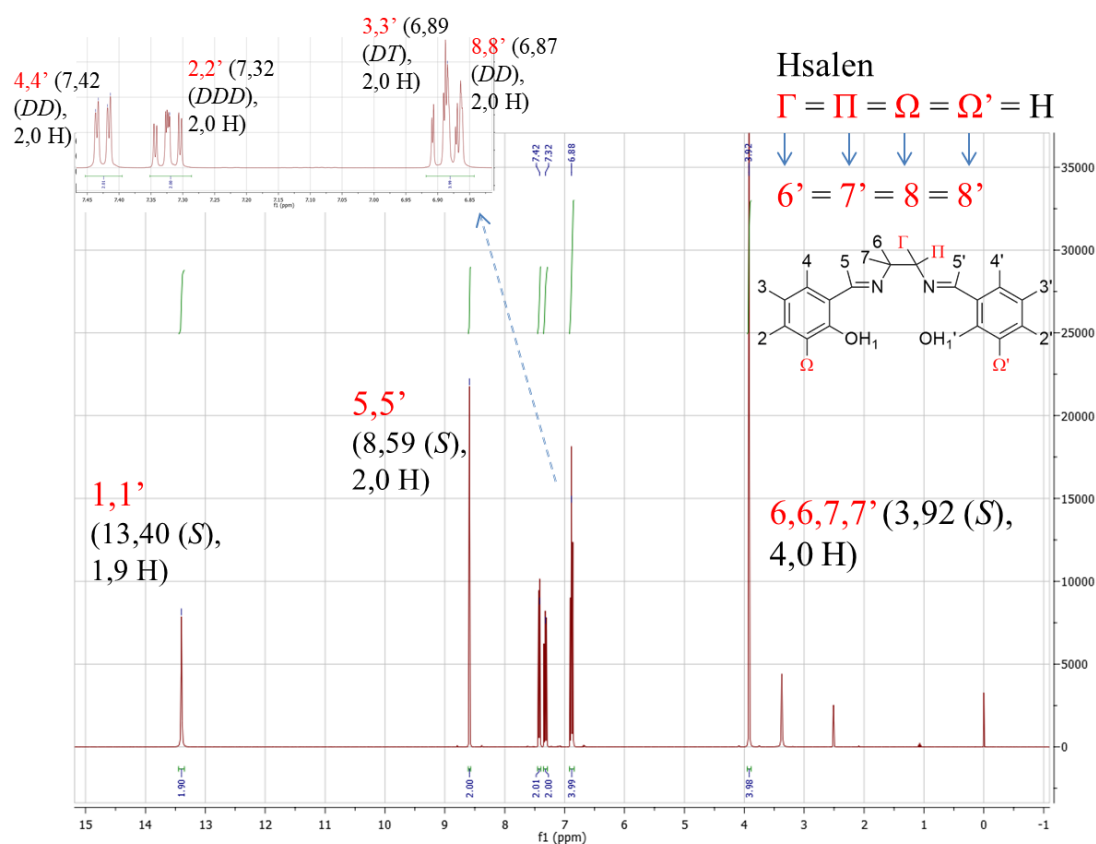


FIGURA 4.9 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ilustrativo do ligante salen em  $\text{DMSO-d}_6$ .

Para os complexos de Ni(II), os dados obtidos (FIGURA AP. 28 e 29) sobre os espectros de RMN  $^1\text{H}$  são provenientes das medidas realizadas com solvente DMSO- $d_6$ . Para os espectros de  $^1\text{H}$  RMN, ao hidrogênio ligado ao grupo imina  $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$  atribuiu-se a região entre 8,4 e 7,70 ppm. Não foram verificados sinais referentes à ligação O-H, indicando o sucesso da complexação. Na região de 7,3 foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático sendo condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 7,6 a 6,8 ppm à região dos aromáticos. Na região de 3,2-3,8 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios da cadeia alifática. Como os espectros do  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  e do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  são praticamente iguais, é indicativo de que em solventes como MeOH, EtOH e DMSO, os compostos trinucleares dissociam.

Assim, a fim de obter informações sobre as propriedades magnéticas do composto trinuclear, foram medidos os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN do complexo  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  e do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  no estado sólido, já que os complexos trinucleares não foram estáveis. A FIGURA 4.10 mostra a diferença dos espectros (multiplicidade e deslocamentos químicos distintos), indicando ambientes eletrônicos distintos. Especula-se ainda que o íon Ni(II) não ligados à C=N do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  esteja numa geometria na qual os carbonos do Hsalen não interagem da mesma maneira (FIGURA AP. 30).

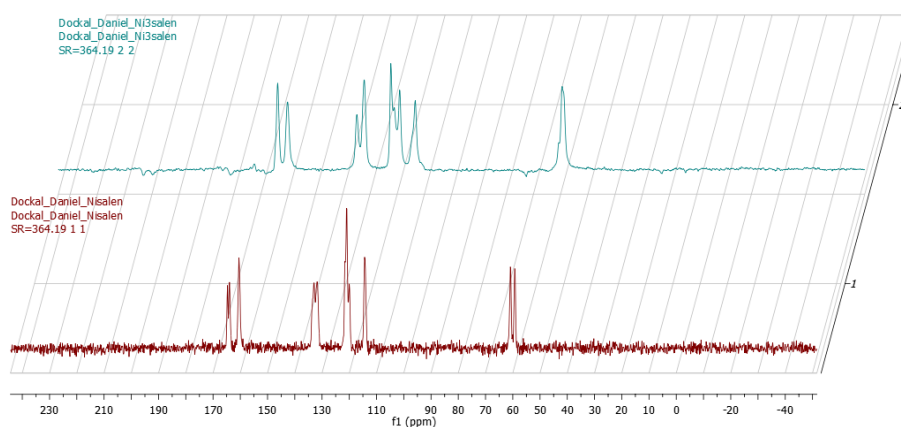


FIGURA 4.10 - Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN do complexo  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (verde) e do  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$  (vermelho) no estado sólido.

#### 4.1.10. Estruturas cristalográficas

Neste trabalho a determinação da estrutura do complexo [Cu(Hsaldmen)] (FIGURA 4.11) por difração de raios X foi feita em colaboração com o Prof Victor Deflon (IQSC-USP). Os principais dados estão listados na TABELA 4.12.

TABELA 4.12 - Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(Hsaldmen)].

Identification code	Shelx	
Empirical formula	C18 H18 Cu N2 O2	
Formula weight	357.88	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 16.0739(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 11.5607(5) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 17.5592(6) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3262.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.457 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coeficiente	1.349 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1480	
Crystal size	0.650 x 0.390 x 0.320 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.320 to 26.407°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -14<=k<=12, -	
	21<=l<=21	
Reflections collected	43272	
Independent reflections	3348 [R(int) = 0.0222]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalentes	
Max. and min. Transmission	0.7454 and 0.6155	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3348 / 0 / 210	

Goodness-of-fit on $F^2$	1.064
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0669
R indices (all data)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0696
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.265 and -0.351 e. $\text{\AA}^{-3}$

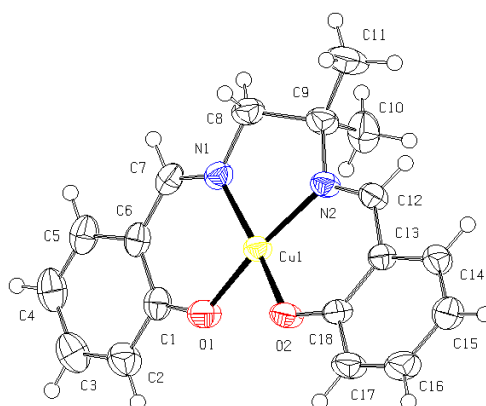


FIGURA 4.11 - Estrutura dos complexo monometálico  $[\text{Cu}(\text{Hsaldmen})]$  determinado por difração de raios X.

Um dos efeitos marcantes é o fato de que moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  não estavam presentes nas estruturas cristalográfica desse complexo. Já nos complexos  $[\text{Cu}(\text{OEtsaldmen})]$  [37],  $[\text{Cu}(\text{OMesalen})]$  e  $[\text{Cu}(\text{OEtsalen})]$  [38] com estruturas determinadas, as moléculas de água interagem com diferentes átomos dos complexos e com tipos de interações diferentes. No caso dos complexos simétricos com substituintes H, 3OH e 3OMe, as moléculas de água estavam associadas ao centro metálico, e quando substituído com OEt as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  estavam interagindo por ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio do grupo etoxi.

Para efeito de comparação são listadas na TABELA 4.13 as principais distâncias ( $\text{\AA}$ ) interatômicas do  $[\text{Cu}(\text{Hsaldmen})]$  e dos complexos já reportados.

TABELA 4.13 - Principais distâncias (Å) interatômicas e seus respectivos desvios, do [Cu(Hsaldmen)] e de complexos semelhantes já reportados

Ligação	[Cu(Hsaldmen)]	[Cu(3OEtsaldmen)] [37]	DOS SANTOS [Cu(3OEtsalen)] [38]
Cu(1)-O(1)	1,8862	1,9067	1,9062
Cu(1)-O(2)	1,9023	1,9205	1,9062
Cu(1)-N(2)	1,9325	1,9401	1,9333
Cu(1)-N(1)	1,9383	1,9532	1,9333

Comparando as estrutura obtida por DOS SANTOS (FIGURA 4.12 e 4.13), é possível verificar que os comprimentos de ligação não são simetricamente distribuídos, quando dois grupos CH<sub>3</sub> estão presentes como substituintes, reforçando a idéia das não-simetrias dos complexos [Cu(Hsaldmen)] e [Cu(3OEtsaldmen)].

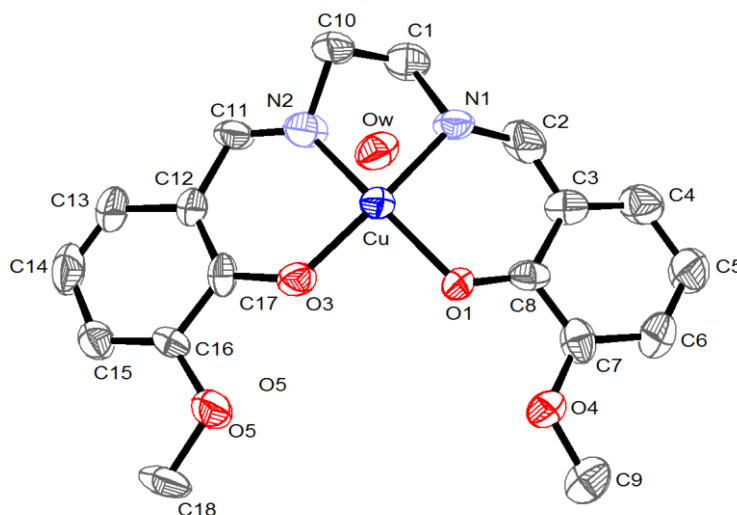


FIGURA 4. 12 - Representação do complexo [Cu(3OMesalen)] com substituinte metoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa.



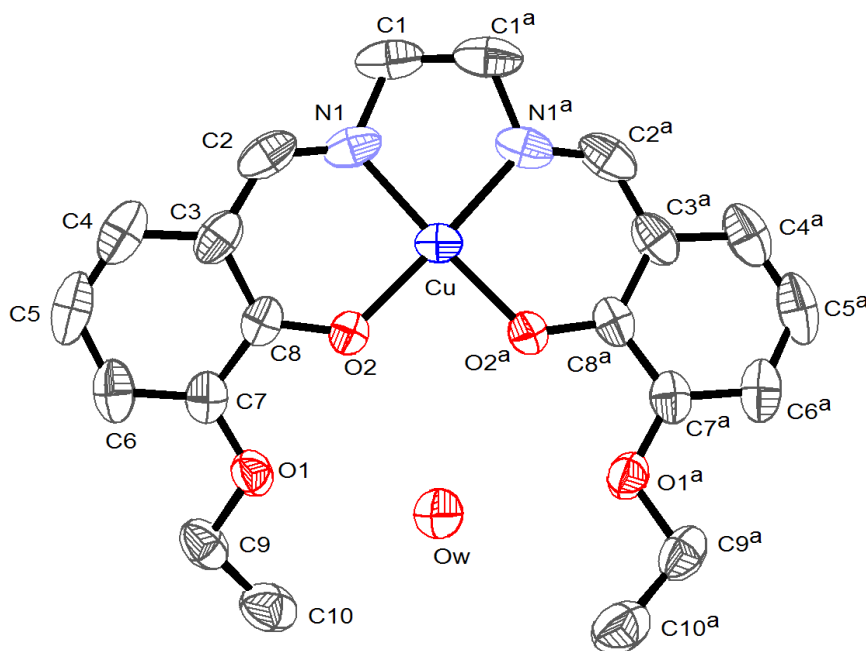


FIGURA 4.13 - Representação do complexo  $[Cu(3OEtSalen)]$  com substituinte etoxi na posição 3 e como a molécula de água se associa.

É importante ressaltar que existem 2,5 moléculas de água associadas para cada complexo  $[Cu(3OEtSalmen)]$  e uma delas se apresenta realizando uma possível ligação de hidrogênio com o grupo etoxi, que está mais próximo dos dimetil ligado ao carbono  $(CH_3)_2C-N=C$ . As moléculas de água tendem a se coordenar com o cobre(II) quando o substituinte é o metoxi ou o hidrogênio, como reportado na literatura [38], já com o substituinte 3-etoxi, as moléculas preferem interagir por de ligação de hidrogênio, possivelmente, porque o grupo 3-etoxi pode ter maior densidade eletrônica em torno do átomo de oxigênio (consequência do efeito indutivo), passando a ser uma base de Lewis mais forte.

#### 4.1.11. Medidas de condutividade molar

Com os dados obtidos nas medidas de condutividades, que foram realizadas em acetonitrila e metanol na concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Os

resultados da TABELA 4.14 indicam que as espécies trinuclear devem ser eletrólitos 1:2 em solução [82, 83], indicando novamente que os complexos trinucleares devem se dissociar nestes solventes.

TABELA 4.14 - Dados obtidos nas medidas de condutividade.

Composto	CH <sub>3</sub> CN	MeOH
Hsalen	0,6	-
[Cu(Hsalen)]	1,4	-
[Cu{Cu(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	235,6	225,8
[Cu{Cu(Hsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	256,5	262,2
[Cu{Cu(3OHsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	248,1	240,0
[Cu{Cu(3OMesaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	242,3	230,8
[Cu{Cu(3OEtaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	222,4	219,9
[Ni(Hsalen)]	0,7	-
[Ni{Ni(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	224,2	-

\*Medidas expressas em condutividade molar ( $\Lambda_m$  ( $10^{-6}$  ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>))

#### 4.1.12. Testes de oxidação catalítica do 3,5-DTBC

Dentre os complexos testados em metanol (MeOH) a 25 °C, alguns dos compostos com bases de Schiff com substituinte 3OEt se mostraram mais eficientes e entre as séries mononucleares e trinucleares. Nota-se atividades catalítica mais elevada nos complexos com três centros metálicos, contendo esses tipos de ligante 3OEtaldmen e 3OEtaldmen. Em geral, todos os testados até o momento apresentaram atividades catalíticas satisfatórios, nas condições realizadas.

Como as medidas de velocidades iniciais dependem da formação da 3,5-DTBQ, foi possível plotar o gráfico de  $V_0$  em função da concentração de substrato e calcular os parâmetros cinéticos (FIGURA 4.14). Um dos critérios

para avaliar se os compostos podem ser um catalisador é se eles apresentam  $V_0$ , de formação da 3,5-DTBQ, maiores que o  $V_0$  do substrato sem a presença do catalisador, só com a solução oxigenada.

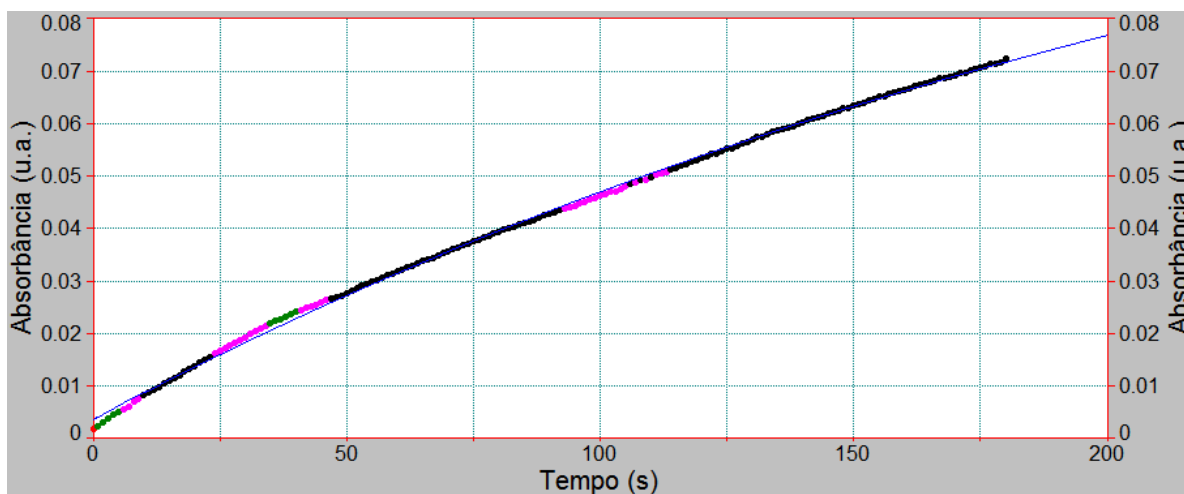


FIGURA 4. 14 - Gráfico ilustrativo da variação da absorbância com o tempo, quando o catalisador é ativo.

O complexo  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  foi o que apresentou a maior constante catalítica, neste estudo (FIGURA 4.15).

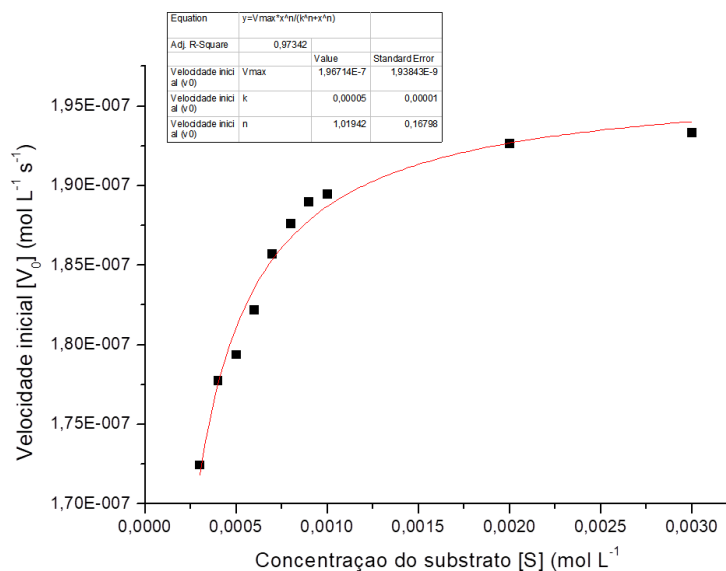


FIGURA 4.15 - Comportamento da cinético da reação, utilizando o  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Na FIGURA 4.16, para efeito de ilustração, são apresentados espectros sequenciais da formação do 3,5-DTBQ com o passar do tempo, aumentando a absorção em 400 nm, verificado como um ponto isosbético.

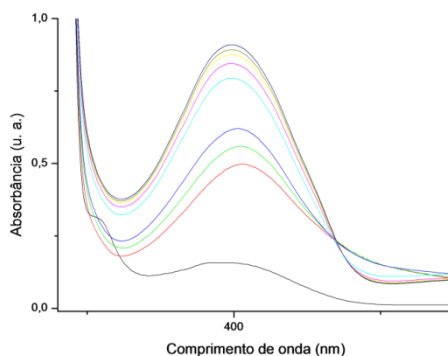


FIGURA 4. 16 - Espectros sequenciais na região de 400 nm, no teste de oxidação catalítica do 3,5-DTBC, utilizando  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  como catalisador em MeOH a 25°C.

Observando os resultados, nota-se que há diferenças nos valores das constantes catalíticas dos compostos da mesma série e entre as séries também.

Com estes resultados, foram verificados que os efeitos dos substituintes são relevantes para a catálise, de forma geral, os complexos com os 3-etoxi de substituintes levaram a uma oxidação mais rápida, sugerindo que as interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) possa ter influência direta no mecanismo reacional. Como observado nas estruturas cristalográficas do  $[\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})]$ , de fato, o oxigênio do substituinte deve realizar ligação de hidrogênio. Para uma possível explicação na FIGURA 4.17 é mostrado como os dois grupos metil podem afetar eletronicamente a molécula de maneira não-simétrica, bem como pode haver distorção na conformação em relação a molécula simétrica, resultando nos diferentes ângulos e comprimentos de ligação das ligações de hidrogênio (FIGURA 4.18) [37].

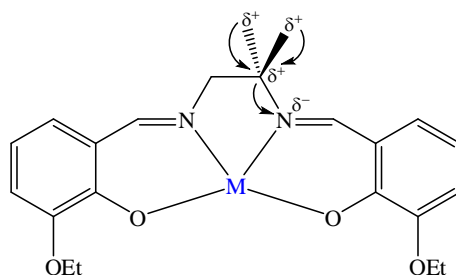


FIGURA 4.17 - Representação do efeito indutivo pronunciado em um lado específico da molécula [Cu(3OEtaldmen)].

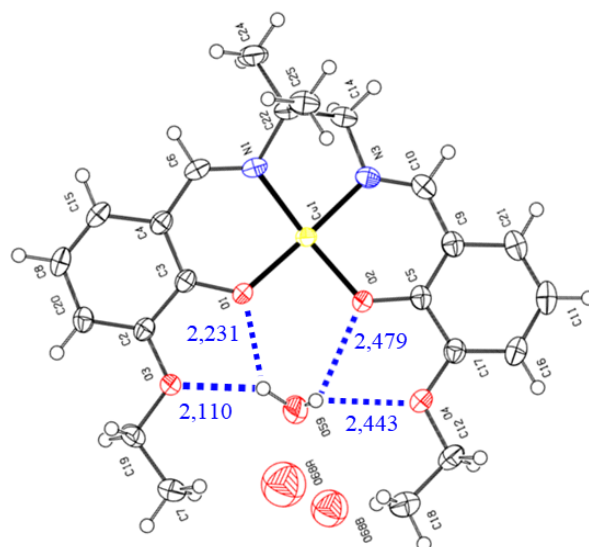


FIGURA 4. 18 - Representação de como as interações por ligação de hidrogênio são feitas de maneira não-simétrica no complexo [Cu(3Oaldmen)].

O melhor catalisador, [Cu{Cu(3OEtaldmen)}<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], tem uma atividade elevada e deve ser também devido a labilização facilitada dos ligantes percloratos dos centros de cobre, fornecendo vários sítios de coordenação insaturada, para que ocorra a coordenação dos catecóis em solução.

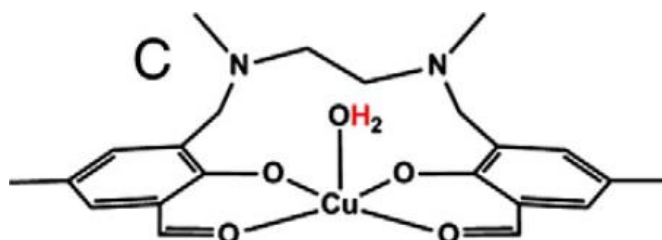
Especulando sobre o mecanismo reacional da catálise é possível que haja etapas de coordenação do 3,5-DTBC pelo lado menos impedido, com o centro metálico, podendo estar eletronicamente alterado com a adição de substituintes na posição 3. Outra possibilidade pode ser pela aproximação por ligação de hidrogênio, para os complexos com substituintes etoxi pela posição 3 onde o impedimento estérico está minimizado.

Alguns fatores estereoquímicos também podem influenciar na atividade catalítica de oxidação do 3,5-DTBC. Os compostos que apresentaram menor constante catalítica, pode ser pelo fato que a distância entre cobres não sejam ideais como na metaloenzima, a correlação entre distância dos cobres e eficiência catalítica já é conhecida na literatura.

Quanto aos compostos de Ni(II), o fato do potencial de redução do Ni(II) para Ni(I) ser um valor maior, parece dificultar as alterações nos seus estados de oxidação, conseqüentemente estes são menos eficientes do que os análogos de Cu(II)

No APÊNDICE (AP. 31 - AP.34) são mostrados os gráficos da velocidade inicial em função da concentração de substrato para alguns dos catalisadores ativos e testados.

Os resultados obtidos, para os compostos que foram testados e mostraram eficiências mínimas para os cálculos de parâmetros cinéticos, são listados na TABELA 4.15. Também foi observado que os valores de  $k_{cat}$  obtidos, para os compostos mais eficientes deste trabalho, são cerca de 40 vezes maiores que o melhor catalisador, dentre os vários já investigado, desenvolvido pelo grupo do Prof. Ademir Neves [84], que é a referência nacional na oxidação catalítica de catecóis. A nível internacional os nossos compostos são cerca de 10 vezes menor que o melhor composto descrito na literatura [47].



Fonte: Adaptado de Peralta [47].

FIGURA 4.19 - Fórmula estrutural do catalisador investigado por Neves e coautores.

Quando se considera a facilidade sintética e o custo para a obtenção dos catalisadores deste trabalho, é possível encontrar algumas vantagens sobre

os outros. Comparando os valores obtidos com os valores da enzima catecol oxidase proveniente de batata doce (*Ipomoea batatas*) observa-se que os valores são cerca de 2000 vezes menor que os valores apresentados pela enzima, na oxidação do catecol (1,2-di-hidroxibenzeno), sugerindo possíveis melhoras ainda a ser buscadas [85].

Vale ressaltar que os valores apresentados pela enzima são em relação a um substrato que possui menor impedimento espacial e que a enzima exige condições mais específicas para o funcionamento adequado.

TABELA 4.15 - Comparativos dos parâmetros cinéticos dos compostos. Solvente: MeOH.

Composto	$k_{cat}^{-1}$ (s)	$K_M^{-1}$ (mol L)	$\epsilon_{cat} = k_{cat} / K_M$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-4}$	152
[Cu(Hsalen)]	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-4}$	56
[Cu{Cu(Hsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1,2 \times 10^{-1}$	$5,33 \times 10^{-4}$	225
[Cu{Cu(3OEtsalen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1,7 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^{-4}$	412
[Cu{Cu(Hsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1,1 \times 10^{-1}$	$4,23 \times 10^{-4}$	260
[Cu{Cu(3OHsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$9,9 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-4}$	196
[Cu{Cu(3OMesaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$2,0 \times 10^{-1}$	$4,82 \times 10^{-4}$	373
[Cu{Cu(3OEtsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]*	$6,6 \times 10^{-1}$	$4,01 \times 10^{-4}$	1645
[Cu{Cu(3OEtsaldmen)} <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$3,4 \times 10^{-1}$	$4,73 \times 10^{-4}$	718
[Ni(Hsalen)]	$1,6 \times 10^{-2}$	$6,16 \times 10^{-4}$	26

\* Realizado em CHCl<sub>3</sub>

## PARTE II

### 4.2 Complexos de Zinco(II) com aminotroponimatos para polimerizações

Os resultados completos dessa parte da pesquisa podem ser analisados no trabalho já publicado em colaboração com a equipe do Prof. Rieger [61]. Nestas seções serão discutidos, os principais resultados obtidos.

