



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

THIAGO VALDARES DE OLIVEIRA

2,3,5,6-Tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) como ligante polidentado na coordenação dos íons Fe(II), Ru(II), Co(III) e Rh(III). Estudos da ativação C-H na preparação da 3,4,10,11-tetraidrotetraimidazo[4,5-*a*:5',4'-*c*:4'',5''-*h*:5''',4'''-*j*]fenazina.

CAMPINAS

2018

THIAGO VALDARES DE OLIVEIRA

2,3,5,6-Tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) como ligante polidentado na coordenação dos íons Fe(II), Ru(II), Co(III) e Rh(III). Estudos da ativação C-H na preparação da 3,4,10,11-tetraidrotetraimidazo[4,5-a:5',4'-c:4'',5''-h:5''',4'''-j]fenazina.

**Dissertação de Mestrado apresentado ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Mestre em Química na área de Química Orgânica**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Thiago Valdares de Oliveira e orientado pelo Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda.

CAMPINAS

2018

Ficha catalográfica

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1640120
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8553-3409>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

OL4d Oliveira, Thiago Valdares de, 1990-
2,3,5,6-Tetra(1H-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) como ligante polidentado na coordenação dos íons Fe(II), Ru(II), Co(III) e Rh(III). Estudos da ativação C-H na preparação da
3,4,10,11-tetraidrotetraimidazo[4,5-a:5',4'-c:4'',5''-h:5''',4'''-j]fenazina. / Thiago Valdares de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Ligantes. 2. Química de coordenação. 3. Polímeros. 4. Química supramolecular. 5. Complexos metálicos. I. Miranda, Paulo Cesar Muniz de Lacerda, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: 2,3,5,6-Tetra(1H-imidazol-4-yl)pyrazine (TIMPZ) as a polydentate ligand in the coordination of Fe(II), Ru(II), Co(III) and Rh(III). Studies on C-H activation in the preparation of 3,4,10,11-tetrahydrotetraimidazo[4,5-a:5',4'-c:4'',5''-h:5''',4'''-j]phenazine.

Palavras-chave em inglês:

Ligands
Coordination chemistry
Coordination polymer
Supramolecular Chemistry
Metal complexes

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Orgânica

Banca examinadora:

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda [Orientador]
Julio Cezar Pastre
Bernardo de Souza

Data de defesa: 06-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Química

Banca Examinadora

Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda (Orientador)

Prof. Dr. Júlio César Pastre (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Bernardo de Souza (UFSC)

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **THIAGO VALDARES DE OLIVEIRA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de dezembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

A gratidão nos fortalece e nos torna mais humano a cada momento, portanto torna-se parte importante de toda conquista. Gostaria de agradecer imensamente aos meus pais Iliany e Valdares e ao meu irmão Gustavo por todo apoio, carinho e empenho. Sou muito grato por toda dedicação dada em me ajudar a crescer. Vocês foram parte fundamental dessa conquista e dedico muito a vocês esta etapa.

Agradecer todo o incentivo e ajuda dada pelos amigos Zé e Margareth que fizeram com que eu pudesse ter chegado aqui. A generosidade e apoio dado foram muito importantes e isso me proporcionou ter tido essa grande oportunidade, muitíssimo obrigado. Ao professor Miranda que me orientou e me ajudou muito nessa caminhada. Tuas orientações foram além da ciência e isso tornou meu crescimento muito amplo. Os incentivos e questionamentos me ajudaram a obter um aprendizado incrível e agradeço por esta confiança.

Enorme gratidão a Rhannanda pelos momentos compartilhados. Fizestes parte de muitas e muitas etapas dessa jornada ao meu lado no qual todo teu apoio foi importantíssimo. Tua parceria, companheirismo e dedicação em me fazer crescer serão sempre recordados e tem minha admiração por isto, muito obrigado.

Aos amigos do laboratório Gustavo, Joaquim e Paulo. A amizade por vocês é imensa. Agradeço muito pelas risadas, pelos momentos divertidos no nosso “café com química”, por aprender a cada momento com aquilo que vocês compartilham e claro pelas “ótimas” músicas. Obrigado pelos esforços em me ajudar e fico muito contente por todo aprendizado obtido com vocês. Agradeço a Carol, Charbel, Fernanda, João e Ruan por estarem comigo nos projetos, pelo apoio dado em cada etapa e pelas conquistas que obtivemos e ao Christian pela parceria de laboratório. Agradecer ao Guilherme, Tiago e o pessoal de Ribeirão Preto – SP que me forneceram análises importantes para o projeto, agradeço pelo empenho em me ajudar.

Mesmo de longe existem amigos que fazem toda a diferença. Vocês me apoiaram e foram muito importantes nessa batalha. A amizade de vocês é cada vez mais fortalecida por tudo que fizeram por mim. Agradecer a Beatriz, Graciela, Lucas Ribas, Marcos e Sheila que são pessoas que tenho uma felicidade imensa e sou muito

grato por fazer parte de tudo isso. Obrigado pelos momentos agradáveis que desfrutamos, foram incríveis.

Através do esporte tive grandes momentos e sou grato por todas as alegrias. Muito agradável participar de cada etapa e muito feliz pelas oportunidades. Aos amigos e clubes em SP e SC em que tive a honra de fazer parte e desfrutar de grandes momentos fica meu grande agradecimento.

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

Agradeço aos professores que estiveram envolvidos nesta etapa, ao Instituto de Química e a Universidade Estadual de Campinas pela infraestrutura e oportunidade para minha formação acadêmica e a todos que fizeram parte de alguma etapa, agradeço pela ajuda fornecida. Obrigado!

RESUMO

A TIMPZ (2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-5-il)pirazina) é um ligante polinitrogenado com grande afinidade por metais e com capacidade de gerar estruturas supramoleculares. Complexos metálicos dos íons Fe(II), Ru(II), Co(III) e Rh(III) em uma razão 1:2 (metal:ligante) foram preparados e caracterizados por RMN ¹H e ¹³C, IV, UV-Vis, HRMS, EPR e VC. Estes complexos podem ter diferentes atividades, entre elas: fotoredox, supramolecular ou como corante para células solares. Utilizando-se sais de cobalto Co(II), apenas o complexo de Co(III) foi identificado. Quando utilizado sais metálicos de Fe e Ru, seja no estado de oxidação +2 ou +3, para ambos, apenas os complexos metálicos com número de oxidação +2 foram identificados. Estes dados nos mostra que o ligante estabiliza fortemente sistemas do tipo d⁶. O estudo por espectrometria de massas da síntese proveniente do Fe(III) mostrou sinais que seriam referentes a espécies oxidadas do ligante gerando estruturas do tipo “quinonoide”, justificando a redução do íon Fe(III). Apesar das estruturas oxidadas manterem grande semelhança com o ligante original, estas não foram identificadas ligadas ao metal. As estruturas quinonoides teriam a possibilidade de gerar uma nova estrutura planar através da formação de uma nova ligação C-C entre dois imidazóis vicinais, através de uma sequência de equilíbrios tautoméricos. Baseados nestes dados tentamos promover estudos de ativação da ligação C-H mediados por Fe(III), Pd(II) e Ce(IV), porém sem resultados satisfatórios. Novas abordagens de oxidação sem a utilização de metais foram testadas e apenas quando o ânion persulfato foi utilizado conseguiu-se observar as espécies oxidadas do ligante, porém como mistura de isômeros. Por fim, a formação de novos complexos supramoleculares também foi investigada.