#### 4.2.1 Dados gerais das ATIHs

Os ligantes desta série foram preparados segundo adaptações de procedimentos já relatados [86]. A FIGURA 4.20 mostra a rota sintética proposta para a reação. Importante observar que a formação das ATIHs simétricas oriundas de anilinas substituídas não foi possível (FIGURA AP. 35).

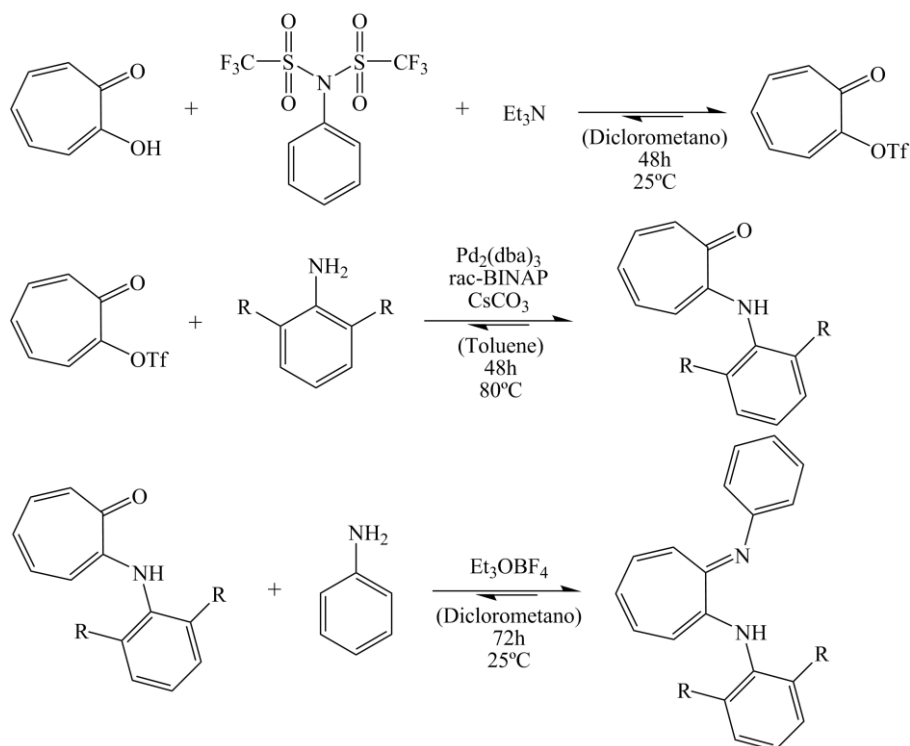


FIGURA 4.20 - Esquema da síntese dos ligantes tipo aminotroponiminas.



A TABELA 4.16 contém os dados gerais dos ligantes já sintetizados com o rendimento calculado para as três etapas sequenciais.

TABELA 4.16 - Dados gerais da caracterização dos compostos

Composto	Fórmula Molecular	M. M. (g/mol)	Cor	Rendimento global (%)
<b>ATI_H</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>272,13</b>	<b>Amarelo</b>	<b>55,9</b>
<b>ATI_diEt</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>328,19</b>	<b>Amarelo</b>	<b>13,6</b>
<b>ATI_diisoProp</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>356,22</b>	<b>Amarelo</b>	<b>16,4</b>

#### 4.2.2 Caracterizações dos precursores e das ATIHs

Todos os compostos sintetizados em cada etapa foram devidamente caracterizados.

2-Triflatotropona <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 9,07 (br s, OH), 7,42–7,22 (m, 4H, HAr), 7,07 (t, J = 10,2 Hz, <sup>1</sup>H, HAr). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 178,5 (s), 156,4 (s), 141,2 (s), 137,6 (s), 136,4 (s), 130,7 (s), 128,6 (s), 121,4 (1JCF = 323 Hz).

2-(fenilamino)tropona 1a. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 8,84 (br s, 1H, NH), 7,53–7,19 (m, 9H, HAr), 6,88 (dd, J = 7,1 Hz, J = 8,9 Hz, 1H, HAr)

2-(2,6-dietilfenilamino)tropona 2a. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 8,47 (br s, 1H, NH), 7,36–7,23 (m, 5H, HAr), 7,07 (t, J = 10,3 Hz, 1H, HAr), 6,73 (t, J = 8,9 Hz, 1H, HAr), 6,26 (d, J = 10,3 Hz, 1H, HAr), 2,55–2,42 (m, 4H, –CH<sub>2</sub>–), 1,14 (t, J = 7,6 Hz, 6H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 176,5, 155,6, 142,1, 137,5, 136,7, 133,9, 129,8, 128,4, 127,0, 123,6, 110,2, 24,7, 14,9. Anal. Calculado para C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO:

C, 80,60; H, 7,56; N, 5,53. Encontrado C, 80,67; H, 7,64; N, 5,46. MS (EI, 70 eV): 253,2 m/z [M+]

2-(2,6-diisopropilfenilamino)tropona 3a. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 8,42 (br s, 1H, NH), 7,41–7,26 (m, 5H, HAr), 7,07 (t, J = 10,3 Hz, 1H, HAr) 6,73 (t, J = 9,8 Hz, 1H, HAr), 6,27 (d, J = 10,3 Hz, 1H, HAr) 2,94–2,85 (m, 2H, –CH–), 1,13 (dd, J = 20,3 Hz, J = 6,9 Hz, 6H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 176,4, 156,5, 146,9, 137,7, 136,4, 132,4, 130,0, 128,9, 124,4, 123,8, 110,7, 28,6, 24,6, 23,5. Anal. Calcd para C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: C, 81,10; H, 8,24; N, 4,98. Encontrado C, 81,10; H, 8,47; N, 4,74. MS (EI, 70 eV): 281,2 m/z [M+].

N-fenil-2-(fenilamino)troponimina 1b. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 9,18 (br s, 1H, NH), 7,40 (t, J = 7,9 Hz, 4H), 7,16–7,12 (m, 6H), 6,84 (d, J = 10,4 Hz, 2H, HAr), 6,73 (t, J = 10,3 Hz, 2H, HAr), 6,34 (t, J = 9,2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 152,0, 145,3, 133,6, 129,6, 124,1, 122,7, 122,2, 115,0. Anal. Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: C, 83,79; H, 5,92; N, 10,29. Encontrado C, 83,95; H, 6,00; N, 10,23. MS (EI, 70 eV): 273,2 m/z [M+H].

N-fenil-2-(2,6-dietilfenilamino)troponimina 2b. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 9,10 (br s, 1H, NH), 7,41 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 7,18–7,13 (m, 6H), 6,88 (d, J = 10,9 Hz, 1H), 6,73 (dd, J = 10,6 Hz, J = 9,5 Hz, 1H), 6,66 (dd, J = 10,6 Hz, J = 9,5 Hz, 1H), 6,28 (t, J = 9,5 Hz, 1H), 6,14 (d, J = 10,6 Hz, 1H), 2,53–2,39 (m, 4H), 7,54 (t, J = 7,5 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 152,8, 151,0, 144,9, 141,9, 137,6, 133,6, 133,5, 129,6, 126,5, 125,1, 124,0, 122,9, 121,3, 115,4, 113,1, 24,8, 14,6. Anal. Calcd para C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>: C, 84,11; H, 7,37; N, 8,53. Encontrado C, 83,83; H, 7,60; N, 8,24. MS (EI, 70 eV): 329,2 m/z [M+H].

N-fenil-2-(2,6-diisofenilamino)troponimina 3b. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 9,16 (br s, 1H, NH), 7,46 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 7,28–7,17 (m, 6H), 6,93 (d, J = 11,0 Hz, 1H), 6,77 (dd, J = 10,7 Hz, J = 9,6 Hz,

1H), 6,69 (dd, J = 10,7 Hz, J = 9,6 Hz, 1H) 6,31 (t, J = 9,6 Hz, 1H), 6,19 (d, J = 10,7 Hz, 1H), 2,97–2,89 (m, 2H), 1,20 (dd, J = 11,1 Hz, 6,9 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 151,3, 145,4, 142,6, 140,0, 133,5, 133,5, 129,6, 125,7, 123,9, 123,8, 122,8, 121,3, 115,1, 113,9, 28,5, 24,2, 23,5. Anal. Calcd para C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>: C, 84,23; H, 7,92; N, 7,86. Encontrado C, 84,24; H, 8,29; N, 7,57. MS (EI, 70 eV): 357,3 m/z [M+H].

Os cromatogramas e os espectros de massas podem ser vistos na FIGURA AP. 36-38.

#### 4.2.3 Sínteses e caracterizações dos complexos ATI-Zn-NTMS<sub>2</sub> I-III

Os Complexos II e III foram obtidos por recristalização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano a -35 °C, pois o rendimento das reações para a obtenção destes foi muito elevado (>99%). Já o Complexo de I que teve rendimento de 50% homoléptico e 50% heteroléptico que foram separados por recristalização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano a -35 °C, pois a espécie homoléptica cristalizava exclusivamente e antes da espécie heteroléptica. Também foi possível separar lavando sucessivamente os sólidos obtidos (pelo menos 6 lavagens) com pentano (FIGURA 4.21).

A recristalização de uma solução saturada em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano resultou em cristais do complexo homoléptico, onde a espécie heteroléptica foi separada com sucesso.

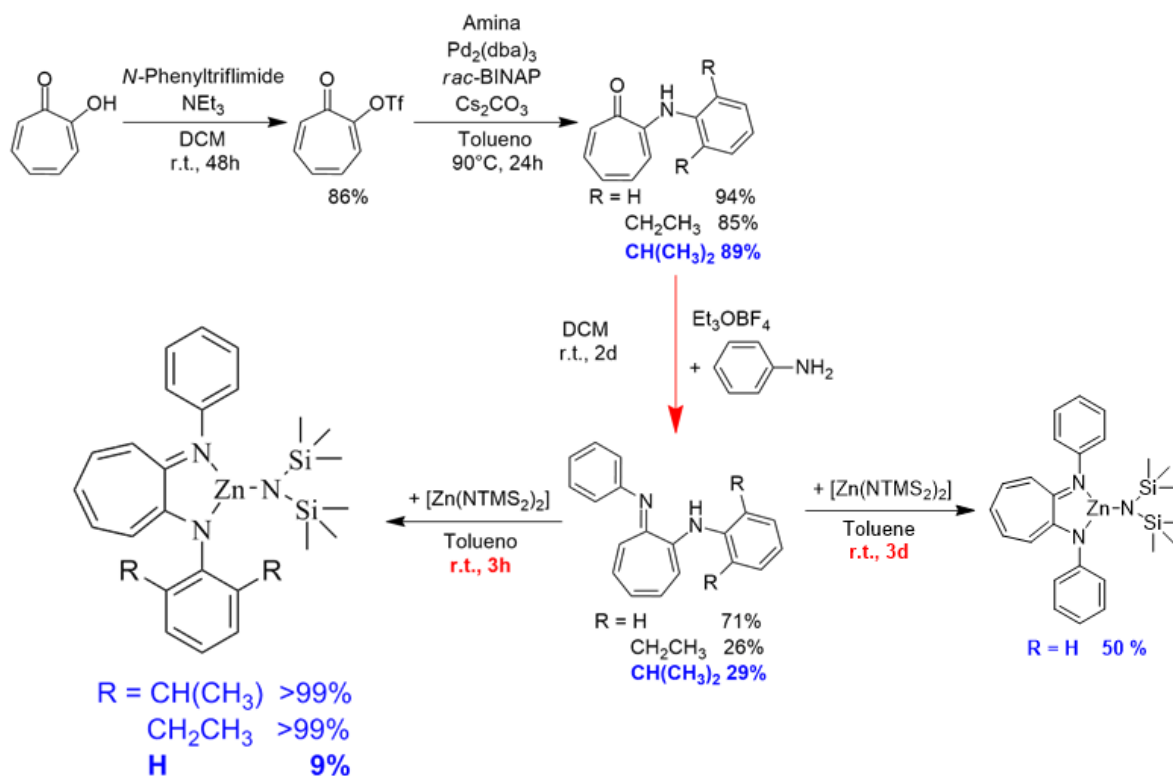


FIGURA 4.21 - Esquema da rota sintética dos complexos (I-III)

I.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7,46 (t,  $J$  = 9,6 Hz, 4H, HAr), 7,22 (t,  $J$  = 7,3 Hz, 2H, HAr), 7,14 (dd,  $J$  = 7,4 Hz,  $J$  = 1,1 Hz, 4H, HAr), 7,07 (m, 3H, HAr), 6,72 (m, 2H, HAr), -0,18 (s, 18H, Si-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160,3, 159,7, 149,4, 148,1, 135,2, 134,8, 129,9, 129,8, 124,8, 124,5, 124,1, 122,3, 117,6, 116,2. Anal. Calcd para  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Zn}$ : C, 60,40; H, 6,69; N, 8,45. Encontrado C, 60,09; H, 6,79; N, 8,59.

II.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7,46 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 2H, HAr), 7,25–7,00 (m, 9H, HAr), 6,57 (t,  $J$  = 9,2 Hz, 1H, HAr), 6,53 (d,  $J$  = 11,2 Hz, 1H, HAr), 2,55–2,37 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,15 (t,  $J$  = 7,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), -0,25 (s, 18H, Si-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 159,5, 159,0, 147,8, 143,7, 137,2, 135,1, 135,0, 129,7, 126,2, 125,2, 125,0, 124,7, 121,8, 117,2, 116,7, 23,9, 14,0, 4,65. Anal. Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Zn}$ : C, 62,96; H, 7,47; N, 7,60. Experimental C, 62,63; H, 7,43; N, 7,30.

III.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7,46 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H, HAr), 7,26–6,97 (m, 7H, HAr), 7,07 (t,  $J = 10,7$  Hz, 1H, HAr), 6,99 (t,  $J = 10,5$  Hz, 1H, HAr), 6,55 (t,  $J = 9,4$  Hz, 2H, HAr), 2,87 (m, 2H, CH), 1,22 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,04 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $-0,23$  (s, 18H, Si– $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 160,7, 159,0, 147,6, 142,6, 142,3, 135,2, 134,8, 129,8, 125,9, 125,1, 124,8, 124,4, 122,0, 118,5, 116,9, 28,4, 25,4, 24,3, 4,78. Anal. Calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Zn}$ : C, 64,06; H, 7,80; N, 7,23. Encontrado C, 63,96; H, 7,79; N, 696.

Os dados referentes à cristalografia podem ser encontrados na FIGURA AP. 39-42. Como I e IV não possuem substituintes na analina, e as estruturas de anéis de 5 e 6 membros podem ser diretamente comparados. O ângulo  $\text{N1–Zn1–N2}$  foi de  $82,41(7)^\circ$  no anel de 5, e  $98.59(7)^\circ$  no de 6 membros. O ângulo  $\text{Zn1–N1–C6}$  também difere para I ( $123,67(5)$ ) e para IV ( $117,73(4)$ ), indicando que há um espaço maior no I para possíveis coordenação do monômero FIGURA 4.22.

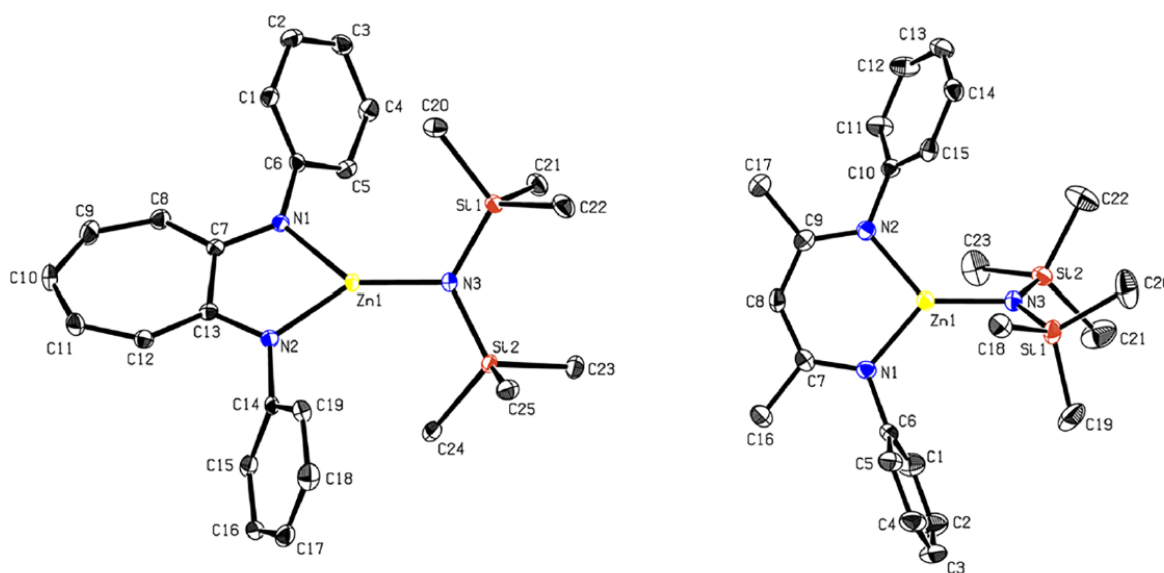


FIGURA 4. 22 - Representação das estruturas cristalográficas dos complexos I e IV.

#### 4.2.4 Testes catalíticos dos complexos de Zn(II) com ATI na ROP da BBL e do *rac*-LA

Para as reações de copolimerizações entre CO<sub>2</sub> e epóxidos, os complexos não mostraram atividade catalítica satisfatória (FIGURA AP. 44).

Os ensaios catalíticos das polimerizações por abertura de anel da beta-butilactona (BBL) foram realizadas com BBL / cat. razão de 600 para 1 numa autoclave com monitoramento IV *in situ* sob atmosfera de argônio. Os complexos I, II, III foram ativos e os ligantes tiveram influências diferentes. Segundo os experimentos realizados com IV *in situ* (FIGURA 4.23), o complexo I apresenta a maior atividade catalítica. Os complexos com grupos substituintes volumosos também apresentaram alta atividade catalítica. Como a massa molecular do polímero resultante usando o complexo II foi menor, este se apresentou promissor. As medidas de IV *in situ* indicam uma maior atividade catalítica dos complexos com ATI, perante o BBL, em comparação com BDI, podendo ser pela dependência direta do tamanho do anel quelato formado. Então foram realizadas diversas polimerizações alterando as condições reacionais. As variáveis foram temperatura, e adição de isopropanol. Os resultados estão na TABELA 4.17. Conversão determinada por espectroscopia de <sup>1</sup>H NMR (FIGURA AP. 42). A massa molecular média (Mn) foi determinado por GPC (FIGURA AP. 56) em THF com padrões de poliestireno.  $eD = Mw / Mn$ . O Pr foi determinado pelo espectro de <sup>13</sup>C RMN do átomo de carbonila C do PHB.

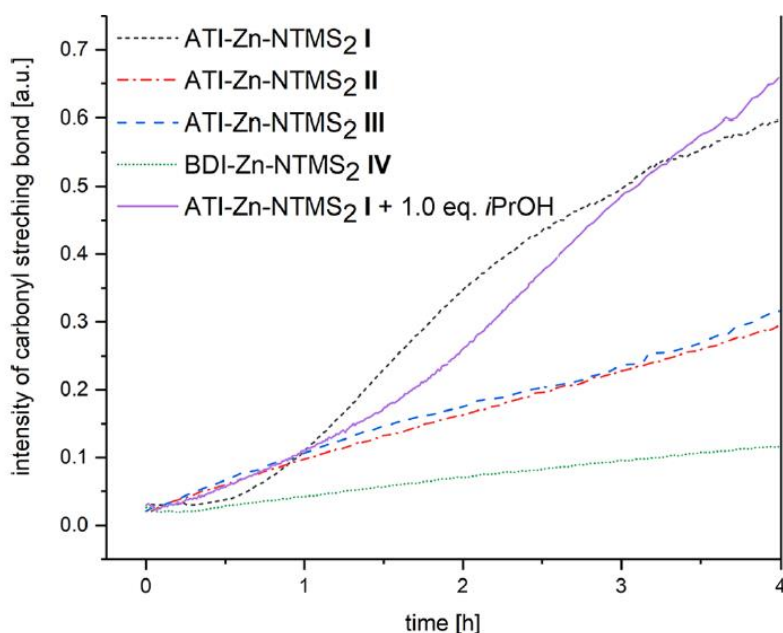


FIGURA 4.23 - Polimerização do BBL com os catalisadores I–IV sob mesmas condições monitorada por espectroscopia IV *in situ* ( $\nu_{C=O}$ ,  $\text{PHB} = 1750\text{cm}^{-1}$ ).

TABELA 4.17 - Resultados das diferentes condições testados para a ROP da BBL. <sup>a</sup>Todas as polimerizações foram realizadas com  $n_{\text{LA}} = 17,4$  mmol numa razão de 600:1 BBL/cat. em 5,0 g de tolueno numa autoclave com monitoramento IV *in situ* sob atmosfera de argônio; nos ensaios de 7–10 foram realizadas em um tubo de vidro preaquecido com agitação e atmosfera de argônio. <sup>b</sup>Conversão determinada por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  <sup>c</sup> $M_{n,\text{calc}}$  [kg/mol] =  $0,01 \cdot \text{conv.} \cdot 86 \text{ g/mol} \cdot \text{equiv.}$  <sup>d</sup> $M_{n,\text{exp}}$  determinado por GPC em THF com poliestireno (padrão). <sup>e</sup> $\bar{D} = M_w/M_n$ . <sup>f</sup>Determinado por RMN de  $^{13}\text{C}$  do átomo de C do PHB (FIGURA AP. 47). <sup>g</sup>Não precipitou. <sup>h</sup>1,0 equiv de iPrOH. <sup>i</sup>10 equiv de iPrOH. <sup>j</sup>200 equiv de BBL. <sup>k</sup>400 equiv de BBL. <sup>l</sup>THF como solvente. <sup>m</sup>2,0 equiv de iPrOH.

ensaios	cat.	T [°C]	tempo [h]	conversão <sup>b</sup> [%]	$M_{n,\text{calc}}$ <sup>c</sup> [kg/mol]	$M_{n,\text{exp}}$ <sup>d</sup> [kg/mol]	$\bar{D}$ <sup>e</sup>	$P_m$ <sup>f</sup>
1	I	60	8	>99	52	129	1,22	55
2	II	60	15	>99	52	75	1,28	56
3	III	60	8	>99	52	122	1,16	55
4 <sup>g</sup>	III	25	20	4	2	36	1,22	53
5	III	80	3,5	>99	52	116	1,15	54
6 <sup>h</sup>	III	60	7	95	49	53	1,05	54
7 <sup>i</sup>	III	60	3	98	5	7,5	1,02	53
8 <sup>j</sup>	III	60	8	97	17	56	1,13	54
9 <sup>k</sup>	III	60	8	96	33	65	1,51	53
10 <sup>g,l</sup>	III	25	20	7	3,6	29	1,33	54
11 <sup>l</sup>	III	60	14	61	31	58	1,78	55
12 <sup>h</sup>	I	60	4,5	93	48	49	1,07	55
13	I'	60	20	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14 <sup>m</sup>	I'	60	12	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15	IV	60	16	76	39	84	1,05	47

Os efeitos dos substituintes no ligante, a natureza do solvente e a temperatura influenciaram a atividade catalítica no controle da massa molecular do polímero e também na a polidispersão. As adições de isopropanol

(FIGURA AP. 43) foram testadas e como resultado obteve-se melhor atividade catalítica, melhor controle da massa molecular e da polidispersão estreita. Foi possível verificar que o grupo alcoxi serve de iniciador, quando são adicionados. Testou-se a estabilidade dos complexos em diversas condições, para mostrar a atividade catalítica está diretamente relacionado com os substituintes introduzidos. Apesar do complexo I se apresentar ativo, observou-se que conforme aumentasse a temperatura nos complexos com grupos volumosos, a taticidade da eficiência catalítica eram maiores. Essa tendência foi observada para os complexos ATI II – III, embora para no grupo propil fosse menor quando comparado aos complexos BDI. O complexo II exibiu maior heterotacticidade quando foi aplicada uma temperatura mais elevada (40 ° C). O uso de THF não teve influência decisiva sobre a taticidade.

No teste da ROP da *rac*-LA o complexo I não exibiu atividade, mas II e III também exibiram alta atividade nessa polimerização.

O tempo de reação e a eficiência também foram otimizados por mudança na temperatura e/ou por adição do iniciador.

Os polímeros produzidos na catálise foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 e de carbono-13. Os valores de distribuição de massa molecular e da distribuição das cadeias poliméricas indicam um sistema catalítico em que existe uma participação mais homogênea dos sítios ativos e que possibilita um controle maior das extensões das cadeias poliméricas. O catalisador do modelo BDI permitiu a polimerização do *rac*-LA em 16 h com rendimento de 94% ( $M_n = 101 \text{ kg / mol}$ ,  $\bar{D} = 1,43$ ).

Diversas condições reacionais foram testados para as otimizações (TABELA 4.18).

Como resultado, pode-se verificar que há uma temperatura ideal e a adição de 2-propanol auxiliava na formação de espécies alcoxi, aumentando a



eficiência da polimerização do *rac*-LA e que os complexos com grupos volumosos apresentaram atividade catalítica mais elevada.

TABELA 4.18 - Resultados das diferentes condições testados para a ROP do *rac*-LA. <sup>a</sup>Todas as polimerizações foram realizadas com  $n_{LA} = 0,8$  mmol numa razão de 200:1 *rac*-LA/cat. em 2,65 de diclorometano sob atmosfera de argônio;. <sup>b</sup>Conversão determinada por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H <sup>c</sup> $M_{n,calc} [kg/mol] = 0.01 \cdot conv. \cdot 144$  g/mol·equiv. <sup>d</sup> $M_{n,exp}$  determinado por GPC em THF com poliestireno (padrão). <sup>e</sup> $\bar{D} = Mw/Mn$ . <sup>f</sup>Determinado por RMN de <sup>1</sup>H homoacoplado (FIGURA AP. 48) do PLA. <sup>g</sup>Não precipitou. <sup>h</sup>1,0 equiv de *i*PrOH. <sup>i</sup>10 equiv de *i*PrOH. <sup>j</sup>400 equiv. de *rac*-LA. <sup>k</sup> 600 equiv de *rac*-LA. <sup>l</sup>THF como solvente.

ensaios	cat.	T [°C]	tempo [h]	conversão <sup>b</sup> [%]	$M_{n,calc}$ <sup>c</sup> [kg/mol]	$M_{n,exp}$ <sup>d</sup> [kg/mol]	$\bar{D}$ <sup>e</sup>	$P_r$ <sup>f</sup>
1 <sup>g</sup>	I	25	16	12	3,5	7,5	1,28	n.d.
2	II	25	16	91	26	168	1,63	50
3	III	25	16	97	28	125	1,89	54
4	II	40	8	97	28	41	1,69	60
5 <sup>h</sup>	II	25	1,5	90	26	26	1,23	50
6 <sup>h</sup>	II	40	1,5	97	28	30	1,74	60
7 <sup>i</sup>	II	40	16	99	56	68	2,05	55
8 <sup>j</sup>	II	40	16	94	84	111	1,83	57
9 <sup>k</sup>	II	25	16	62	18	109	2,43	47
10 <sup>k</sup>	II	40	8	86	25	70	1,81	53
11	IV	25	16	94	27	101	1,43	62

## 5. Conclusões

- Na primeira parte deste trabalho foram sintetizados 33 compostos, sendo 1 complexo mononuclear e 7 complexos trinucleares inéditos. Todos os compostos foram sintetizados com mais de 58% de rendimento.
- Vários dados de caracterização indicaram a presença de estruturas trinucleares com percloratos, que podem estar coordenados;
- Foi notável a influência estereoeletrônica dos substituintes na posição 3 e a possível participação destes em interações intermoleculares, bem como testes catalíticos, mantendo a identidade trinuclear apresentaram maior eficiência
- Na segunda parte deste trabalho, dois ligantes desconhecidos na literatura, foram obtidos por uma via de três etapas partindo da tropolona. E também três complexos inéditos do tipo  $[\text{Zn}(\text{ATI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  foram sintetizados e caracterizados;
- Verificou-se claramente que, entre os complexos de Zn(II) com ATI e BDI, os sistemas de anéis de 5 membros e 6 membros apresentavam atividades catalíticas distintas e que os complexos II e III são bastante promissores tanto na ROP da BBL quanto do *rac*-LA;
- Os dados da segunda parte foram publicados na Inorganic Chemistry [61].