ABSTRACT

TIMPZ (2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-5-yl)pyrazine) is a polynitrogenated ligand with a high affinity towards metals and capable of generating supramolecular structures. Metal complexes of the Fe(II), Ru(II), Co(III) and Rh(III) ions in a 1: 2 ratio (metal:ligand) were prepared and characterized by ^1H and ^{13}C -NMR, UV-Vis, HRMS, EPR and CV. These complexes can be used as photoredox catalysts, supramolecular building block, or dye for solar cells. Using Co(II) salts, only the Co(III) complex was identified. When using Fe and Ru salts, either in the oxidation state +2 or +3, for both, only the metal complexes with oxidation number +2 were identified. These data show us that the ligand strongly stabilizes d^6 systems. High Resolution Mass Spectra of Fe(III)-TIMPZ complexes preparation showed quinonoid structures formed from TIMPZ, justifying the reduction of the Fe(III) ion. Although quinonoid structures bear a high resemblance to the ligand, their complexes with Fe(II) or Fe(III) were not observed. The quinonoid structures would have the possibility of generating a new planar structure through the formation of a new C-C bond between two vicinal imidazoles. Based on these data, we tried to promote studies of the C-H activation mediated by Fe(III), Pd(II) and Ce(IV), but without satisfactory results. New approaches of oxidation without metals were tested and only when the persulfate anion was used we observed the oxidized species of the ligand, but as a mixture of isomers. Finally, the formation of new supramolecular complexes was also investigated.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas descritas por Liao (a) (LIAO <i>et al.</i> , 2018) e Geng (b) (GENG <i>et al.</i> , 2018).	25
Figura 2. Representação gráfica para o organometálico binuclear de ouro(I) (NUEVO, POYATOS & PERIS 2018).....	26
Figura 3. Estruturas de alguns complexos aplicados em catálise fotoredox (TUCKER & STEPHENSON, 2012; SHAW, TWILTON & MACMILLAN, 2016).....	27
Figura 4. Estrutura do complexo de rênio contendo tioureia para a redução de CO ₂ (HAVIV <i>et al.</i> , 2018).	27
Figura 5. Exemplos de alguns ligantes do tipo <i>pincer</i> em suas respectivas classificações (PERIS & CRABTREE, 2018).	29
Figura 6. Principais grupos que exercem controle estérico e eletrônico nos ligantes do tipo <i>pincer</i> (PERIS & CRABTREE, 2018).	30
Figura 7. Interconversão do complexo de irídio contendo ligantes do tipo <i>pincer</i> PSiP em orientações <i>mer</i> e <i>fac</i> (PERIS & CRABTREE, 2018).	31
Figura 8. Complexo de Ir(V) contendo ligante <i>pincer</i> do tipo OON (PERIS & CRABTREE, 2018).	32
Figura 9. Formação de um complexo de Ni(III) contendo ligante <i>pincer</i> do tipo NCN (PERIS & CRABTREE, 2018).	32
Figura 10. Complexo contendo metal “não inocente” Ta(V) como catalisador de transferência de nitreno (PERIS & CRABTREE, 2018).....	33
Figura 11. Complexo de rutênio(II) contendo terpiridinas como ligantes para a formação de arranjos supramoleculares (CHACKRABORTY & NEWKOME 2018).	34
Figura 12. Estrutura molecular para o ligante TPPZ.....	34
Figura 13. Estruturas dos complexos de rutênio(II) e ósmio(II) nas espécies mono, bi e trimetálicas (ARANA & ABRUÑA, 1993).	35
Figura 14. Estrutura molecular para o ligante TPZPZ.....	36
Figura 15. Estrutura molecular para o ligante TIMPZ.	36