## 6. Perspectivas futuras

- Aplicação de outras técnicas de análise, como eletroquímica, TG, EPR e cálculos computacionais para melhor investigação das propriedades físico-químicas e dos efeitos predominantes para os compostos;
- Ensaio cinéticos com variações de concentração das espécies presentes na catálise, a fim de propor alguns mecanismos reacionais, testar mononuclear e perclorato juntos em solução;
- Testes de copolimerização do BBL e *rac*-LA para obtenção de polímeros com diferentes propriedades
- Introduzir grupos quirais para testar a enantiosseletividade

## 7. Referências bibliográficas

- [1] SCHIFF, H “Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: 2. Eine neue Reihe organischer Basen”. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, vol. 131, p. 118, 1864.
- [2] IUPAC **Compendium of Chemical Terminology** (the “Gold Book”), 2<sup>a</sup> ed., Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [3] CLARAMUNT, R. M.; *et al.* “Solid-State Structure and Tautomerism of 2-Aminotroponimines Studied by X-ray Crystallography and Multinuclear NMR Spectroscopy”. **Eur. J. Org. Chem.**, vol 21. , p. 4452, 2004.
- [4] SZUROMI, E.; KLOSIN, J. “Aminotroponiminato Hafnium and Zirconium Complexes: Synthesis and Ethylene/1-Octene Copolymerization Study”. **Organometallics**, vol. 30, p. 4589, 2011.
- [5] CAREY, F. A.; SUNDBERG R. J., **Advanced Organic Chemistry**, 5<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 2007.
- [6] KIM, H-J.; BENNER, S. A. “Prebiotic stereoselective synthesis of purine and noncanonical pyrimidine nucleotide from nucleobases and phosphorylated carbohydrates”. **PNAS**, vol. 114, p. 11315, 2017.
- [7] TANIGUCHI, M. *et al.* “The Porphobilinogen Conundrum in Prebiotic Routes to Tetrapyrrole Macrocycles” **Orig Life Evol Biosph.**, vol. 47, p. 93, 2017.
- [8] COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. “Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles” **Coord. Chem. Rev.**, vol. 148, p.19, 1996.
- [9] COZZI, P. G. “Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects” **Chem. Soc. Rev.**, vol. 33, p. 410, 2004.
- [10] LARROW, J. F.; *et al.* “A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst”. **J. Org. Chem.**, vol. 59, p. 1939, 1994.

- [11] JACOBSEN, E. N. In: OJIMA, I. (Ed.) “**Catalytic Asymmetric Synthesis**”, New York: Wiley-VCH, 1993; p. 159.
- [12] ISI Web of Science, pesquisa realizada durante Novembro de 2018 (usando as palavras chaves: Schiff unsymmetric\*).
- [13] ATKINS, R.; *et al.* “Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands”. **Inorg. Chem.**, vol. 24, p. 127, 1985.
- [14] LUO, W.; *et al.*, “Well-Designed Unsymmetrical Salphen-Al Complexes: Synthesis, Characterization, and Ring-Opening Polymerization Catalysis”. **Organometallics**, vol. 36, p. 1736, 2017
- [15] MACMURRY, J., **Organic Chemistry**, 7<sup>a</sup> ed., Belmont, Thomson Brooks Cole, 2008, p. 233.
- [16] SKIBIDA, I. P.; SAKHAROV, A. M. “Molecular-oxygen as environmental acceptable, selective and the most strong oxidant in liquid-phase oxidation”. **Catal. Today**, vol. 27, p. 187, 1996.
- [17] SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; DIJKSMAN, A., “New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis”. **Catal. Today**, vol. 57, p. 157, 2000.
- [18] RILEY, D.; STERN M.; EBNER, J. IN: **The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation**, BARTON D. H. R.; MARTELL, A. E.; SAWYER, D. T., 1<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 1993.
- [19] CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G. **Química Verde: fundamentos e aplicações**, São Carlos, EdUFSCar, 2009, p. 172.
- [20] BARTON, D. H. R.; MARTELL, A. E.; SAWYER, D. T., **The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation**, Plenum Press, New York, 1993, p. 497.
- [21] KLABUNDE, T.; *et al.*, “Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center”. **Nat. Struct. Biol.**, vol. 5, p. 1084, 1998.

- [22] DEY, S. K.; MUKHERJEE, A.; “Catechol oxidase and phenoxazinone synthase: Biomimetic functional models and mechanistic studies”. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 310, p. 80, 2016.
- [23] KOVAL, I. A.; *et al.*, “Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies”. **Chem. Soc. Rev.**, vol. 35, p. 814, 2006.
- [24] THAN, R.; FELDMANN, A. A.; KREBS, B. “Structural and functional studies on model compounds of purple acid phosphatases and catechol oxidases” **Coord. Chem. Rev.**, vol. 182, p. 211, 1999.
- [25] SIMÁNDI, L. I.; *et al.*, “Catalytic activation of dioxygen by oximatocobalt(II) and oximatoiron(II) complexes for catecholase-mimetic oxidations of o-substituted phenols” **Coord. Chem. Rev.**, vol. 245, p. 85, 2003.
- [26] SELMECZI, K.; *et al.*, “Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands” **Coord. Chem. Rev.**, vol. 245, p. 191, 2003.
- [27] SCHWEIGERT, N.; *et al.*, “DNA degradation by the mixture of copper and catechol is caused by DNA-copper-hydroperoxo complexes, probably DNACu(I)OOH”. **Environ Mol Mutag.**, vol. 36, p. 5, 2000.
- [28] SCHWEIGERT N., ZEHNDER A.J.B., EGGEN R.I.L., “Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals”. **Environ Microbiol**, vol. 3, p. 81, 2001.
- [29] ENNIS, M.D., GHAZAL, N.B., “The synthesis of (+)- and (-)-Flesinoxan: application of enzymatic resolution methodology”, **Tetrahedron Lett.**, vol. 33, p. 6287, 1992.
- [30] HARTOG J, WOUTERS W., “Flesinoxan hydrochloride”, **Drugs of the future**, vol. 13, p. 31, 1988.
- [31] SCHARRENBURG G. J. M., FRANKENA J., “Biokatalyse helpt farmaceutische industrie bij asymmetrische synthese”, **Chemisch Magazine**, p. 284, 1996.
- [32] KIRK K. L.; CREVELING C.R., “The chemistry and biology of ring-fluorinated biogenic amines”. **Med Res Rev**, vol. 4, p. 189, 1984.

[33] SHIRAI, K., "Screening of microorganisms for catechol production from benzene". **Agric. Biol. Chem.**, vol. 50, p. 2875, 1986.

[34] CALLIGARIS, M.; *et al.*, "Structural aspects of the synthetic oxygen-carrier NN'-ethylenebis-(salicylideneiminato)cobalt(II): structure of the addition compound with oxygen containing dimethylformamide" **J. Chem. Soc. A**, vol. 0, 1069, 1970.

[35] BOETTCHER, A.; *et al.*, "Comparative study on the coordination chemistry of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) with derivatives of salen and tetrahydrosalen: metal-catalyzed oxidative dehydrogenation of the carbon-nitrogen bond in coordinated tetrahydrosalen" **Inorg. Chem.**, vol. 32, p. 4131, 1993.

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

[37] BUCALON, D. H. "**Complexos mono- e bimetálicos de cobre(II) e de cobalto(III) com bases de Schiff tridentadas e tetradentadas: Sínteses, caracterizações e estudos em reações catalíticas**". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – Departamento de Química/UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 95 p.

[38] DOS SANTOS, M. P. "**SISTEMAS DE COBRE: AGENTES QUIMIOTERÁPICOS POTENCIAIS PARA COMBATER O CRESCIMENTO DE TUMORES MALIGNOS**". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – Departamento de Química/UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 287 p.

[39] BANU, K. S.; CHATTOPADHYAY, P.; BANERJEE, A.; BHATTACHARYA, S.; ZANGRANDO, E.; DAS, D. "Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies" **J. Mol. Cat. A: Chemical**, vol. 310, p. 34, 2009.

[40] LEE, J. D., "**Química inorgânica não tão concisa**". Tradução da 5ª ed., São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 1999, 527 p.

- [41] BERTINI, I.; GRAY, H. B.; LIPPARD, S. J.; VALENTINE, J. S., **Bioinorganic Chemistry**, 1<sup>a</sup> ed., California, Mill Valley, 1994, 611 p.
- [42] GONZALEZ, K. R., “Toxicologia do Níquel” **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, vol. 9, p. 30, 2016.
- [43] DAVIS, G. K.; MERTZ, W. **Copper**. IN: **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, 5<sup>a</sup> ed., vol. 1., New York, Academic Press, 1987, 301 p.
- [44] OISHI, N.; *et al.*, “Reaction between various copper(II) complexes and ascorbic or 3,5-di-tert-butylcatechol”. **Bull. Chem. Soc. Jap.**, vol. 53, p. 2847, 1980.
- [45] NEVES, A.; *et al.*, “Catecholase Activity of a Series of Dicopper(II) Complexes with Variable Cu–OH(phenol) Moieties”. **Inorg. Chem.**, vol. 41, p. 1788, 2002.
- [46] MATOBA, Y.; *et al.*, “Crystallographic evidence that the dinuclear copper center of tyrosinase is flexible during catalysis”. **J. Biol. Chem.**, vol. 281, p. 8981, 2006.
- [47] PERALTA, R. A.; *et al.*, “Catecholase and DNase activities of copper(II) complexes containing phenolate-type ligands”. **J. Phys. Org. Chem.**, vol. 23, p.1000, 2010.
- [48] BANU, K. S.; *et al.*, “Catechol Oxidase Activity of a Series of New Dinuclear Copper(II) Complexes with 3,5-DTBC and TCC as Substrates: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies”. **Inorg. Chem.**, vol. 47, p. 7083, 2008.
- [49] DAS, L. K.; *et al.*, “Di-, Tri-, and Tetranuclear Nickel(II) Complexes with Oximate Bridges: Magnetism and Catecholase-like Activity of Two Tetranuclear Complexes Possessing Rhombic Topology” **Inorg. Chem.**, vol. 52, p. 11744, 2013.
- [50] GRUBBER S. J.; HARRIS, C. M.; SINN, E., “METAL COMPLEXES AS LIGANDS BI- AND TRI-NUCLEAR COMPLEXES CONTAINING SIMILAR AND DISSIMILAR METAL ATOMS” **Inorg. Nucl. Chem. Letters**, vol. 3, p. 495, 1967.



- [51] GRUBBER S. J.; HARRIS, C. M.; SINN, E., "METAL COMPLEXES AS LIGANDS- IV\* [1, 2, 3]BI- AND TRI- NUCLEAR COMPLEXES DERIVED FROM METAL COMPLEXES OF TETRADENTATE SALICYLALDIMINES" **J. inorg, nucl. Chem.**, vol. 30, p. 1805, 1968.
- [52] GRUBBER S. J.; HARRIS, C. M.; SINN, E., "METAL COMPLEXES AS LIGANDS III I STRUCTURES OF BI- AND TRI-NUCLEAR COMPOUNDS DERIVED FROM, I SALICYLALDIIMINE COMPLEXES" **INORG. NUCL. CHEM. LETTERS**, vol. 4, p. 107, 1968.
- [53] HAUENSTEIN, O., "Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO<sub>2</sub> with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency" **Green Chem.**, vol. 18, p. 760, 2016.
- [54] REICHARDT, R.; RIEGER, B. "Poly(3-Hydroxybutyrate) from Carbon Monoxide". **Adv. Polym. Sci.**, vol. 245, p. 49, 2011.
- [55] LEMOIGNE, M. "Produit de déshydratation et de polymérisation del'acide  $\beta$ -oxybutyrique". **Bull. Soc. Chim. Biol.**, p. 770, 1926.
- [56] YASUDA, T.; AIDA, T.; INOUE, S. "Living polymerization of  $\beta$ -butyrolactone catalysed by tetraphenylporphinatoaluminum chloride". **Makromol. Chem., Rapid Commun.**, vol. 3, p. 585, 1982.
- [57] RIETH, L. R.; *et al.*, "Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone and  $\beta$ -Valerolactone to Poly(3-hydroxyalkanoates)". **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 124, p. 15239, 2002.
- [58] STANFORD, M. J.; DOVE, A. P. "Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide". **Chem. Soc. Rev.**, vol. 39, p. 486, 2010.
- [59] SPASSKY, N.; *et al.*, "Highly stereoelective polymerization of rac-(D,L)-lactide with a chiral schiff's base/aluminium alkoxide initiator". **Macromol. Chem. Phys.**, vol. 197, p. 2627, 1996.
- [60] XU, T.-Q.; *et al.*, "Highly Robust Yttrium Bis(phenolate) Ether Catalysts for Excellent Isolelective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide". **Macromolecules**, vol. 50, p. 515, 2017.

- [61] KERNBICHL, S.; *et al.*, "Synthesis of Lewis Acidic, Aromatic Aminotroponimate Zinc Complexes for the Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters" **Inorg. Chem.**, vol. 57, p. 9931, 2018.
- [62] BRASEN, W. R.; HOLMQUIST, H. E.; BENSON, R. E. "NOVEL ANALOGS OF TROPOLONE". **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 82, p. 995, 1960.
- [63] ROESKY, P. W. "The co-ordination chemistry of aminotroponimates". **Chem. Soc. Rev.**, vol. 29, p. 335, 2000.
- [64] DOCHNAHL, M.; *et al.*, "Intramolecular Hydroamination with Homogeneous Zinc Catalysts: Evaluation of Substituent Effects in N,N'-Disubstituted Aminotroponimate Zinc Complexes". **Chem. - Eur. J.**, vol. 13, p. 6654, 2007.
- [65] JAFFREDO, C. G.; GUILLAUME, S. M., "Benzyl b-malolactonate polymers: a long story with recent advances" **Polym. Chem.**, vol. 5, p. 4168, 2014.
- [66] KRONAST, A.; *et al.*, "Electron-Deficient  $\beta$ -Diiminato-Zinc-Ethyl Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity in Ring-Opening Polymerization of Lactones. **Organometallics**, vol. 35, p. 681, 2016.
- [67] CHENG, M.; *et al.*, "Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Catalyst Synthesis and Unprecedented Polymerization Activity." **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 123, p. 8738, 2001.
- [68] POIANI, V. M. B.; DOCKAL, E. R. "Syntheses, characterizations and reactivity of cobalt(II) and cobalt(III) Schiff bases complexes: oxidation of 2-propanol". *Insights into Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry*. Bratislava, vol. 9, p. 62, 2009.
- [69] POIANI, V. M. B. "**Síntese, caracterização e reatividade de complexos de cobalto (II) e cobalto (III) derivados dos isômeros do ligante 1,2-ciclohexanobis (3-metoxisalicildenoaminato)**", Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química/UNESP, 1995. Dissertação de mestrado, 158 p.

- [70] COSTES, J. -P.; *et al.*, "General synthesis of 'salicylaldehyde half-unit complexes': structural determination and use as synthon for the synthesis of dimetallic or trimetallic complexes and of 'self-assembling ligand complexes". **Inorg. Chim. Acta.**, vol. 274, p. 73, 1998.
- [71] COSTES, J. -P.; FERNANDEZ-GARCIA, M. I. "Easy synthesis of 'half-units': their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes". **Inorg. Chim. Acta.**, vol. 237, p. 57, 1995.
- [72] BATTINO, R.; RETTICH, T.R. & TOMINAGA, T. "The Solubility of oxygen and ozone in liquids". **J. Phys. Chem.**, vol. 12, p. 163, 1983.
- [73] LEHNINGER, A. L. "**Princípios de Bioquímica**". 5ª.Ed. São Paulo, Sarvier, 2011, 1989 p.
- [74] ROGERS, A.; GIBON, Y., **Enzyme kinetics: theory & practice**. In: Plant Metabolic Networks (J Schwender Ed.), New York, Springer, 2009, p. 71.
- [75] GRENTHE, I.; "Thermochromism in copper(II) complexes. Structures of the red and blue-violet forms of bis(N,N-diethylethylenediamine)copper(II) perchlorate and the nonthermochromic violet bis(N-ethylethylenediamine)copper(II) perchlorate" **Inorg. Chem.**, vol. 18, p. 2687, 1979.
- [76] DOCKAL, E. R.; BUCALON, D. H.; MURARO, M. "UNSYMMETRIC NON-CHIRAL TRIDENTATE AND TETRADENTE SCHIFF BASE LIGANDS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" Livro de Resumos do XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis - RJ, 2010. Resumo PO-019.
- [77] BUCALON, D. H. "**Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre(II) com Bases de Schiff Tetrudentadas Assimétricas como Possíveis Catalisadores na Oxidação de Catecóis**" São Carlos, Departamento de Química - UFSCar, 2011. Monografia, 50 p.
- [78] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds** 4ª ed., New York, John Willey e Sons, 1986.

- [79] PAVIA, D. L.; *et al.*, “**Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach**”. 4<sup>a</sup> ed., Belmont, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [80] ROSENTHAL, M. R. “The myth of the non-coordinating anion” **J. Chem. Educ.**, vol. 50, p. 331, 1973
- [81] COTTON, F. A., “**Chemical Applications of Group Theory**”, 3<sup>a</sup> ed., New York, Wiley-Interscience, 1990, 480p.
- [82] GEARY, W.J. “The use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds”. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 7, p. 81, 1971.
- [83] VELHO, R. J. " BUCALON, D. H. "**Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânico um levantamento bibliográfico**". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química/UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 203 p.
- [84] CAMARGO, T. P.; *et al.*, “New mononuclear copper(II) complex based on a salen derivative ligand with an unusual coordination and its catecholase activity” **Inorg. Chem. Comm.** vol. 37, p. 34, 2013.
- [85] EICKEN, C.; *et al.*, “Biochemical and spectroscopic characterization of catechol oxidase from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) containing a type-3 dicopper center”, **FEBS Letters**, vol. 436, p. 293, 1998.
- [86] JENTER, J.; LÜHL, A.; ROESKY, P. W.; “Aminotroponimate zinc complexes as catalysts for the intramolecular hydroamination” **J. Organomet. Chem.**, vol. 696, p 406, 2011

## Apêndice

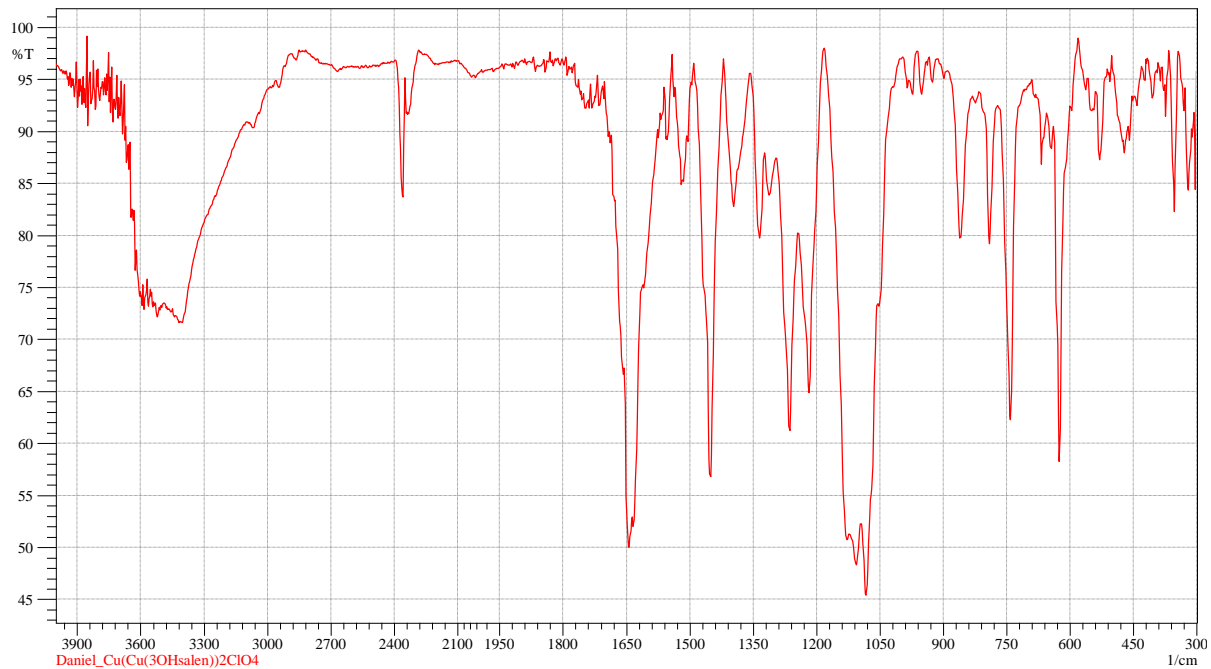


FIGURA AP. 1 - Espectro vibracional (Transmitância (%)) por Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .

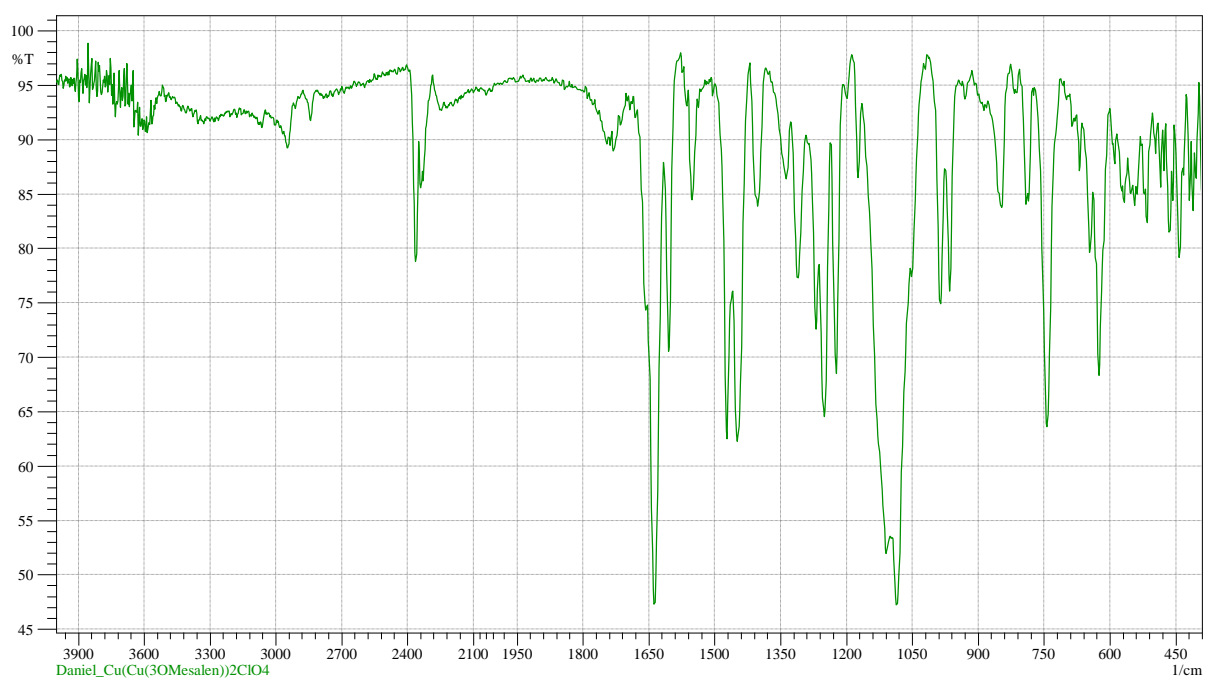
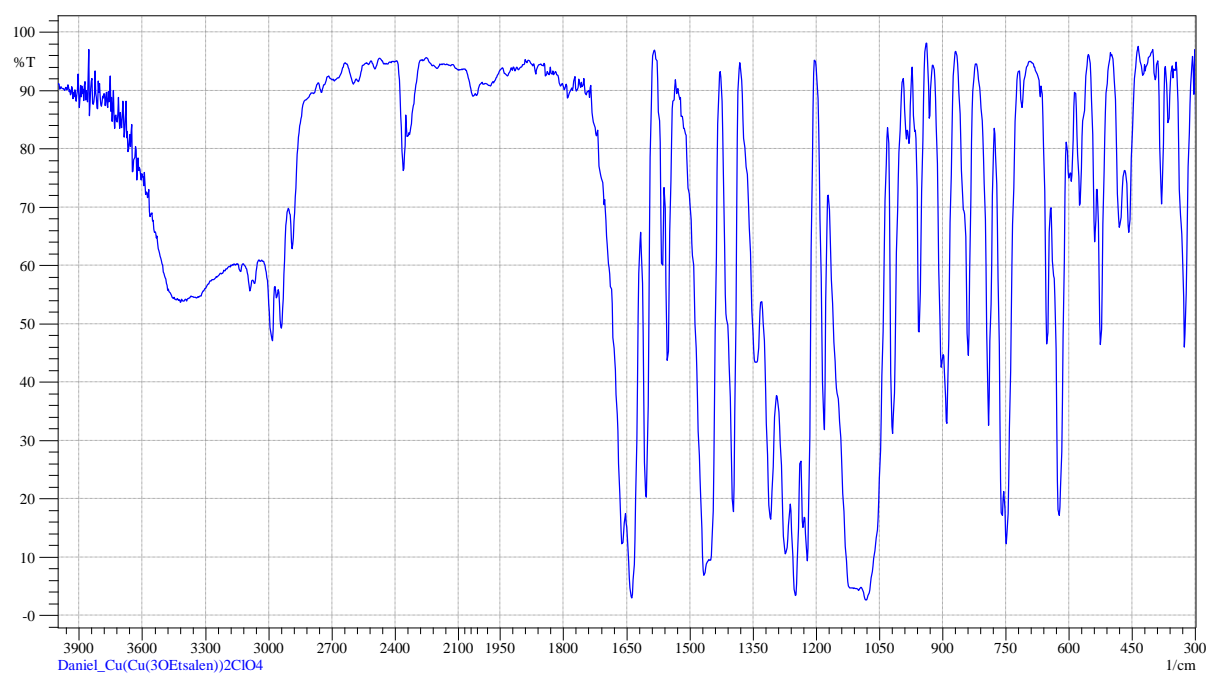
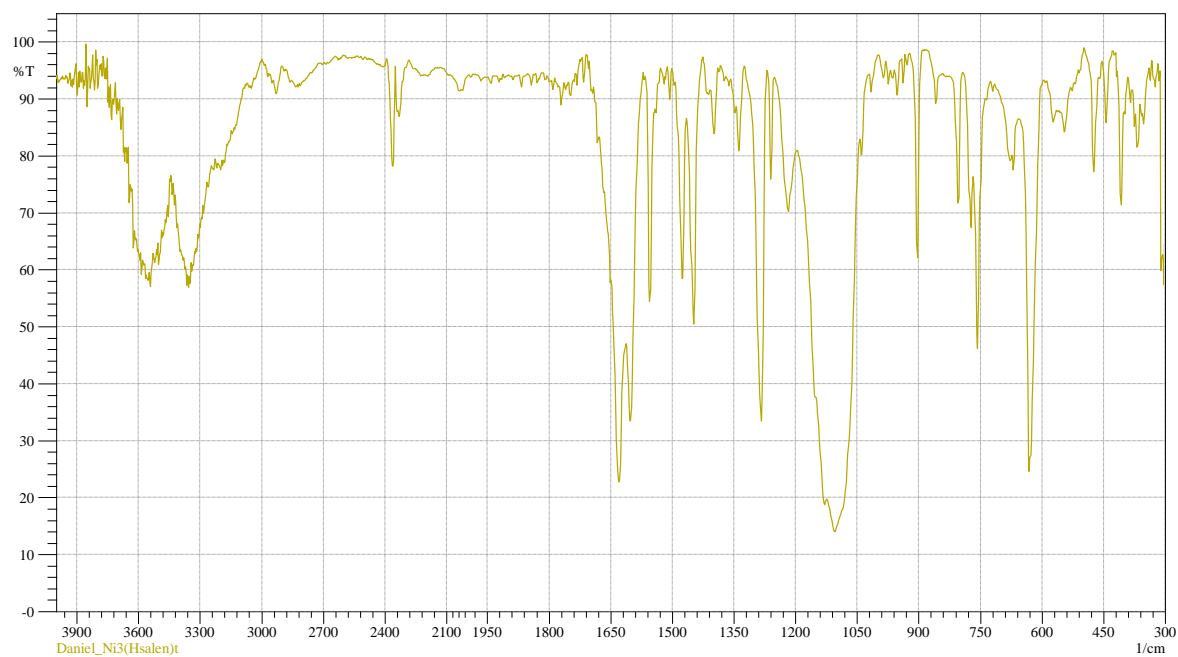


FIGURA AP. 2 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .FIGURA AP. 3 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .FIGURA AP. 4 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .

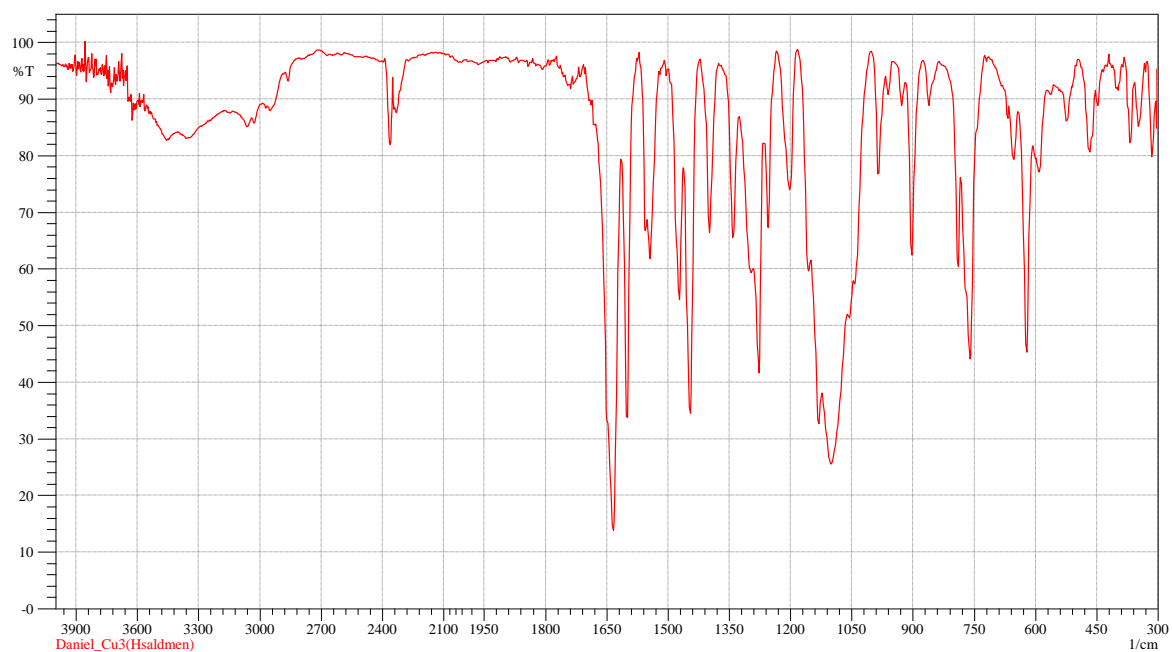


FIGURA AP. 5 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .

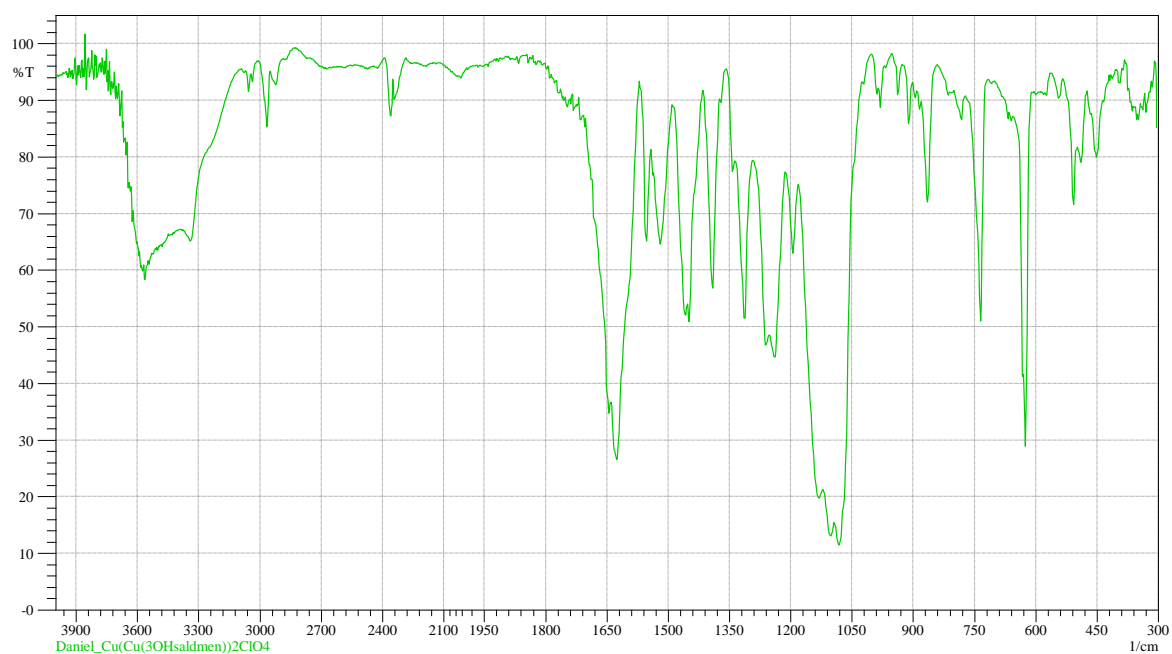


FIGURA AP. 6 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OHsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .

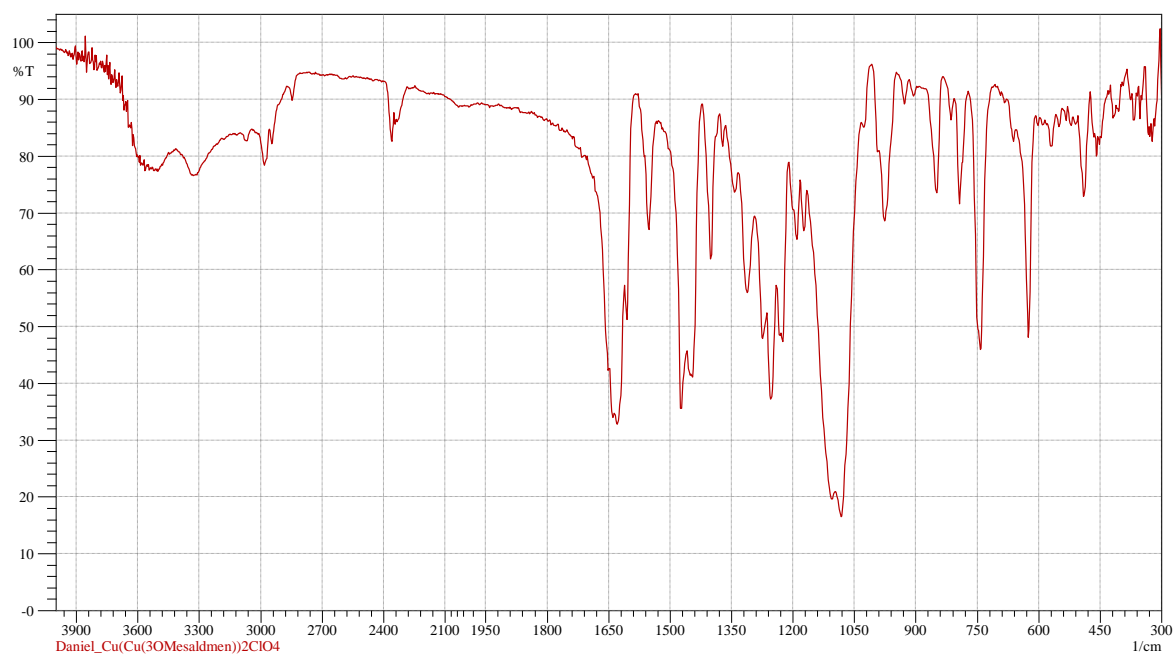


FIGURA AP. 7 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .

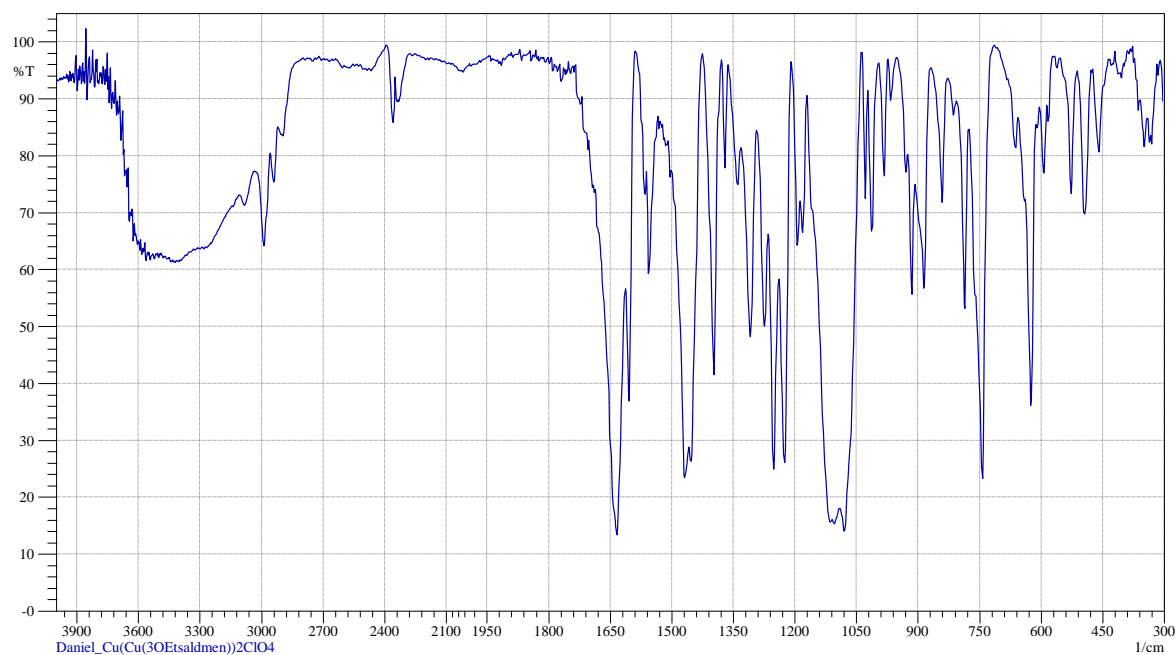


FIGURA AP. 8 - Espectro vibracional no IV do  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ .



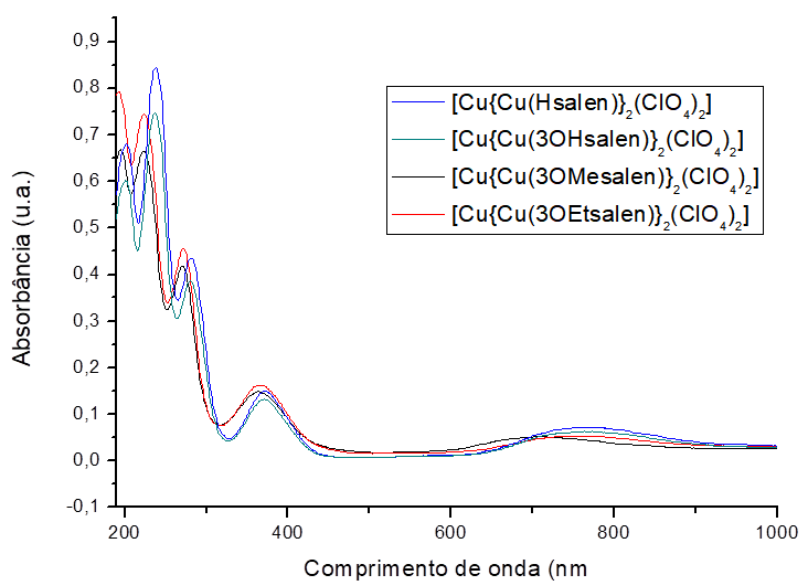


FIGURA AP. 9 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, dos complexos trinucleares tipo  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(3\text{Ysalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ , na concentração  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

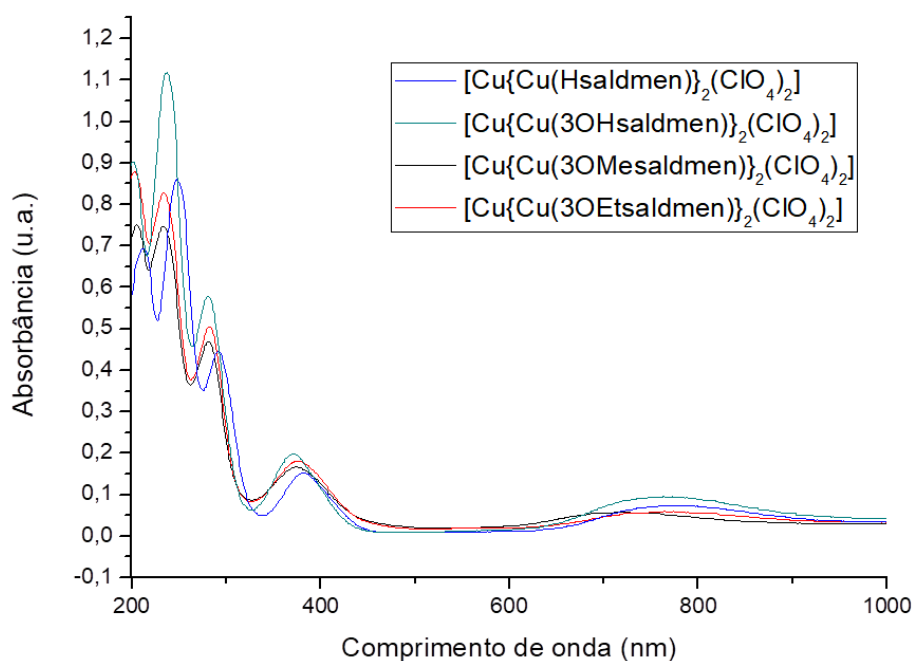


FIGURA AP. 10 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, dos complexos trinucleares tipo  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(3\text{Ysaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ , na concentração  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

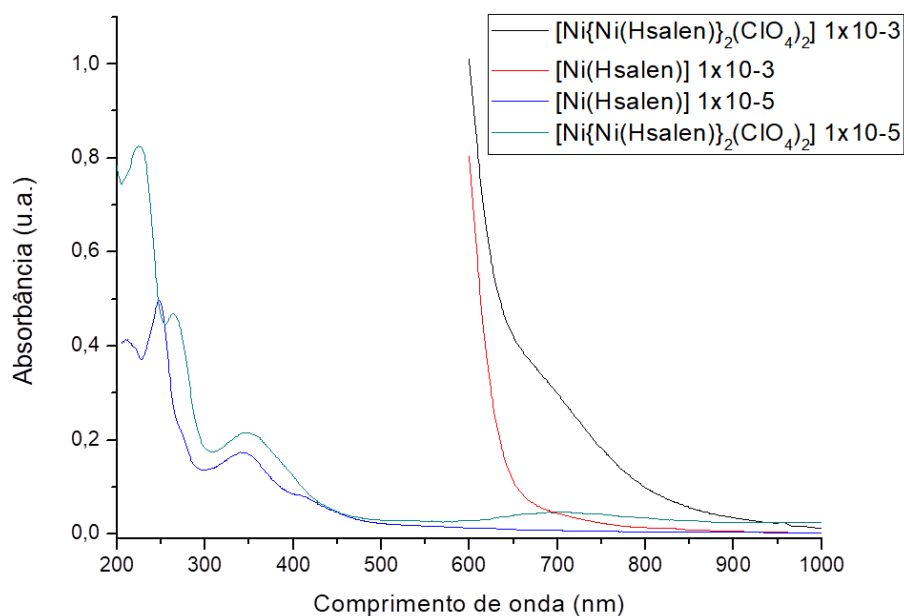


FIGURA AP. 11 - Espectros eletrônicos no UV-vis, em acetonitrila, do complexo trinuclear  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  e do complexo  $[\text{Ni}(\text{Hsalen})]$ , nas concentrações  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

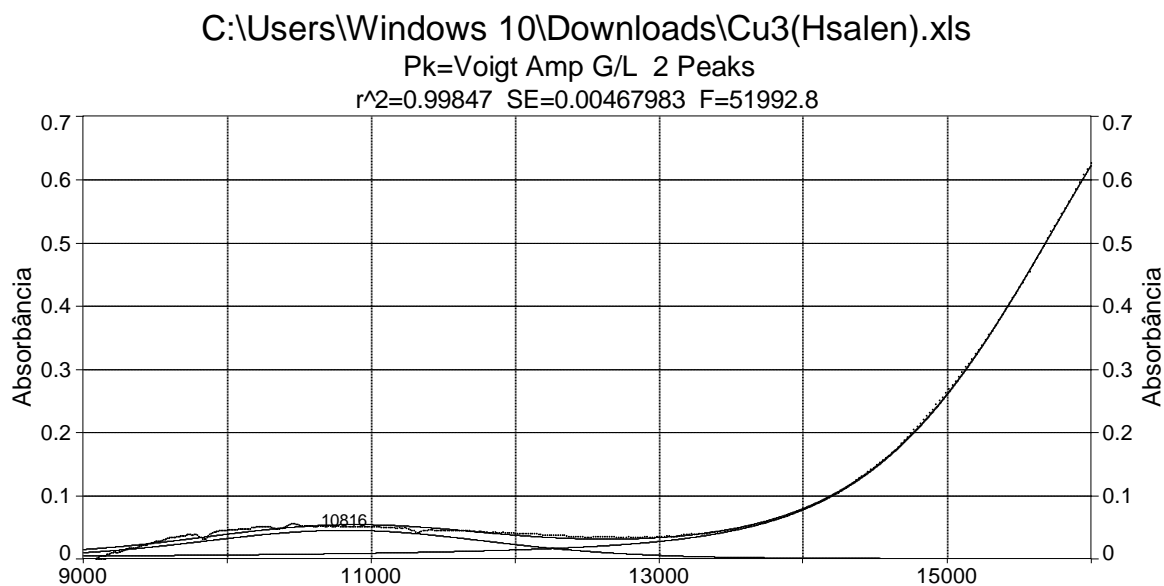


FIGURA AP. 12 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência  $\text{cm}^{-1}$ ). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

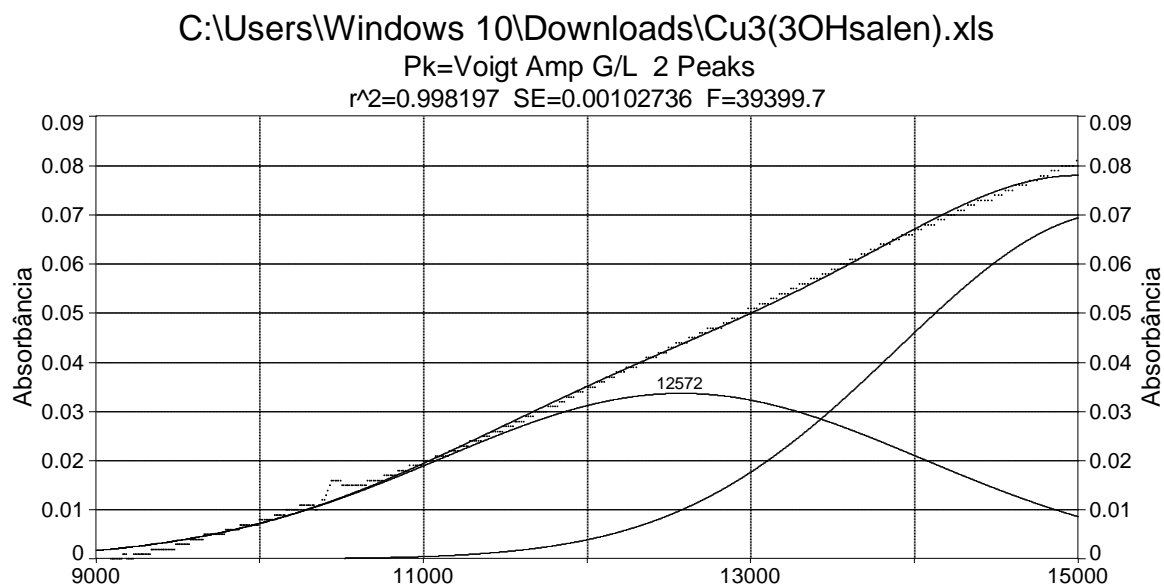


FIGURA AP. 13 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OHsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

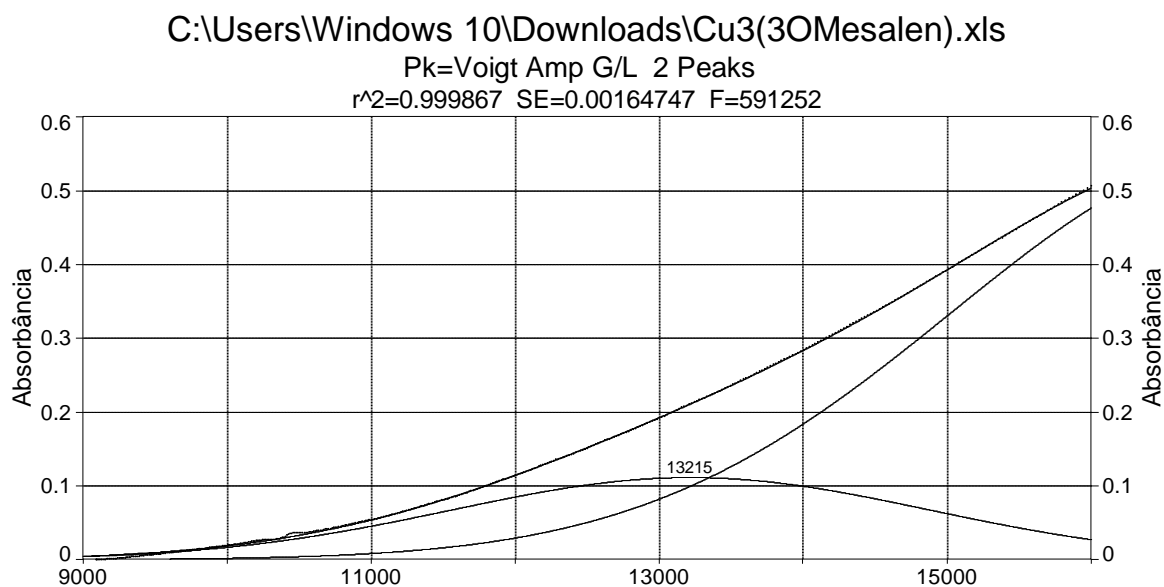


FIGURA AP. 14 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

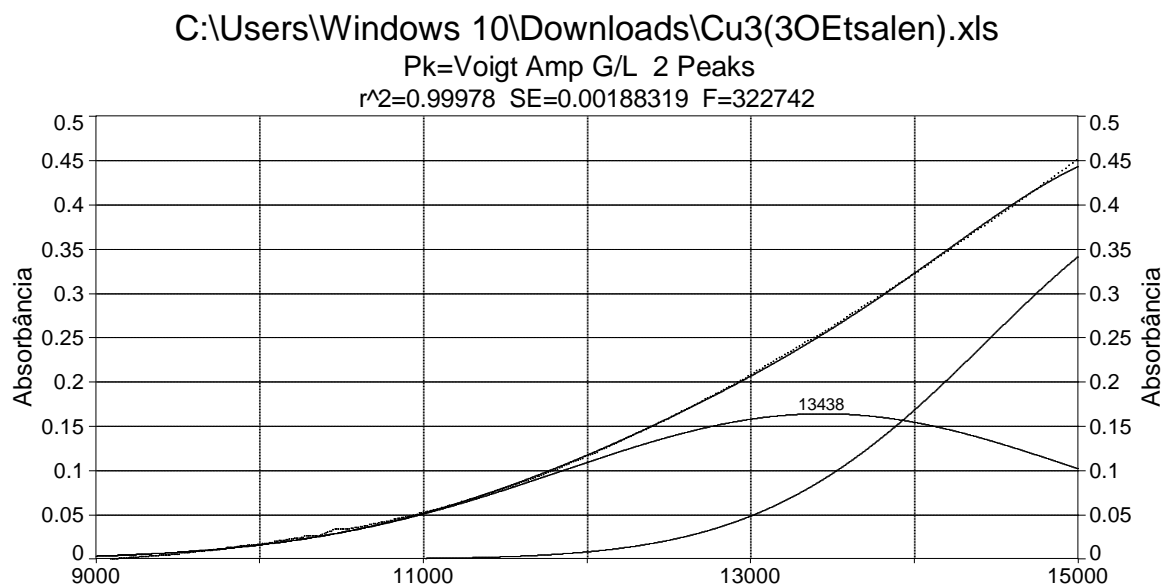


FIGURA AP. 15 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

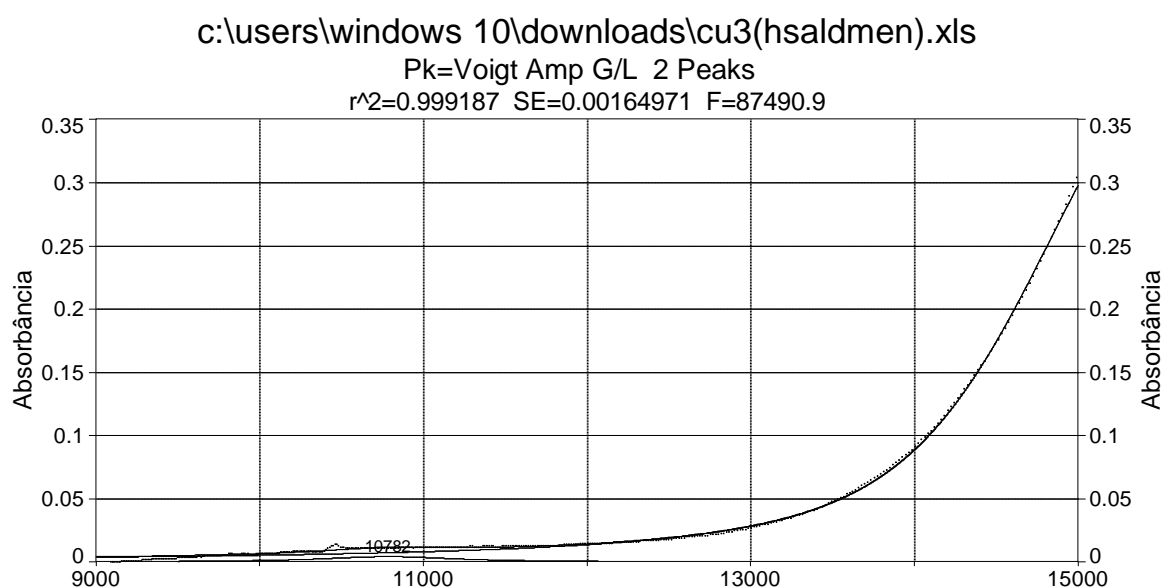


FIGURA AP. 16 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Hsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