Figura 16. Estrutura molecular genérica para complexos com o ligante TIMPZ quando preparados na proporção 1:2. O metal M pode ser metais como manganês, ferro, cobalto, rutênio, ósmio, etc.	37
Figura 17. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[\text{Ru}(\text{TPPZ})_2]^{+2}$; $[\text{Ru}_2(\text{TPPZ})_3]^{+4}$; $[\text{Ru}_3(\text{TPPZ})_4]^{+6}$ e $[\text{Ru}_n(\text{TPPZ})_{n+1}]^{+2n}$ em acetonitrila $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (FANTACCI <i>et al.</i> , 2004).	39
Figura 18. Energia dos orbitais calculados por B3LYP/LanI2DZ em fase gasosa para os compostos da série $[\text{Ru}_n(\text{TPPZ})_{n+1}]^{+2n}$ indicando os valores para as energias dos orbitais ocupados e não ocupados (FLORES-TORRES <i>et al.</i> , 2006).	40
Figura 19. Estrutura proposta para os possíveis arranjos supramoleculares para o complexo $[\text{M}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$	41
Figura 20. Estrutura proposta para arranjos bidimensionais para a construção de fios moleculares baseados na estrutura da TIMPZ.	42
Figura 21. Representação de estruturas contendo a fenazina com diferentes tamanhos de cadeia (esquerda) e o gráfico de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) referente às três estruturas mostradas em tolueno ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (GU <i>et al.</i> , 2015).	43
Figura 22. Estrutura para o complexo binuclear de Ru(II) contendo o ligante TPPHAZ (HAYES <i>et al.</i> , 2018).	44
Figura 23. Estrutura molecular da TIMPHEN.	45
Figura 24. Arilação entre um organoestanho e haloselenato via reação de Stille mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI <i>et al.</i> , 2017).	46
Figura 25. Arilação entre um reagente de Grignard e haloselenato via reação de Kumada mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI <i>et al.</i> , 2017).	46
Figura 26. Arilação entre um organoboro e um haloselenato via reação de Suzuki mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI <i>et al.</i> , 2017).	47
Figura 27. Arilação direta com $\text{PhB}(\text{OH})_2$ mediado por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (CHOY <i>et al.</i> , 2018)...	47
Figura 28. Reação de Fujiwara-Moritani via processo eletroquímico (SAUERMANN <i>et al.</i> , 2018).	48

Figura 29. Descrição gráfica sucinta dos métodos de acoplamento cruzado entre dois sistemas arílicos colocando como exemplo da pré-ativação das ligações C-X a reação de acoplamento cruzado de Negishi. O substituinte X comumente é um haleto (Adaptado de STUART & FAGNOU, 2007).	49
Figura 30. Formação de duas ligações intramoleculares via paládio(II) do 2,6-diariloxipiridina (KAIDA <i>et al.</i> , 2017).	50
Figura 31. Formação de polietericiclos através de acoplamento oxidativo intramoleculares via paládio(II) (MANTENUTO <i>et al.</i> , 2017).	50
Figura 32. Formação de trifenileno utilizando MoCl ₅ como oxidante para reação intramolecular (GRZYBOWSKI <i>et al.</i> , 2013).	51
Figura 33. Exemplo de uma reação de oxidação intramolecular catalisada por FeCl ₃ (WANG <i>et al.</i> , 2008).	51
Figura 34. Oxidação intramolecular da trifenilamina (MADDALA, MALLICK & VENKATAKRISHNAN, 2017).	52
Figura 35. Homoacoplamento entre duas moléculas de 2,4-dimetilfenol utilizando K ₂ S ₂ O ₈ como agente oxidante (MORE & JEGANMOHAN, 2017).	52
Figura 36. Reações eletrocíclicas no cetreno e a oxidação para a rearomatização do sistema π (SOLOMEK <i>et al.</i> , 2018).	54
Figura 37. Reação fotoquímica intramolecular (ZHAO <i>et al.</i> , 2016).	54
Figura 38. Reação genérica para o ligante TIMPHEN.	55
Figura 39. Síntese do 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida.	56
Figura 40. Equilíbrio tautomérico do 4(5)-imidazolcarboxialdeído.	57
Figura 41. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-imidazolcarboxialdeído (preto) e 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida (vermelho) em pastilha de KBr.	59
Figura 42. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (500 MHz, CDCl ₃) do 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida.	61

Figura 43. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, CDCl ₃) do 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida.	63
Figura 44. Síntese 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida). .	64
Figura 45. Mecanismo proposto para o ciclo catalítico na condensação benzoínica (MENON <i>et al.</i> , 2016).	65
Figura 46. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida (preto) e 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	66
Figura 47. Equilíbrio tautomérico entre as espécies, 4'-(2-hidroxiacetil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (esquerda) e (<i>E</i>)-4,4'-(1,2-diidroxi-eteno-1,2-diil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida).	67
Figura 48. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida (preto) e 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	68
Figura 49. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (preto) e 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	69
Figura 50. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (500 MHz, CDCl ₃), do 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida).	71
Figura 51. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, CDCl ₃), do 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida).	73
Figura 52. Síntese da 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (TIMPZ-DMAS).	74
Figura 53. Exemplo de síntese de pirazina entre 1,2-dicetona e 1,2-diaminobenzene sem a presença de solvente usando um catalisador de silício (DARAGAH, MOHEBAT & MOSSLEMIN, 2018).	75
Figura 54. Síntese de pirazina empregando um 1,2-diol e amônia na presença de um catalisador de rutênio (DAW, BEN-DAVID & MILSTEN, 2018).	75

Figura 55. Síntese de pirazina derivada da diaminosuccionitrila e da diaminomaleonitrila em ácido trifluoroacético (WITKOWSKI <i>et al.</i> , 2018).	76
Figura 56. Representação genérica para a formação de pirazoínas a partir de aciloínas usando sais de amônio (RIZZI, 1988).	76
Figura 57. Mecanismo proposto para a formação do anel central de pirazina.	77
Figura 58. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (preto) e 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	78
Figura 59. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, CDCl ₃) do 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida).	80
Figura 60. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, CDCl ₃), do 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida).	82
Figura 61. Síntese do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H ⁺).4Br ⁻	83
Figura 62. Espectros vibracionais na região do infravermelho comparando a 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (preto) e o tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	84
Figura 63. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, DMSO-d ₆), do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina.	86
Figura 64. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO-d ₆) do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina.	88
Figura 65. Síntese da 2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ).	89
Figura 66. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre e tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (preto) e 2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.	90

Figura 67. Voltametria cíclica do ligante TIMPZ. Ligante suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl, contraeletrodo platina e eletrólito de suporte (solução aquosa 0,4 mol·L ⁻¹ de perclorato de sódio). Realizados três ciclos para o ligante na mesma velocidade de varredura 100 mV·s ⁻¹	91
Figura 68. Espectro de absorção por UV-Vis do ligante TIMPZ. Análise feita em etilenoglicol.	92
Figura 69. Espectro de fluorescência do ligante TIMPZ em etilenoglicol.	93
Figura 70. Representação da interação de hidrogênio em benzotiazol para a propriedade de ESIPT (MASSUE, JACQUEMIN & ULRICH, 2018).....	94
Figura 71. Modelos teóricos para as interações de hidrogênio na formação de ESIPT. 94	
Figura 72. Espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ.	96
Figura 73. Ampliação do espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ. 97	
Figura 74. Nova ampliação do espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ.....	98
Figura 75. Gráfico para os arranjos supramoleculares do ligante TIMPZ obtidos por espectrometria de massa de alta resolução. TIMPZ _n +H ⁺ (preto), TIMPZ _n +2H ⁺ (vermelho), TIMPZ _n +3H ⁺ (azul), e TIMPZ _n +4H ⁺ (verde).....	100
Figura 76. Síntese do complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	101
Figura 77. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂ (marrom) em pastilha de KBr.	102
Figura 78. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, DMSO-d ₆), do complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	104
Figura 79. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO-d ₆), do complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	106
Figura 80. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa 0,4 mol·L ⁻¹ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂ . Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo platina. Realizados quatro ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura 100 mV·s ⁻¹	108