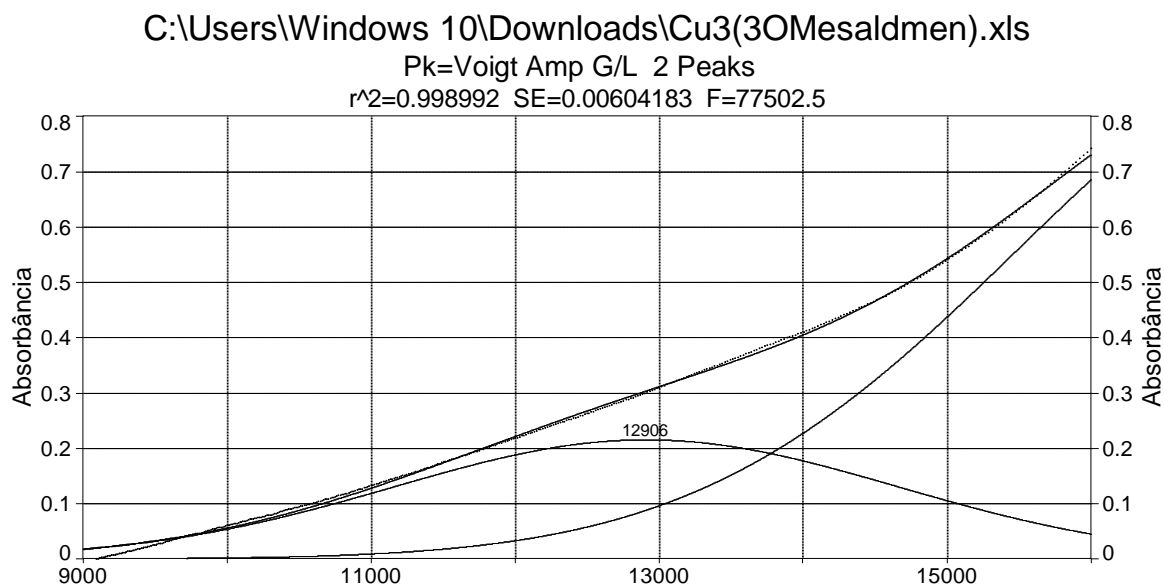


FIGURA AP. 17 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OMesaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

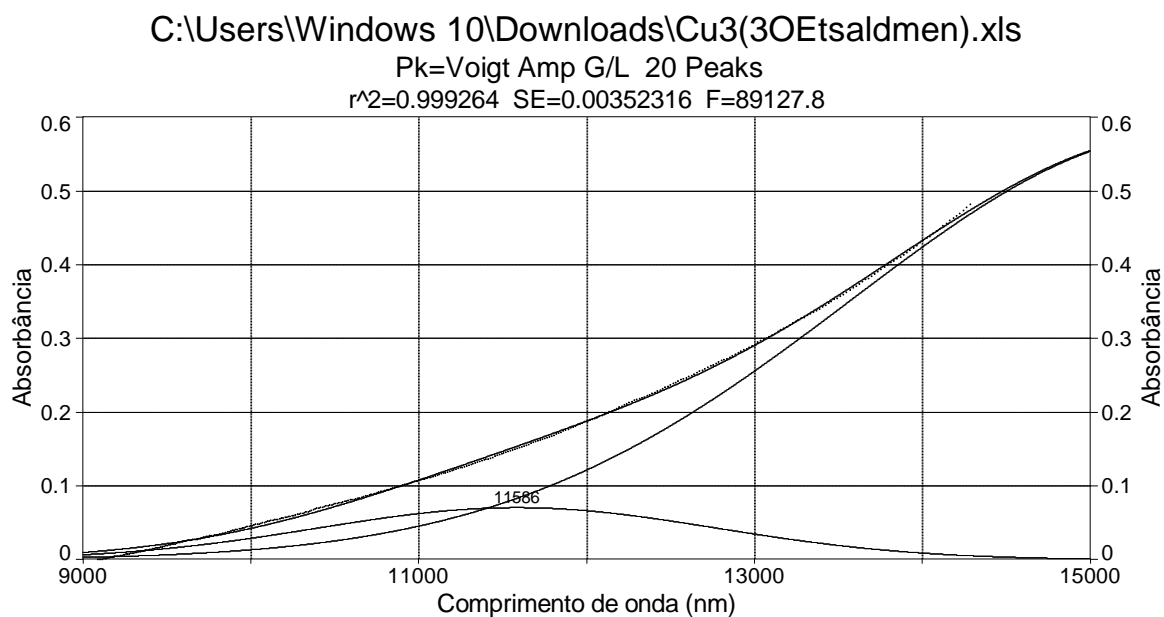


FIGURA AP. 18 - Espectro eletrônico desconvoluído do composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  (Absorbância (u.a.) por frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )). Solvente:  $\text{CHCl}_3$ .

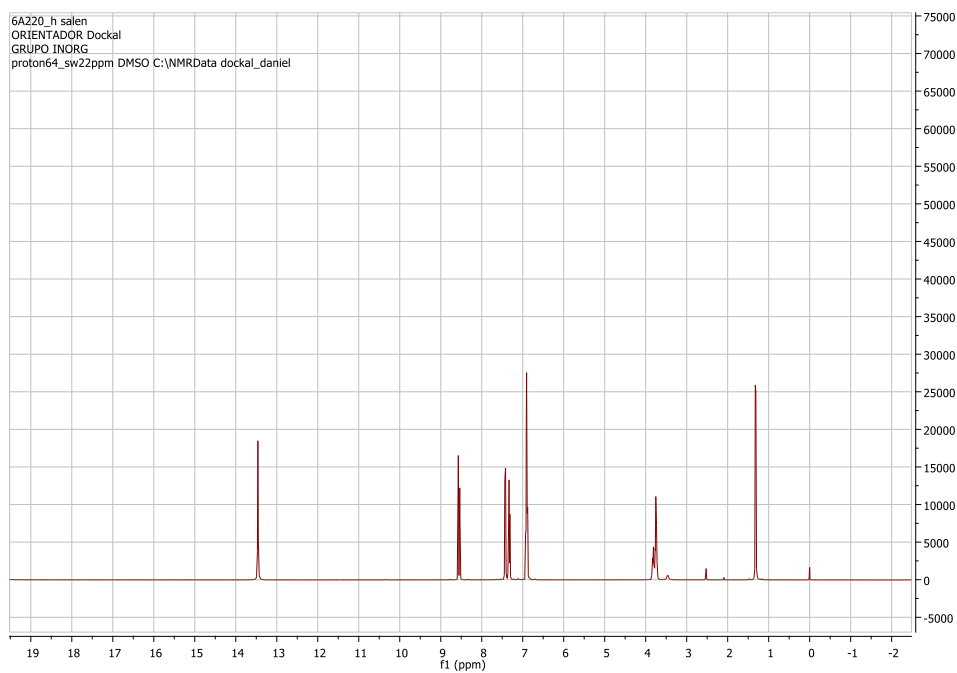


FIGURA AP. 19 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do salen em DMSO-d<sub>6</sub>.

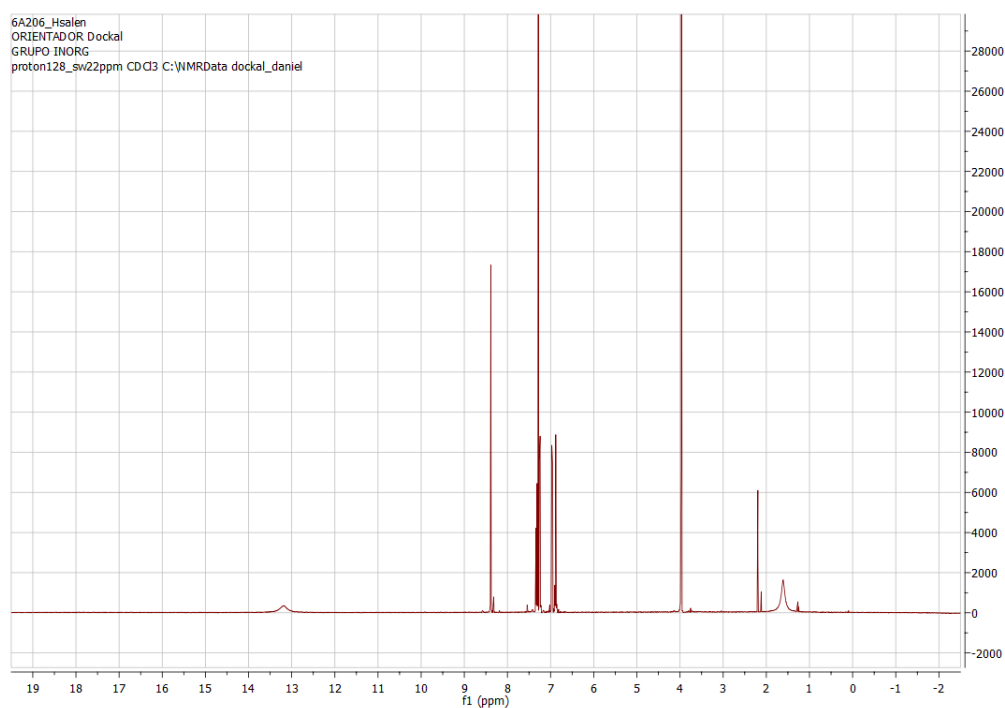


FIGURA AP. 20 Espectro de RMN <sup>1</sup>H do salen em CDCl<sub>3</sub>.

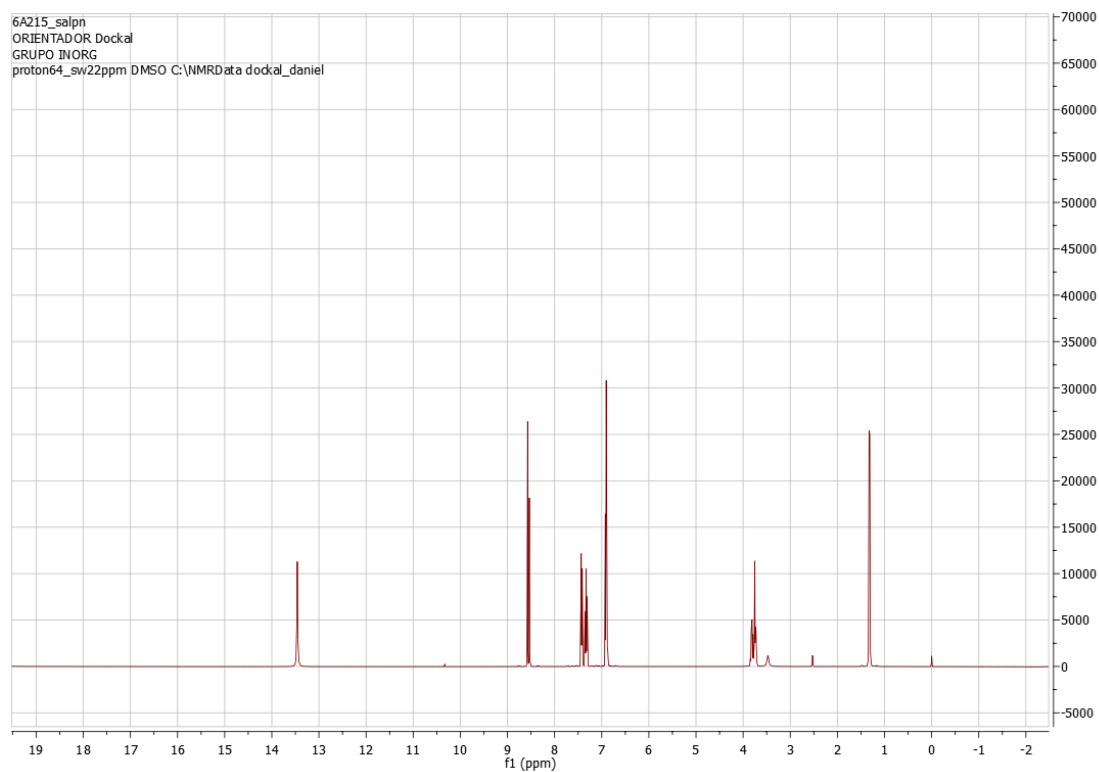


FIGURA AP. 21 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do salpn em  $\text{DMSO-d}_6$ .

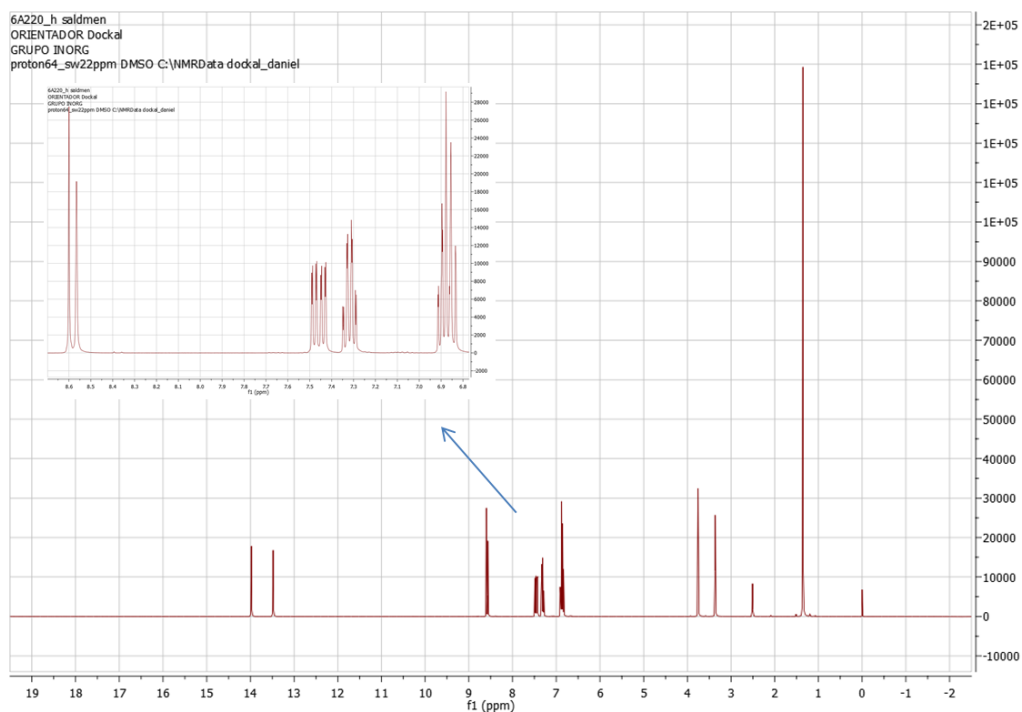


FIGURA AP. 22 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do saldmn em  $\text{DMSO-d}_6$ , ampliando a região entre 6,5 e 9,0 ppm, para evidenciar a não equivalência magnética.

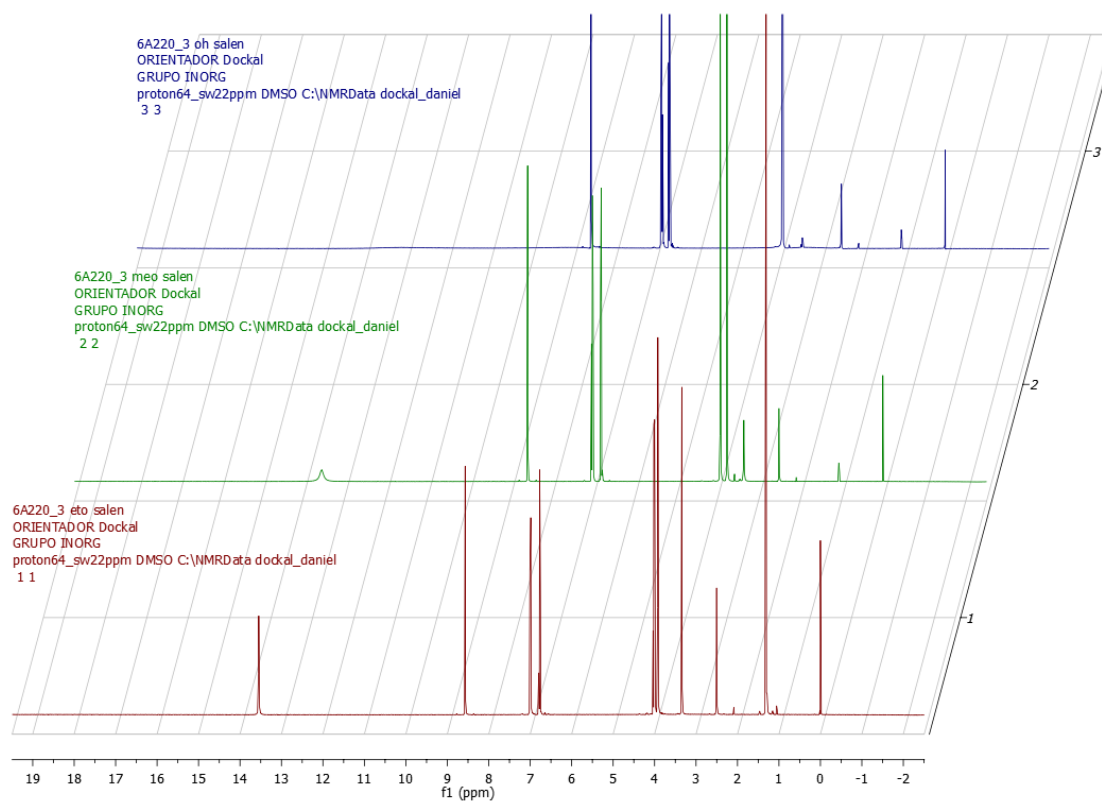


FIGURA AP. 23 – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos 3Ysalen sobrepostos. Solvente:  $\text{DMSO-d}_6$ .

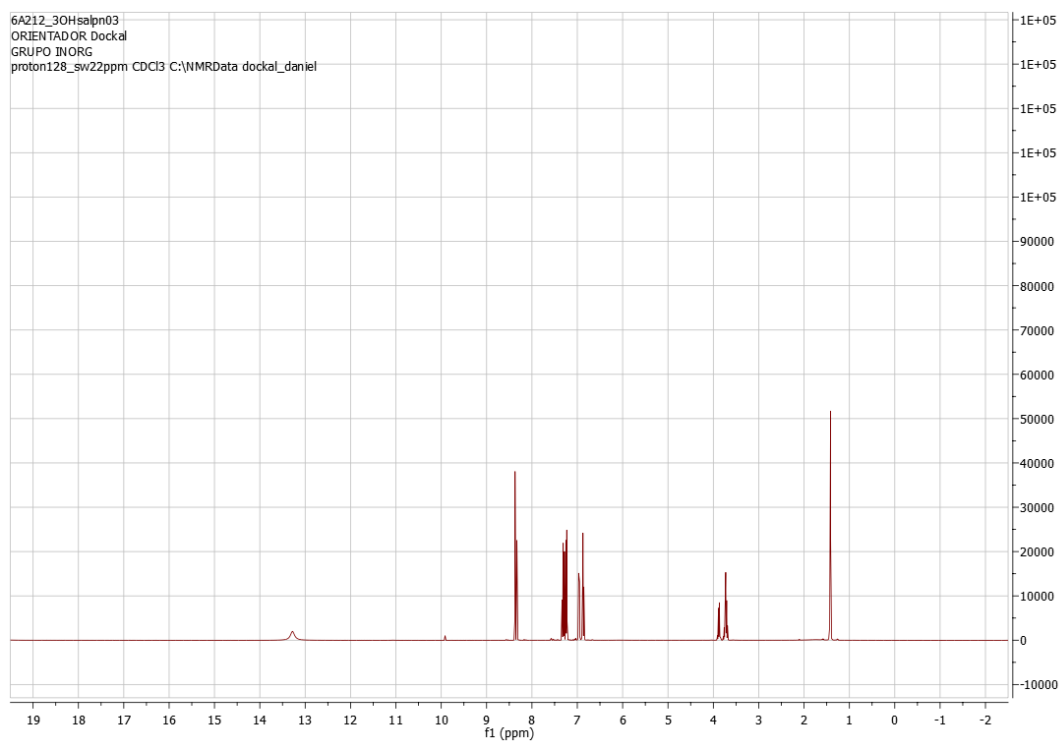


FIGURA AP. 24 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3OHsalpn. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ .



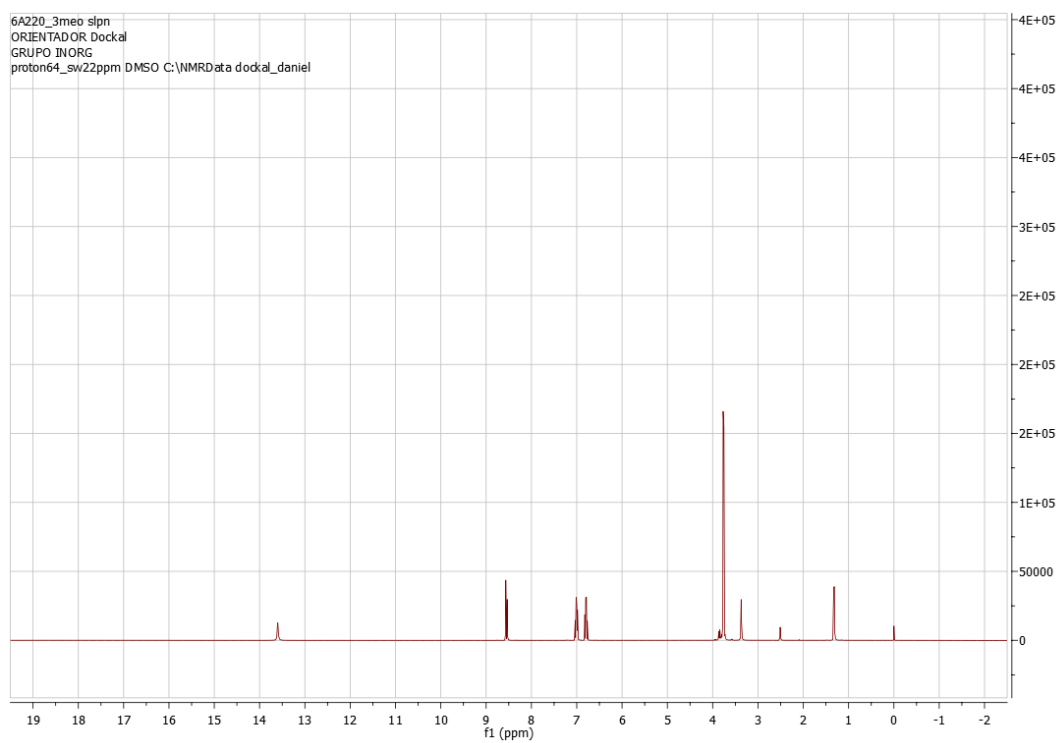


FIGURA AP. 25 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3OMesalpn. Solvente: DMSO- $\text{d}_6$ .

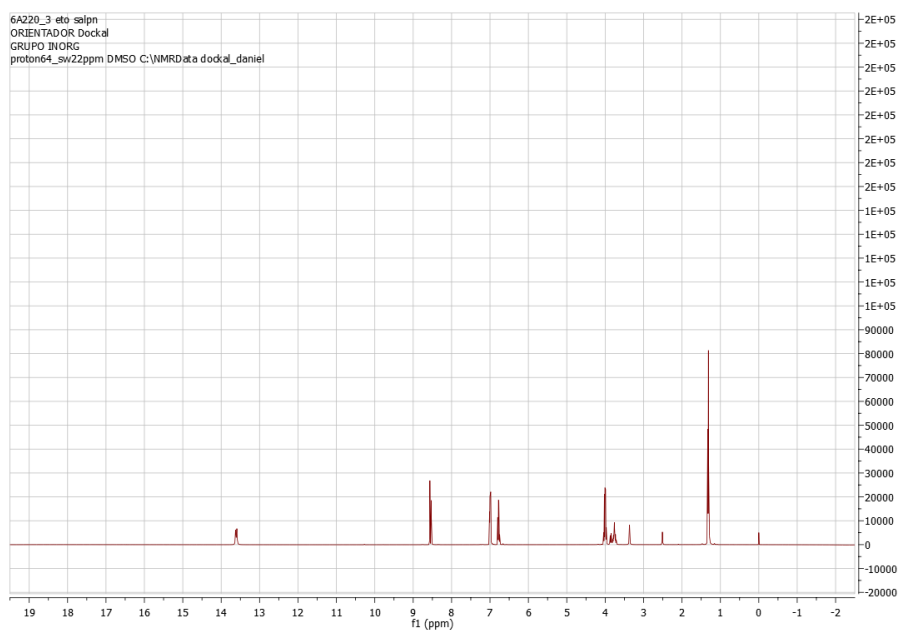


FIGURA AP. 26- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3OEtsalpn. Solvente: DMSO- $\text{d}_6$ .

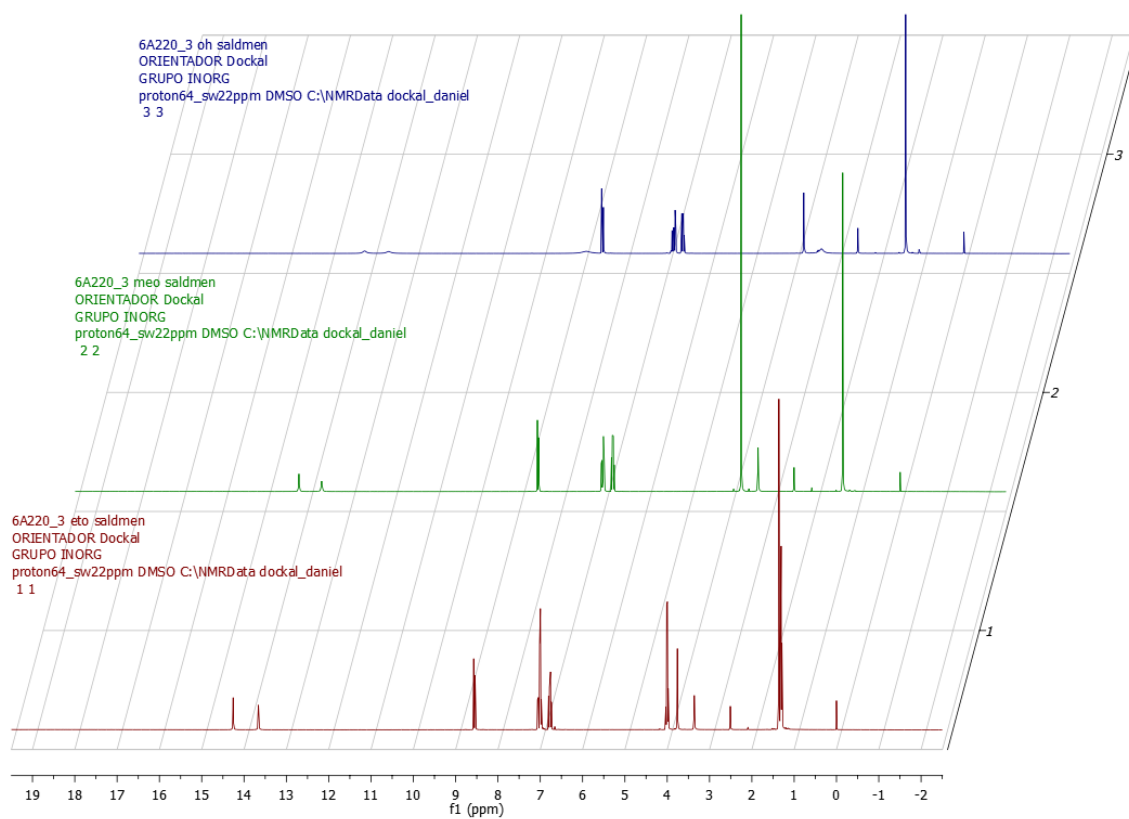


FIGURA AP. 27 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos 3Ysaldmen sobrepostos. Solvente: DMSO- $\text{d}_6$ .

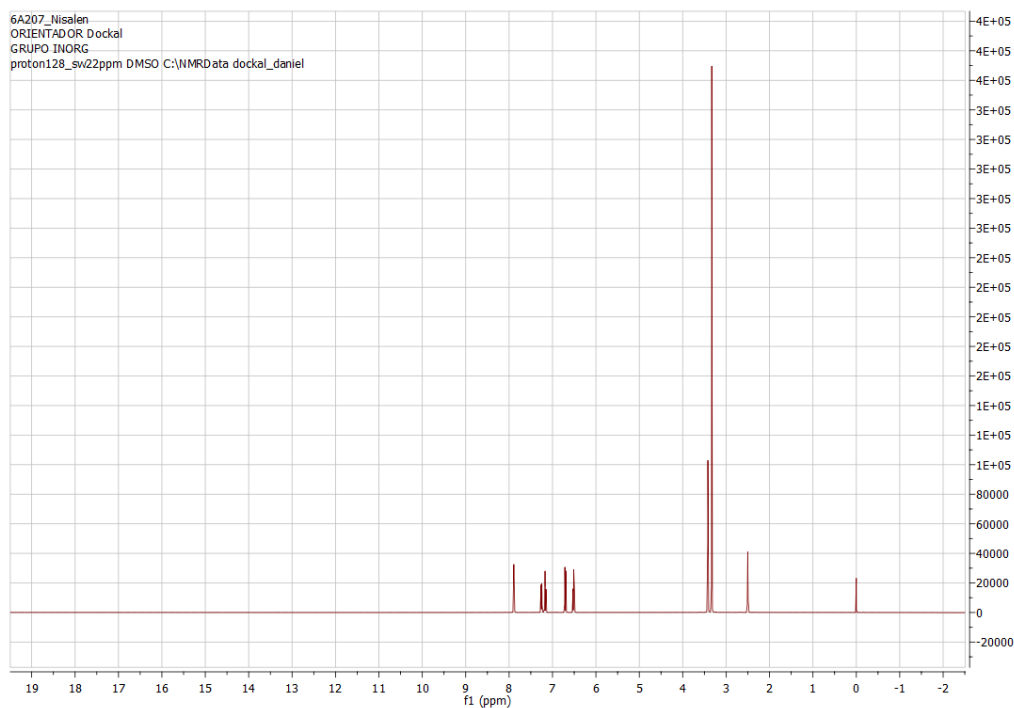


FIGURA AP. 28 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  $[\text{Ni}(\text{Hsalden})]$  em DMSO- $\text{d}_6$ .

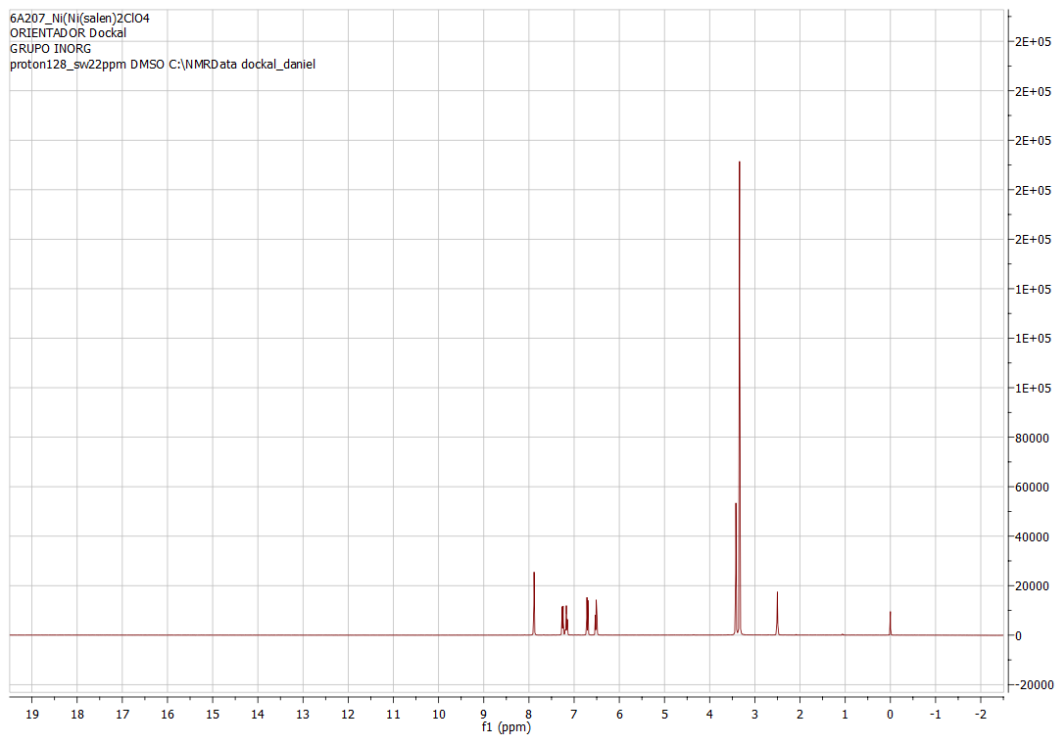


FIGURA AP. 29 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em  $\text{DMSO-d}_6$ .

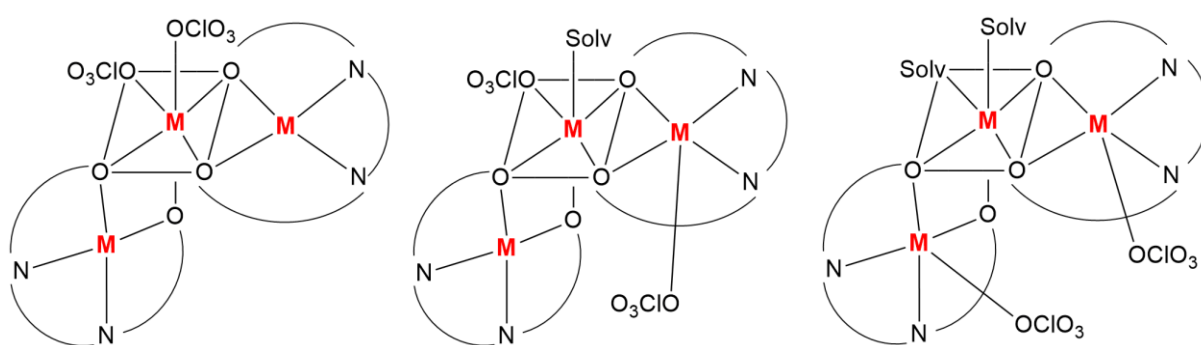


FIGURA AP. 30 - Possíveis estruturas especuladas do  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{Hsalen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  com  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$

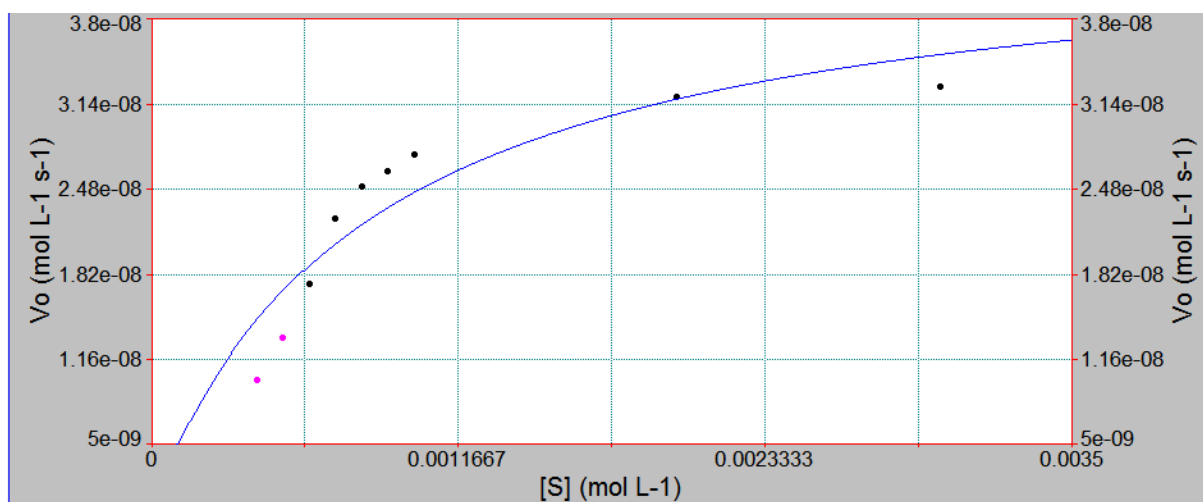


FIGURA AP. 31 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC,  $V_0$  em função da  $[S]$ , utilizando o  $[Cu(Hsalen)]$  em metanol.

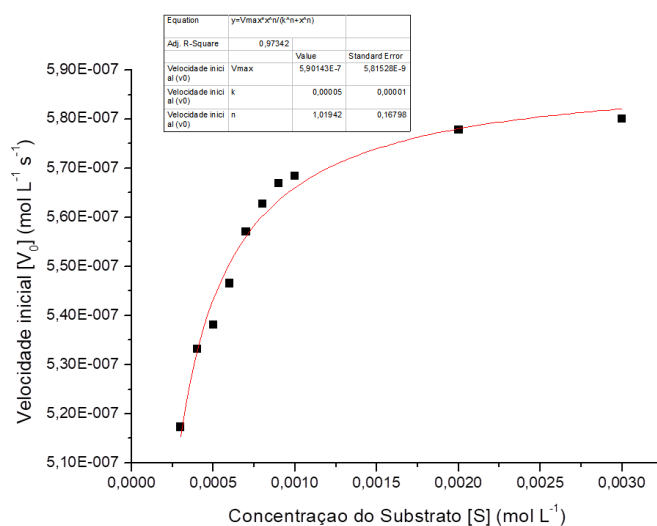


FIGURA AP. 32 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC,  $V_0$  em função da  $[S]$ , utilizando o  $[Cu\{Cu(3OMesaldmen)\}_2(ClO_4)_2]$  em metanol.

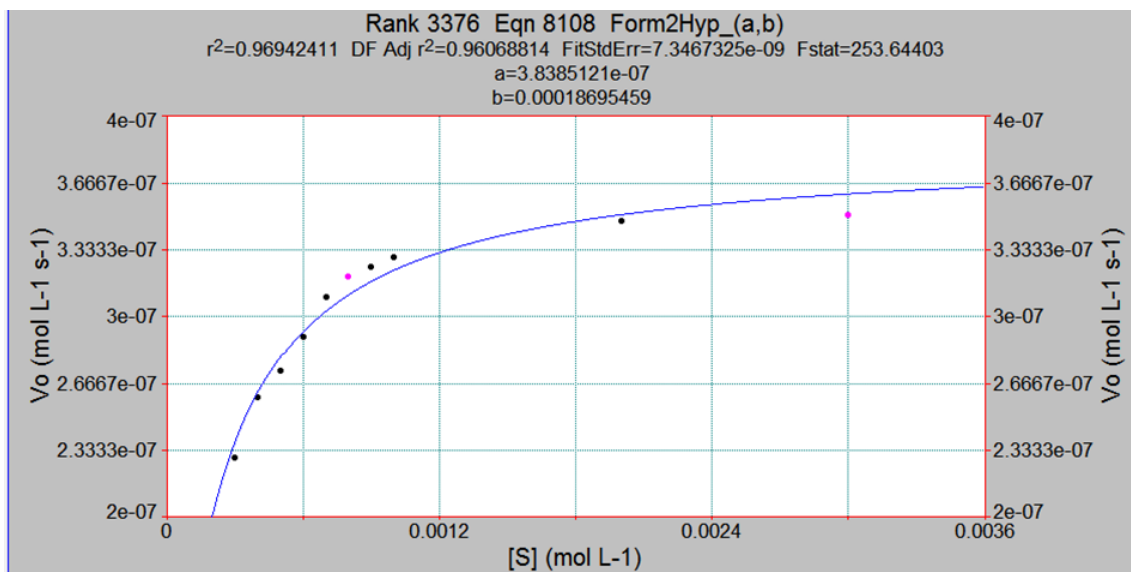


FIGURA AP. 33 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC,  $V_0$  em função da  $[S]$ , utilizando o  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{3OEtsaldmen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em metanol.

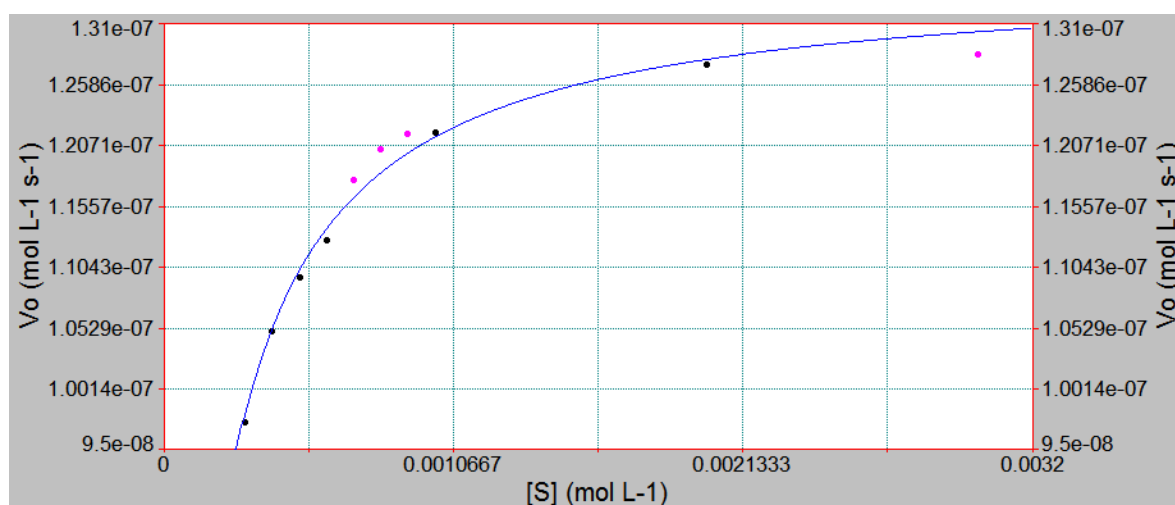


FIGURA AP. 34 - Comportamento cinético da oxidação catalítica do 3,5-DTBC,  $V_0$  em função da  $[S]$ , utilizando o  $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{salen})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$  em metanol.

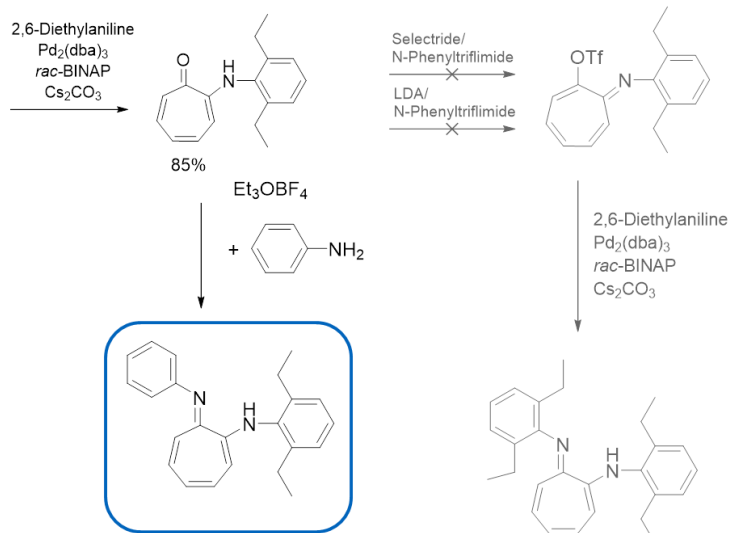


FIGURA AP. 35 - Esquema da síntese dos ligantes tipo aminotroponiminas simétricas, que foram ineficientes.

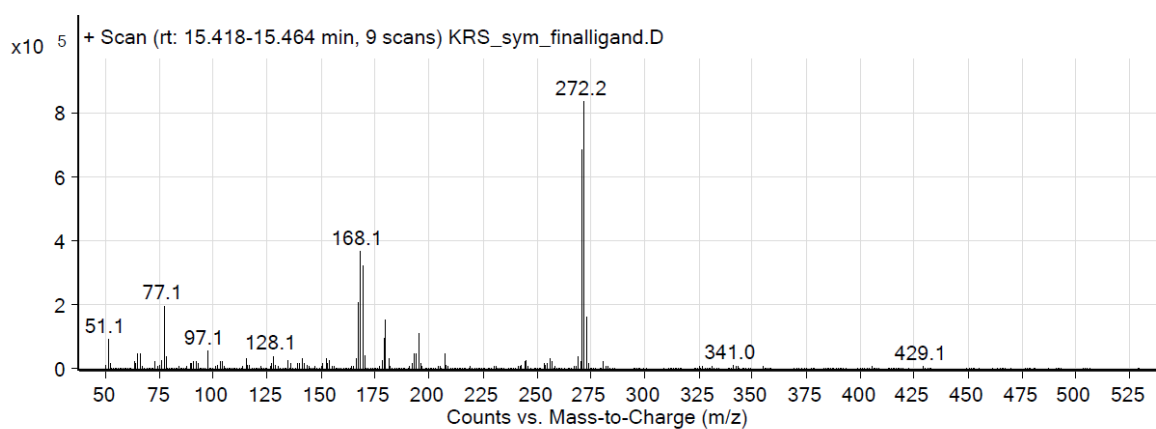
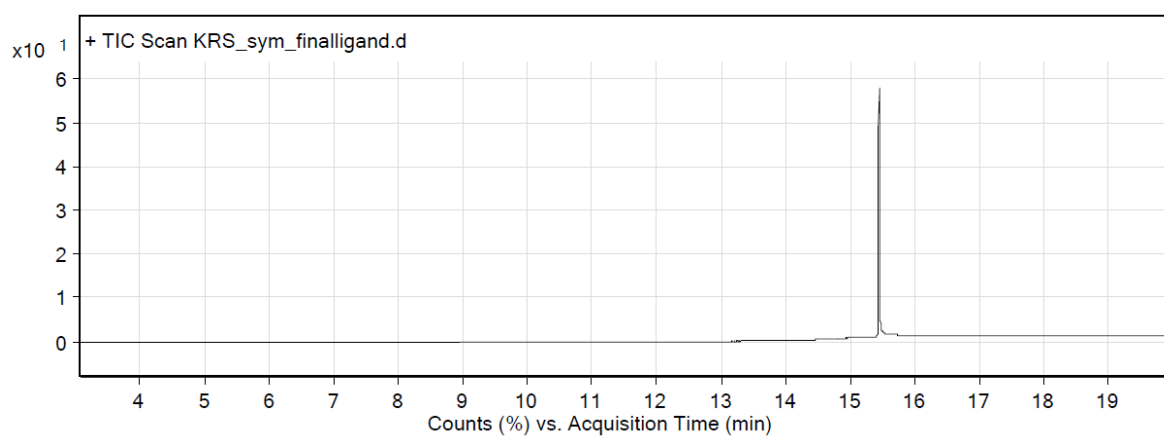


FIGURA AP. 36 - Dados do CG-MS do ligante ATIH-1.

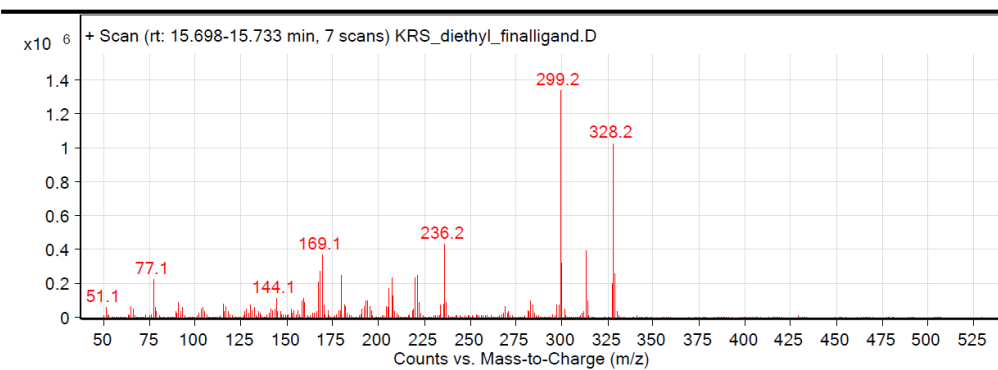
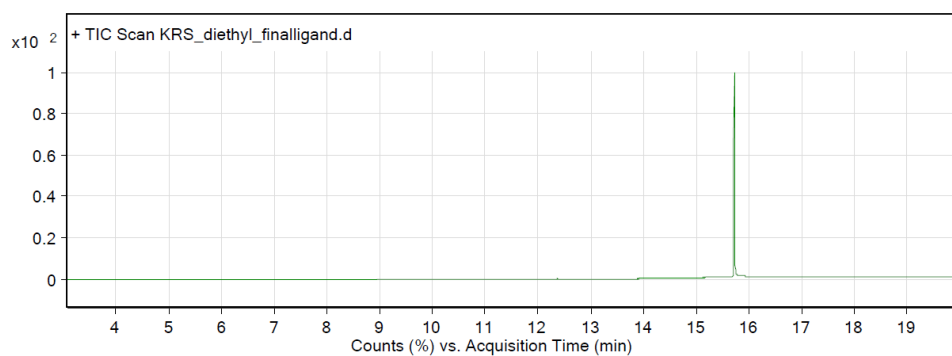


FIGURA AP. 37 - Dados do CG-MS do ligante livre ATIH-2.

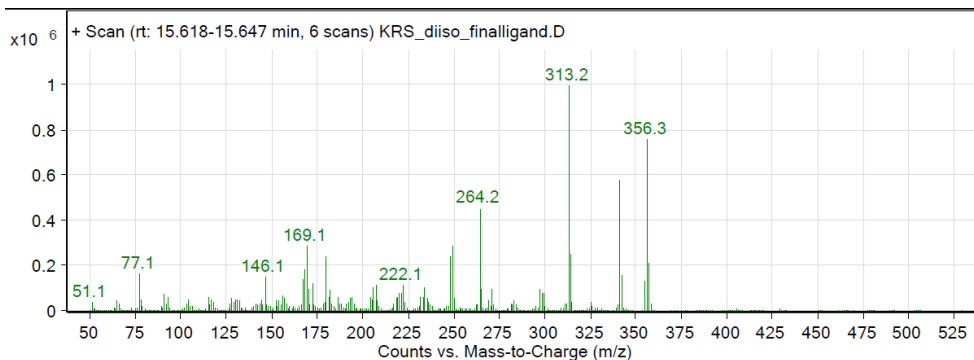
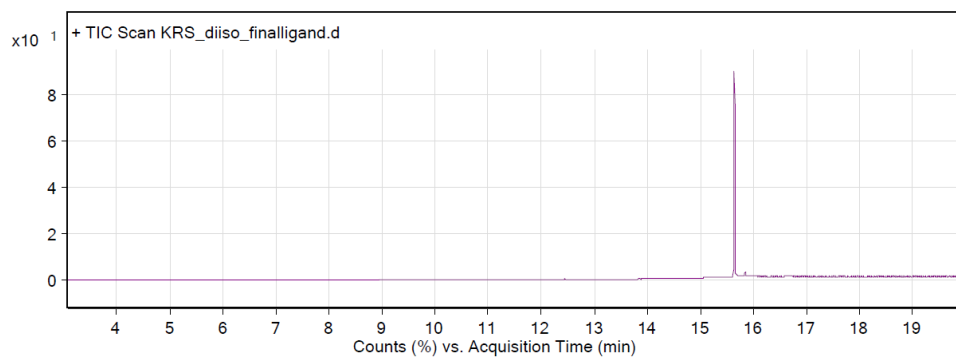


FIGURA AP. 38 - Dados do CG-MS do ligante livre ATIH-3.

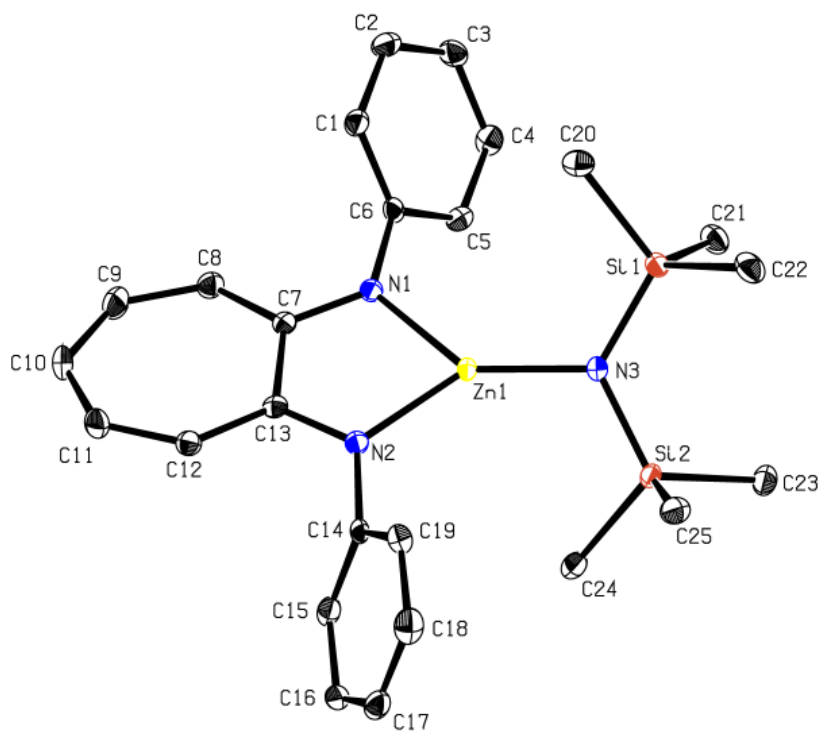


FIGURA AP. 39 - Estrutura cristalográfica do complexo I.

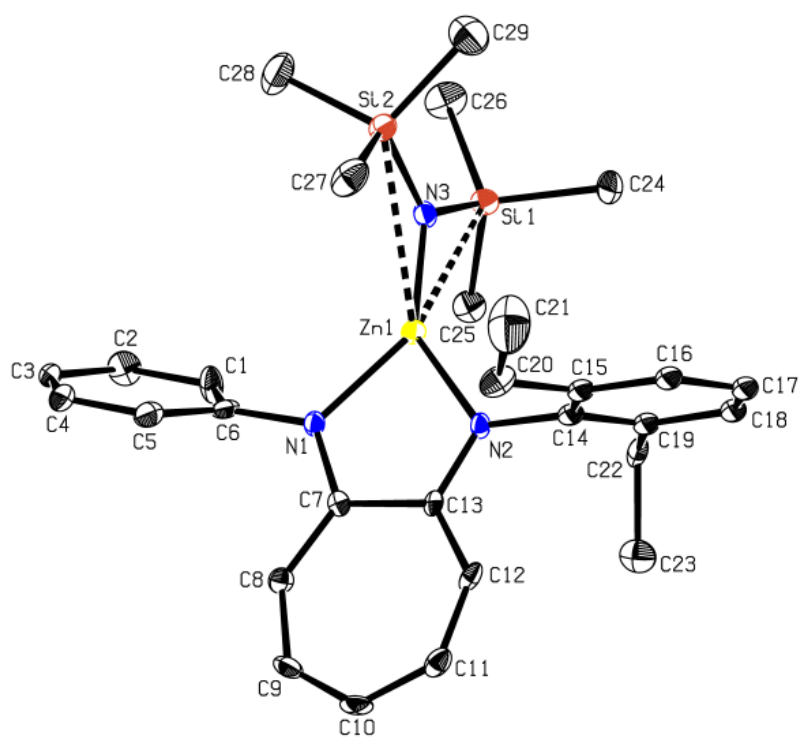


FIGURA AP. 40 - Estrutura cristalográfica do complexo II.



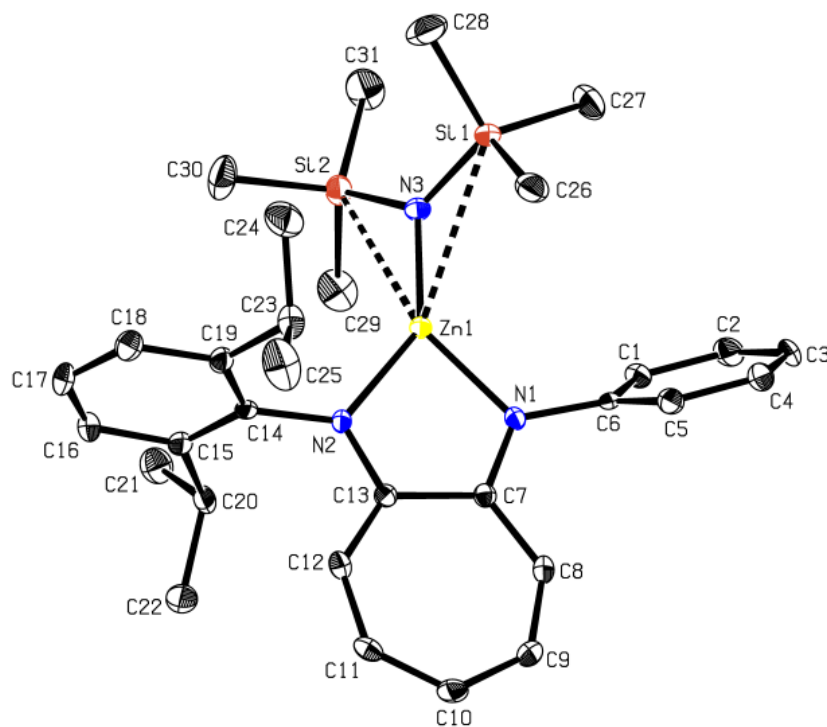


FIGURA AP. 41 - Estrutura cristalográfica do complexo III.

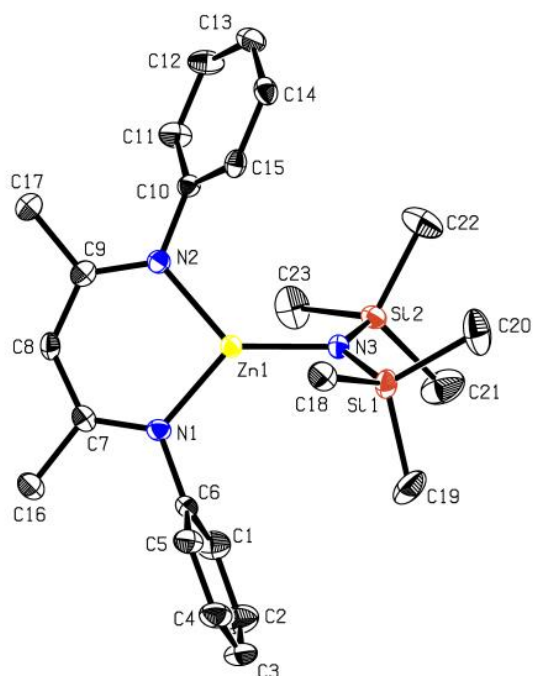


FIGURA AP. 42 - Estrutura cristalográfica do complexo IV.

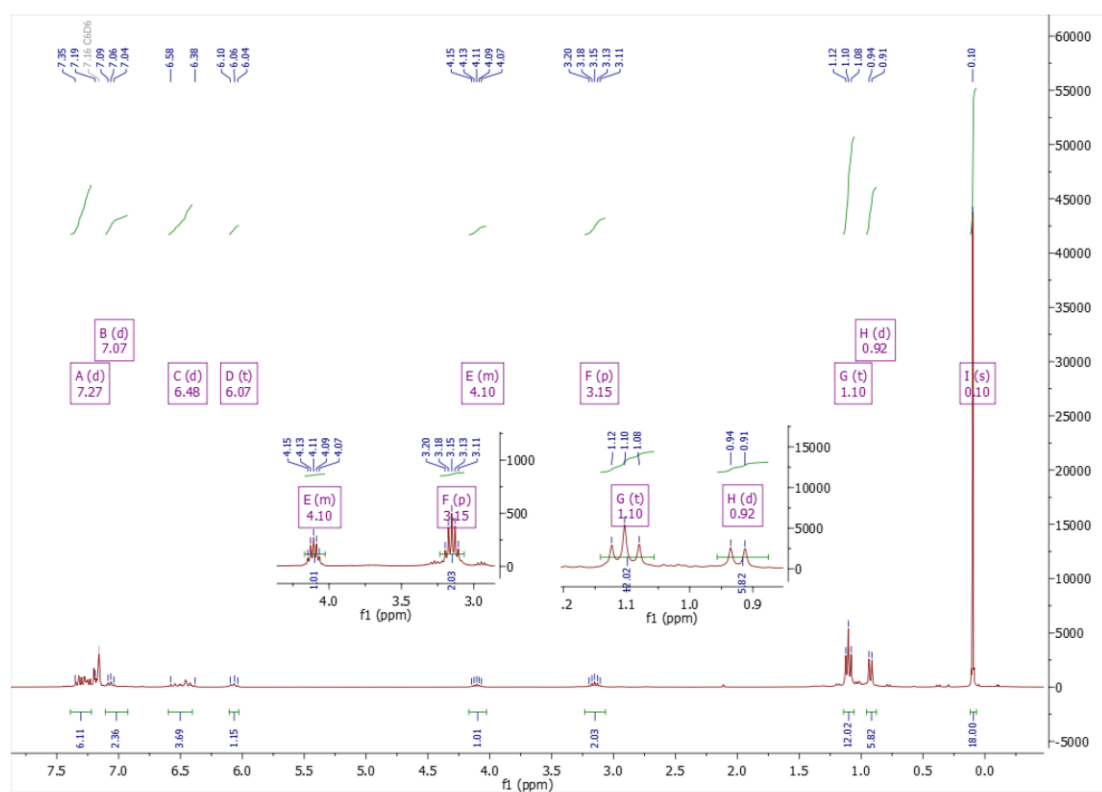
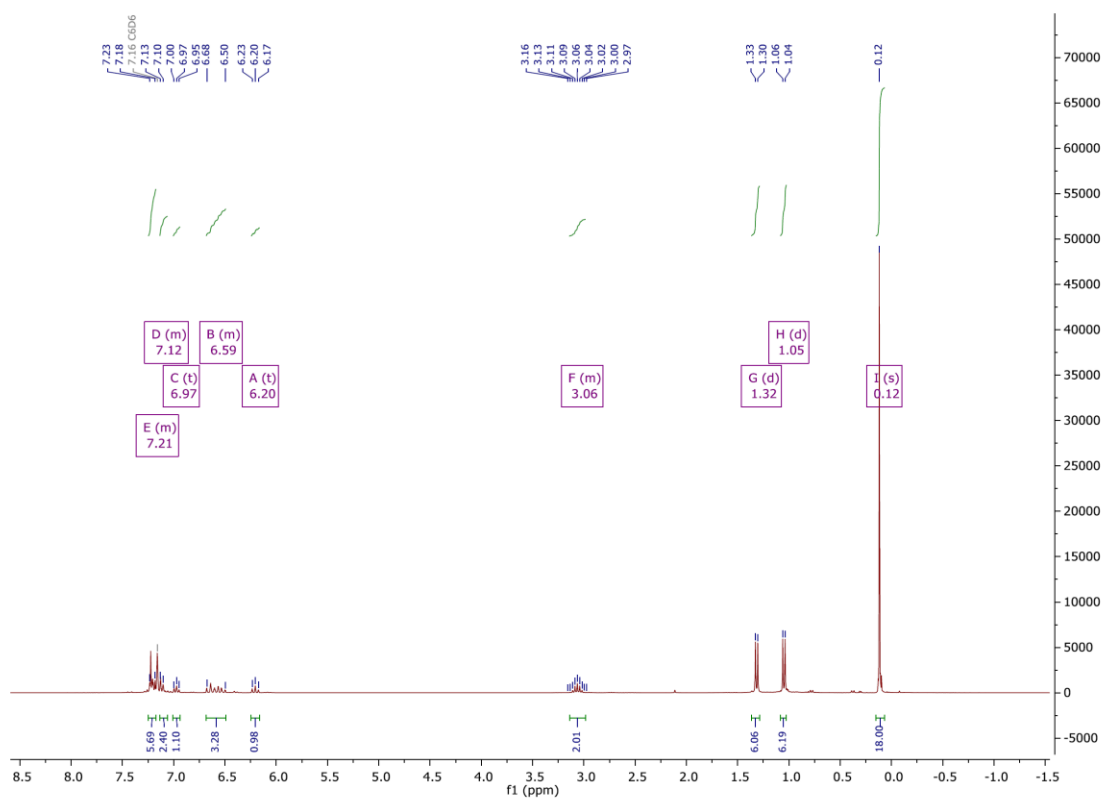


FIGURA AP. 43 - Especto de RMN  $^1\text{H}$  do complexo **III** em  $\text{C}_6\text{D}_6$  (acima) e complexo **III** 10 minutos após adição de 1.0 equiv.  $i\text{PrOH}$  (abaixo).

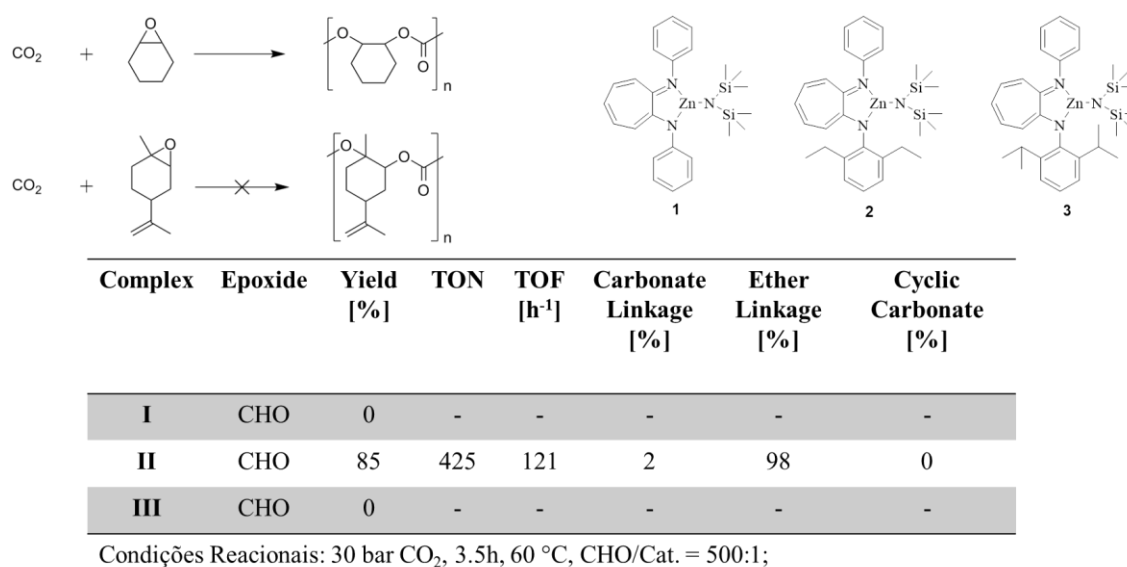


FIGURA AP. 44 - Testes catalíticos para as copolimerizações de CO<sub>2</sub> e epóxidos (óxido de limoneno e óxido de ciclohexeno).

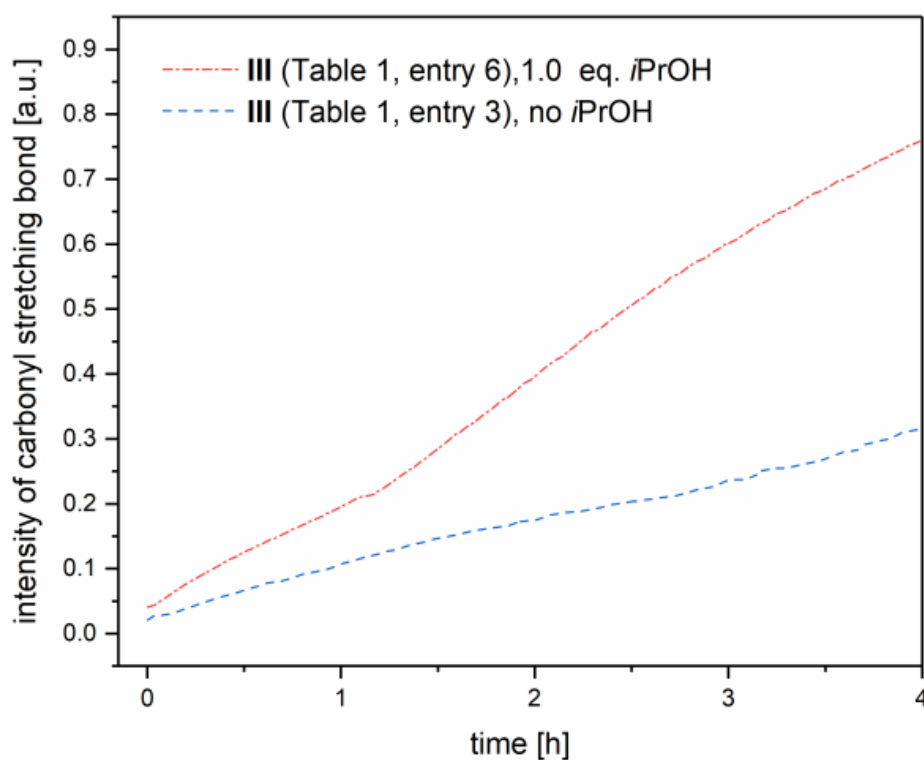


FIGURA AP. 45 - Polimerização do BBL com catalisador III a 60 °C com e sem a presença de 1.0 eq. *i*PrOH, monitorado por espectroscopia IV *in situ* ( $\nu_{\text{C=O}}$ , PHB = 1750 cm<sup>-1</sup>).

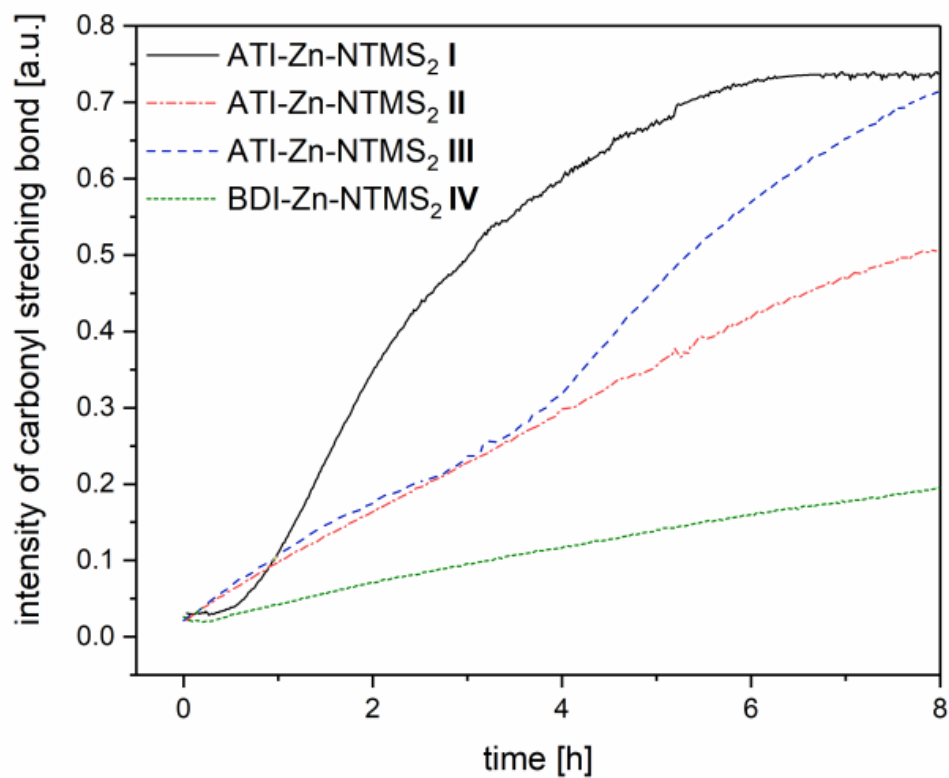


FIGURA AP. 46 - Polymerization of BBL with catalysts I-IV under the same conditions monitored by in situ IR spectroscopy ( $\nu_{\text{C=O}}$ , PHB = 1750  $\text{cm}^{-1}$ ).

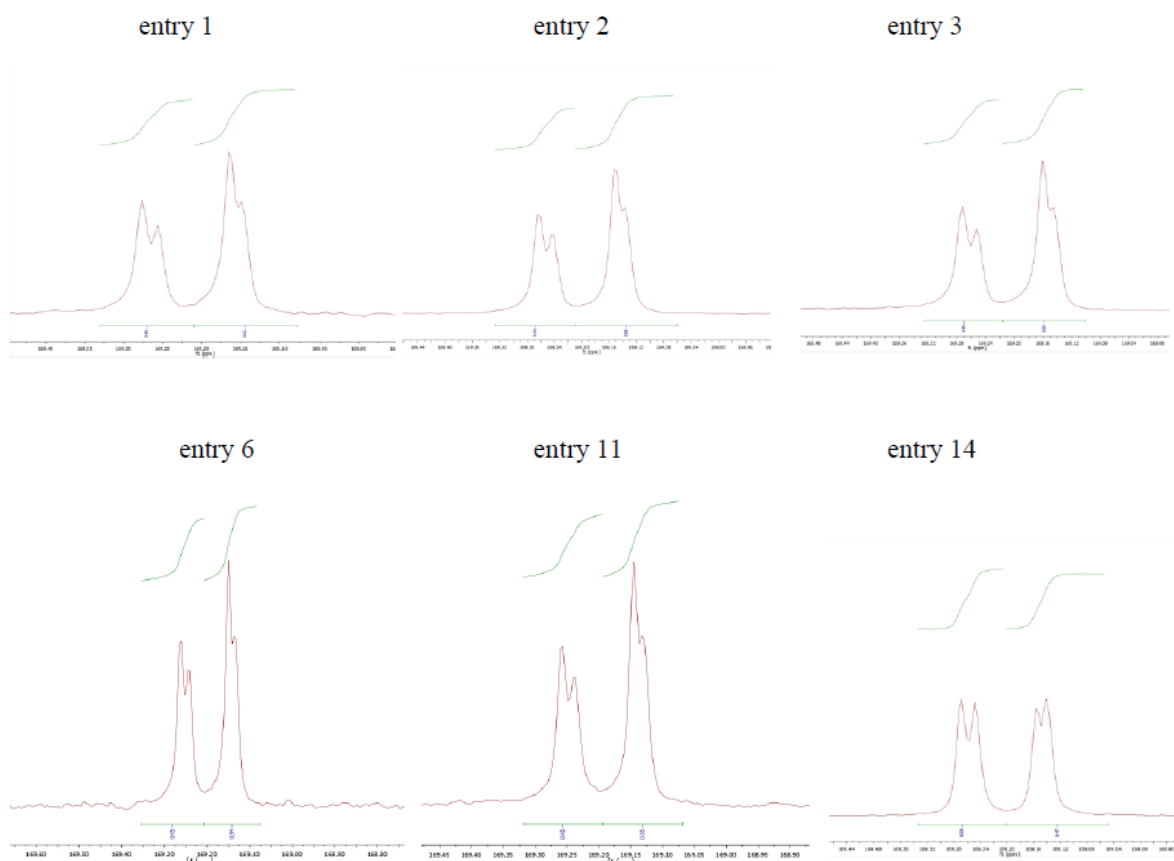


FIGURA AP. 47 – Determinação de microestrutura por  $^{13}\text{C}$ -NMR do PHB produzido com catalisadores **I–IV**.

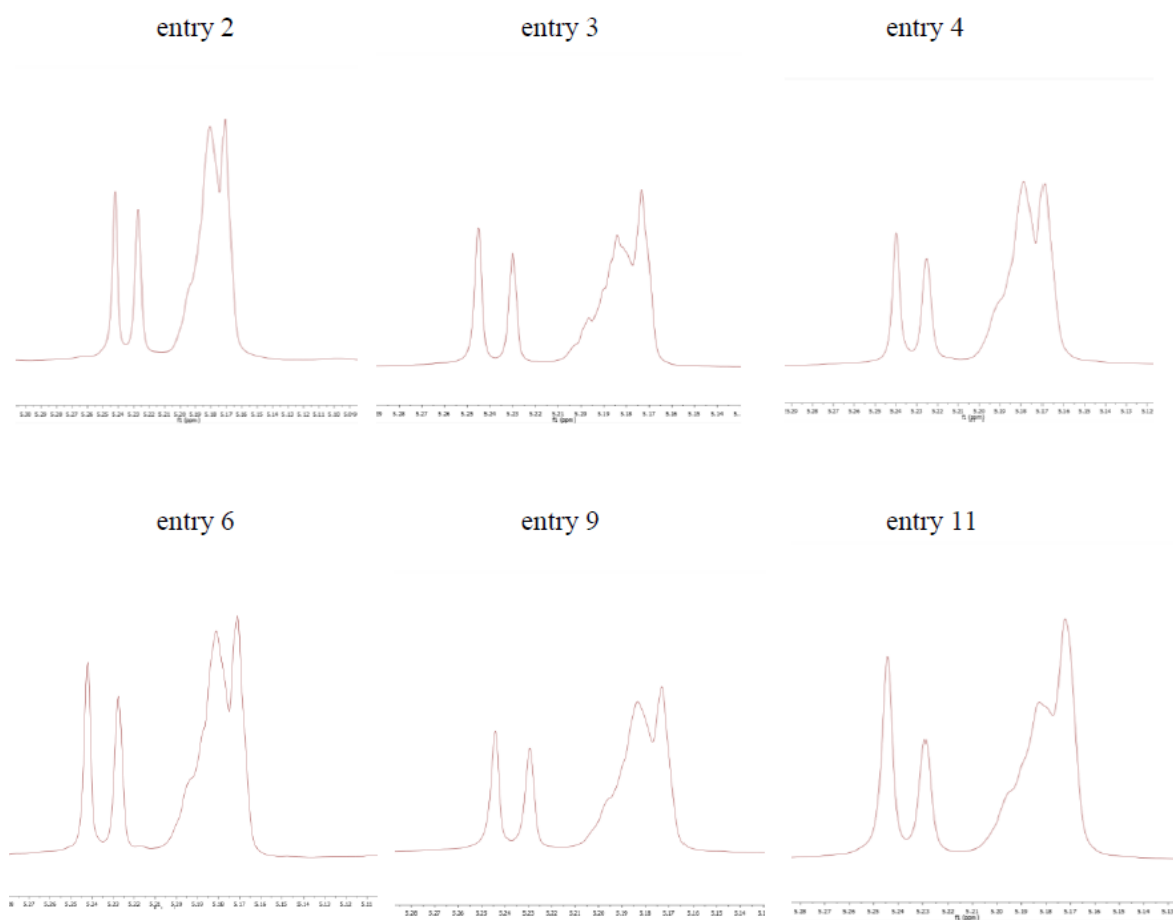


FIGURA AP. 48 - Microestrutura determinada por  $^1\text{H-NMR}$  homoacoplado do *rac*-LA produzido com catalisadores **II-IV**.

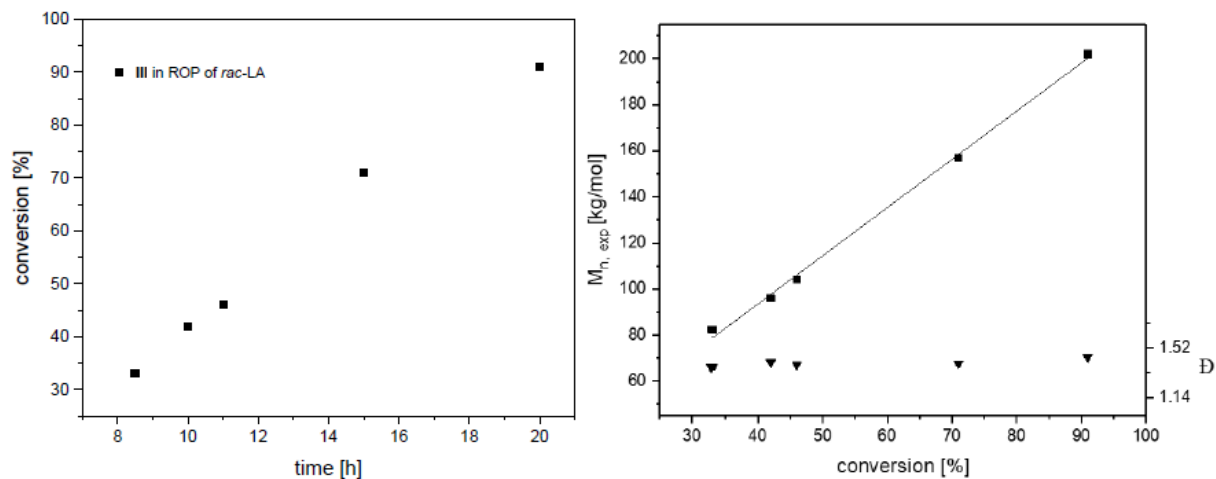


FIGURA AP. 49 - Polimerização do *rac*-LA com **III**. Conversão do PLA [%] vs. tempo [h] (esquerda) até 95%. Peso molecular do PLA■ ( $M_{n,exp}$  vs. poliestireno padrão em THF) e índice de polidispersão ▼ como uma função da conversão (direita).

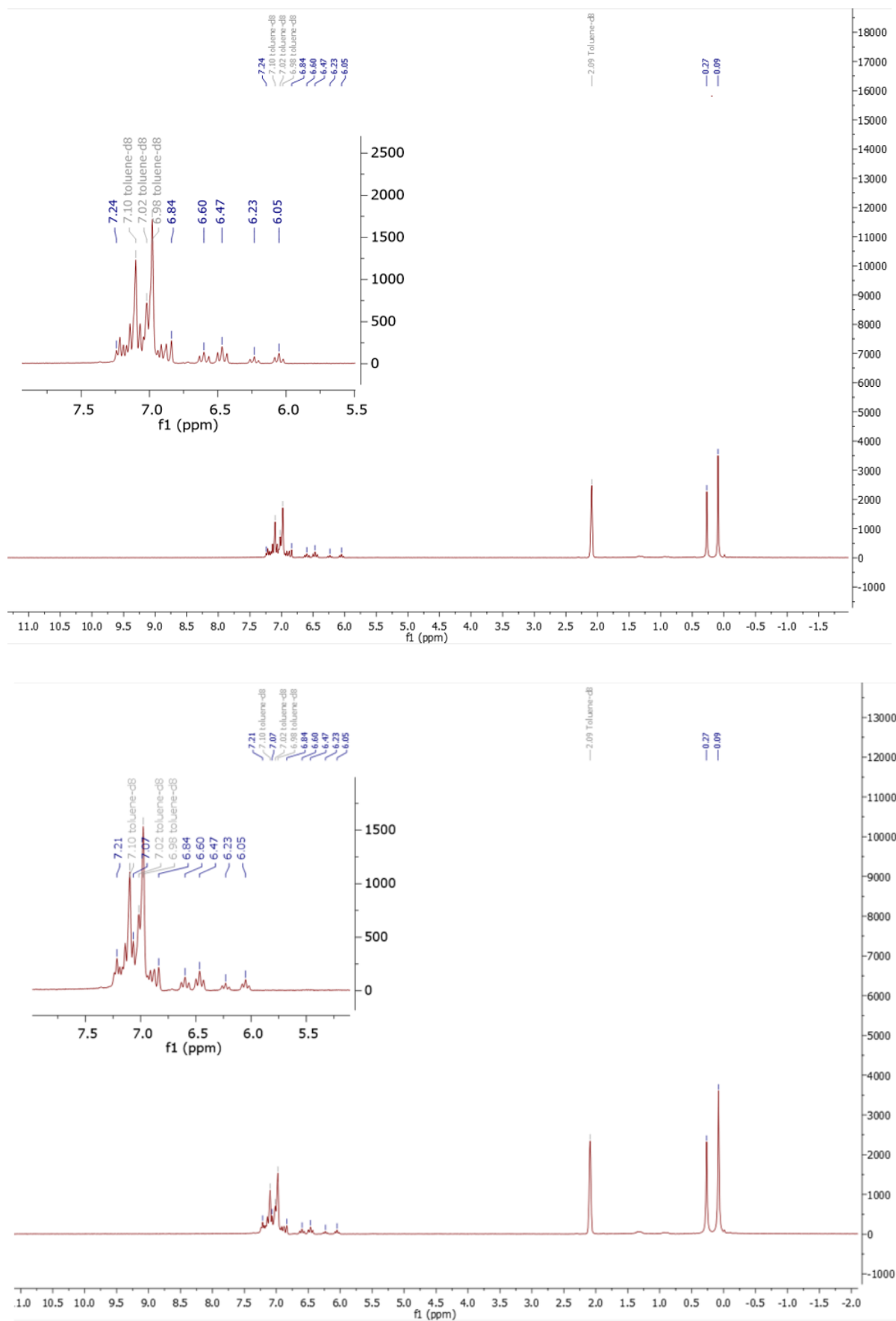


FIGURA AP. 50 - RMN  $^1\text{H}$  NMR do complexo **I** em tolueno- $\text{d}_8$  depois de 15 min (acima) e 12 h (abaixo).



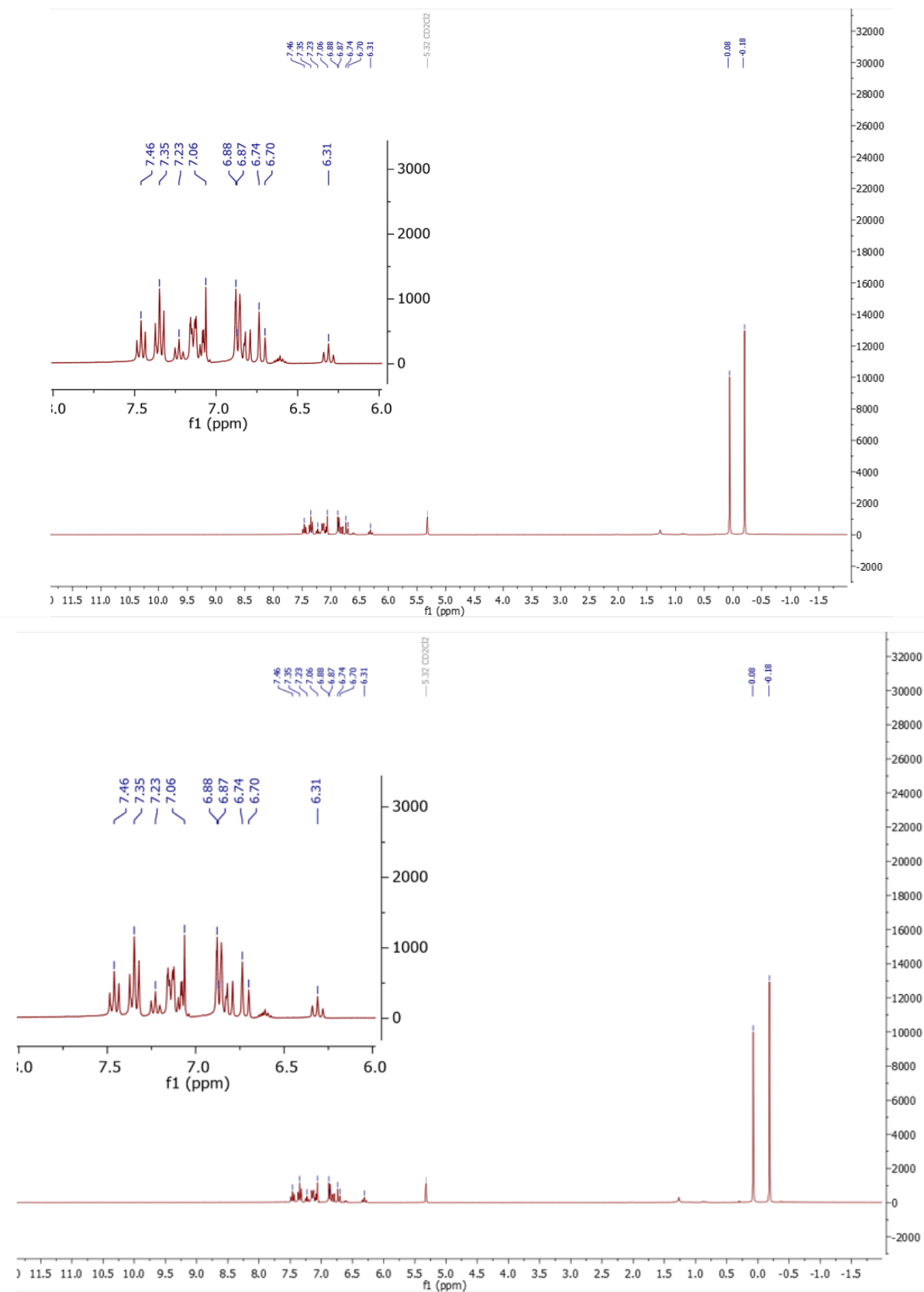


FIGURA AP. 51 - RMN  $^1\text{H}$  NMR do complexo **I** em diclorometano- $\text{d}_2$  depois de 15 min (acima) e 12 h (abaixo).

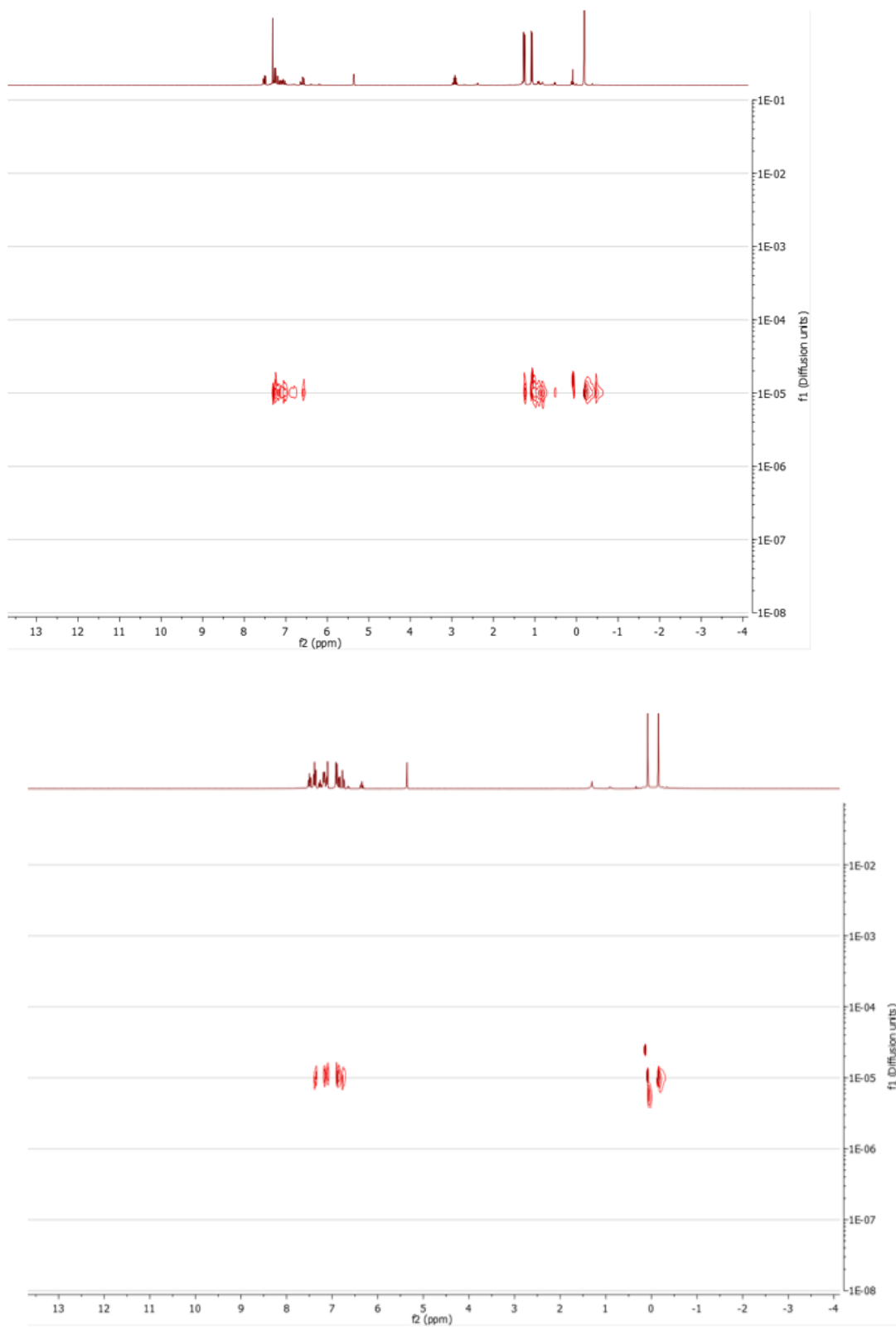


FIGURA AP. 52 RMN  $^1\text{H}$  DOSY do complex **III** emdiclorometano- $\text{d}_2$  (acima) e do complexo **I** (abaixo)



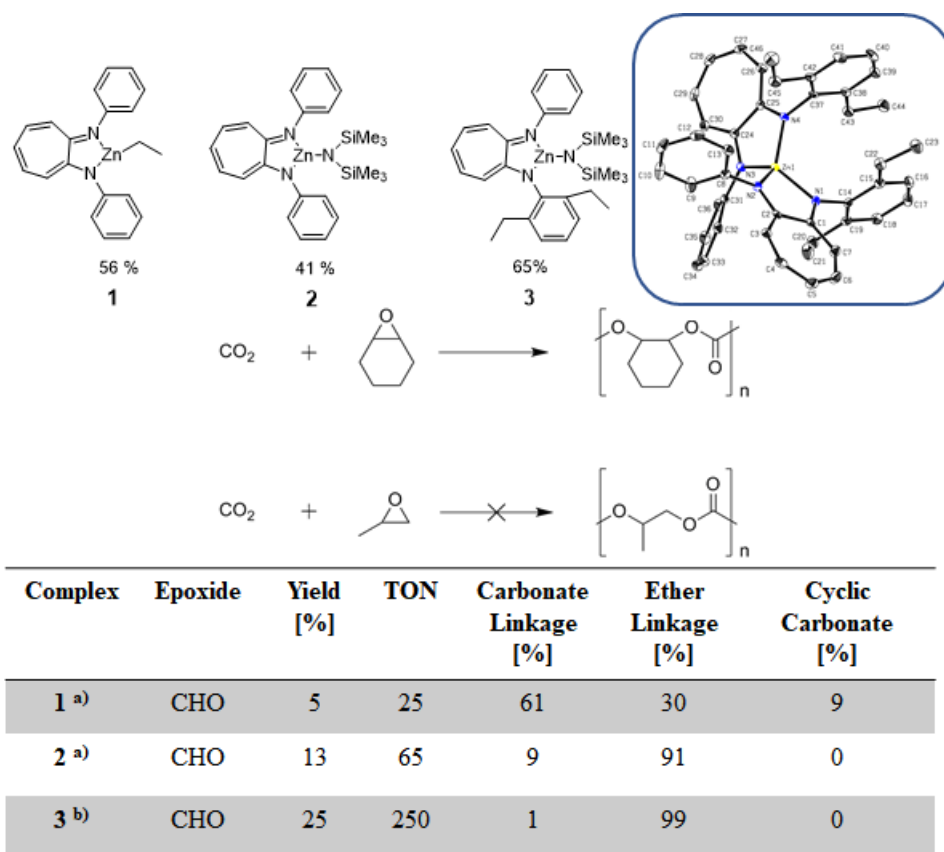


FIGURA AP. 53 - Resultados prévios dos complexos homolépticos para copolimerização entre epóxidos e  $\text{CO}_2$ .

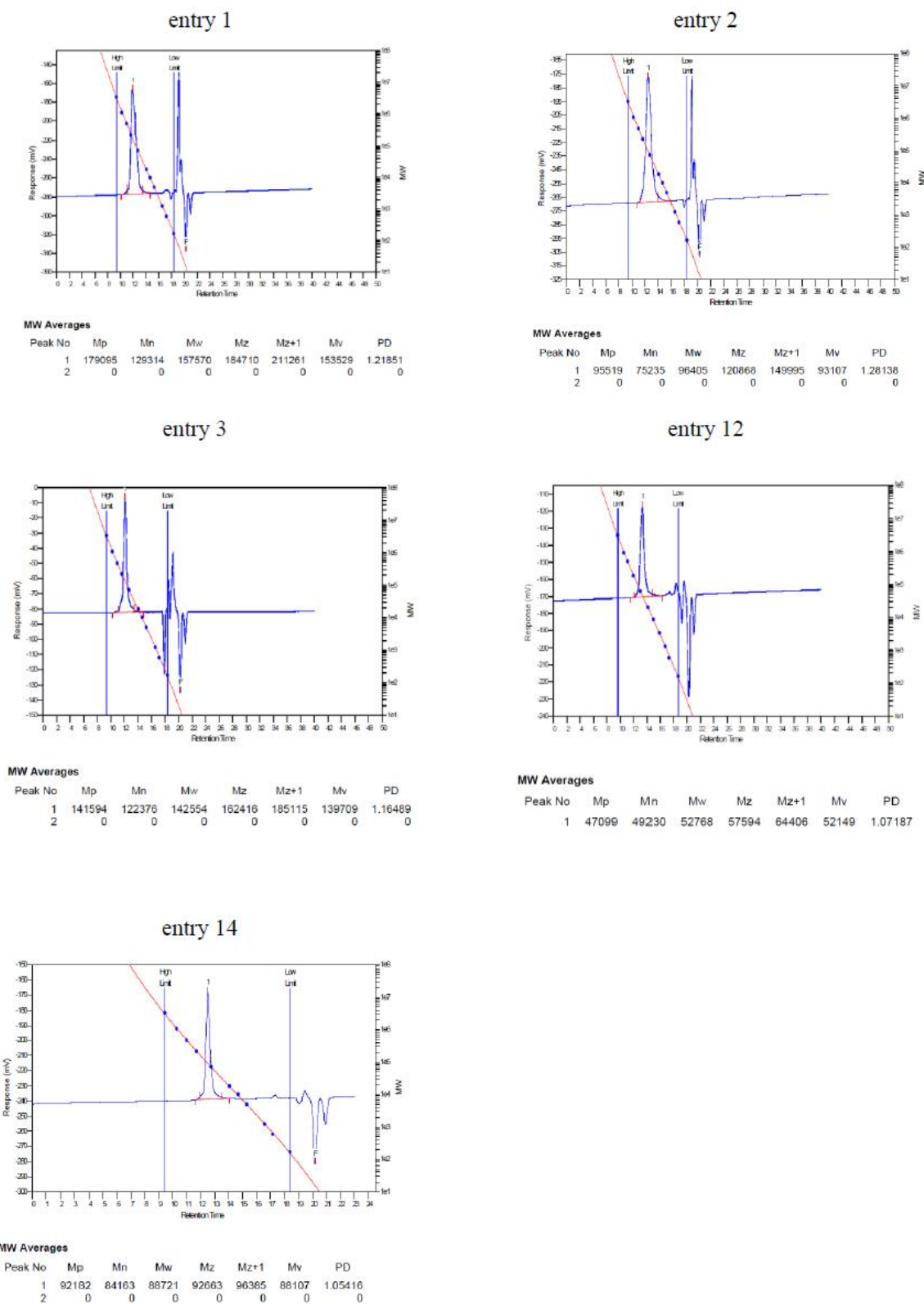
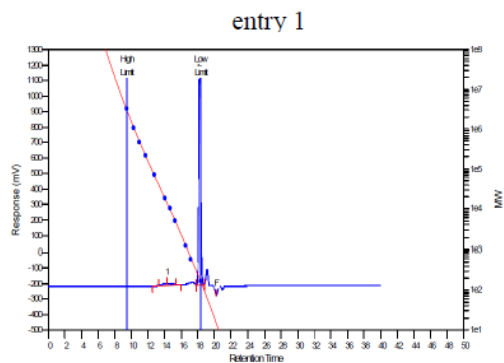


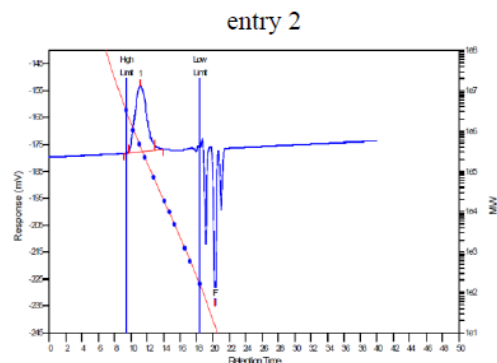
FIGURA AP. 54 – GPC do PHB produzido pelos complexos I-IV.



MW Averages

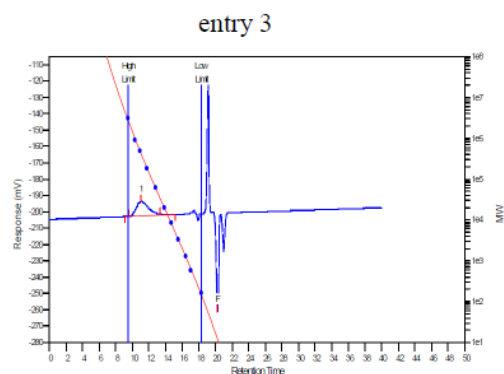
Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	15766	12771	16446	20446	24118	15868	1.28776
2	210	186	190	193	196	189	1.02151
3	0	0	0	0	0	0	0

entry 1. unprecipitated polymer ( $M_n = 186 \text{ g/mol}$  corresponds to lactide)



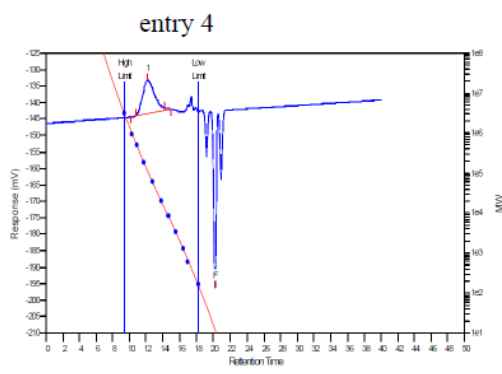
MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	426318	289472	471389	704943	945543	440647	1.62844
2	0	0	0	0	0	0	0



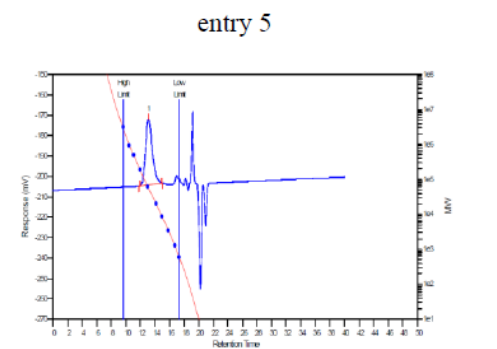
MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	430331	216335	408012	632276	849402	377416	1.88602
2	0	0	0	0	0	0	0



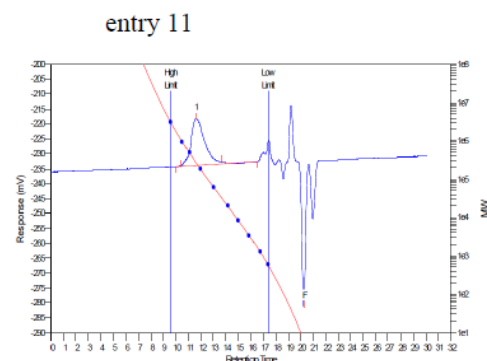
MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	110961	71049	120603	182270	245445	112417	1.69746
2	0	0	0	0	0	0	0



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	56138	44997	55694	66443	77438	54131	1.23773



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	271037	174044	248182	328428	413803	236924	1.42597
2	0	0	0	0	0	0	0

FIGURA AP. 55 – GPC dos PLA produzidos pelos complexos I-IV.

## Anexo

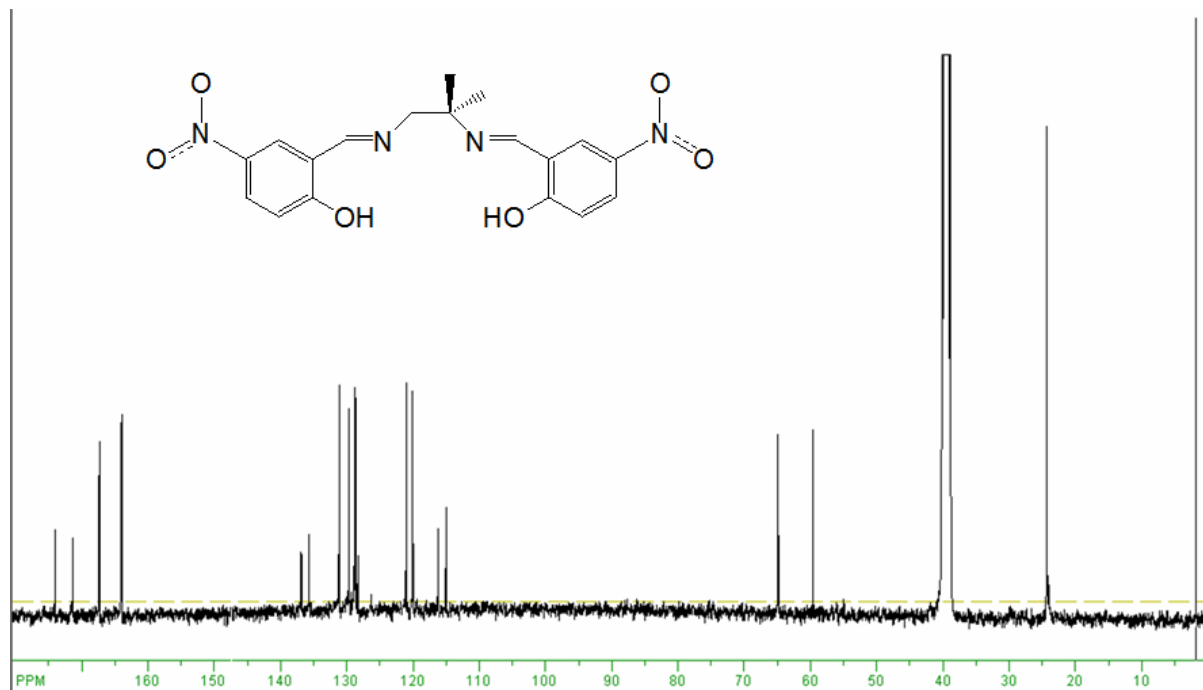


FIGURA AN. 1 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN em DMSO, mostrando a não equivalência magnética dos átomos de carbono.