Figura 81. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (esquerda). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina.	109
Figura 82. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial $+0,2$ e $1,1 \text{ V}$ (direita). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina.	110
Figura 83. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio, complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina.	111
Figura 84. Gráfico da corrente em função da velocidade para o complexo de $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$	113
Figura 85. (Acima) Voltametria cíclica dos complexos $[\text{Ru}(\text{btc}1)_2]$ e $[\text{Ru}(\text{btc}2)_2]$ em diclorometano. (Abaixo) Processo de transferências de elétrons decorrentes da oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{btc}1)_2]$ (PRYJOMSKA-RAY <i>et al.</i> , 2018).	114
Figura 86. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ em etilenoglicol. Concentração do ligante $\sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o complexo $\sim 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	116
Figura 87. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.	117
Figura 88. Espectro de EPR para o complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ a 77 K	118
Figura 89. Espectro de EPR do complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ (linha preta), espectro do mesmo complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ quando submetido a potencial de oxidação definido para oxidação a $\text{Ru}(\text{III})$ (linha vermelha), espectro teórico para a espécie de $\text{Ru}(\text{III})$ (linha roxa) (DANIEL <i>et al.</i> , 2017).	119
Figura 90. Espectro de massas de alta resolução do complexo de $\text{Ru}(\text{II})$ empregando o RuCl_3	121

Figura 91. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Ru(II) a partir da síntese utilizando $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$	122
Figura 92. Espectro ampliado do complexo de rutênio(II) e distribuição do perfil isotópico para m/z 395,07629.....	123
Figura 93. Síntese do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$	124
Figura 94. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ (laranja) em pastilha de KBr	125
Figura 95. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (600 MHz, DMSO-d_6), do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)$	127
Figura 96. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO-d_6), do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$	129
Figura 97. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	131
Figura 98. Voltametria cíclica em potenciais de redução comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	132
Figura 99. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de Co(III) em etilenoglicol com concentração $\sim 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos.	133
Figura 100. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Co(III) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.	134
Figura 101. Espectro de EPR para o complexo de Co(III) a 77 K.	135

Figura 102. Espectro de EPR para o complexo de cobalto(II) $[\text{Co}(\text{Cl})\text{L1}^{\text{H}}]\text{BF}_4$ (linha verde) medido em THF a 20 K.....	136
Figura 103. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Co(III).....	138
Figura 104. Espectro ampliado e perfil isotópico teórico da espécie de Co(III) em m/z 249,06038.....	139
Figura 105. Espectro de massas de alta resolução do referente à espécie atribuída $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2-1\text{H}]^{+2}$ em m/z 373,08710.....	140
Figura 106. Espectro ampliado e perfil isotópico teórico da espécie de Co(III) em m/z 745,16614.....	141
Figura 107. Síntese do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$	142
Figura 108. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ (laranja) em pastilha de KBr.	143
Figura 109. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (500 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$	145
Figura 110. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$	147
Figura 111. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	149
Figura 112. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Rh(III) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.	150
Figura 113. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Rh(III) na região de 500 nm.....	151
Figura 114. Espectro de EPR para o complexo de Rh(III) a 77 K.	152
Figura 115. Espectro simulado (linha azul) e espectro experimental (linha vermelha) de um complexo de Rh(II) (FUCHIGAMI <i>et al.</i> , 2017).....	153

Figura 116. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Rh(III).....	155
Figura 117. Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$	156
Figura 118. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ (roxo) em pastilha de KBr.....	157
Figura 119. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (600 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$	159
Figura 120. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$	161
Figura 121. Voltametria cíclica comparativa entre a solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio (branco) e do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo platina. Realizados quatorze ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ampliação do mesmo espectro na região redox mostrando a queda na intensidade a cada ciclo.....	163
Figura 122. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (esquerda). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo platina.	164
Figura 123. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V (direita). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo platina.	165
Figura 124. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio, complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo platina.....	166
Figura 125. Gráfico da corrente em função da velocidade para o complexo de $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$	167

Figura 126. Voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+2}$. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo, eletrodo de referência $\text{Ag} \text{Ag}^+$; eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEABF_4 ; velocidade de varredura $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente (MUN <i>et al.</i> , 2018).....	168
Figura 127. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de Fe(II) em etilenoglicol com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos.	169
Figura 128. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Fe(II) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.	170
Figura 129. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o complexo de Fe(II) em meio aquoso ácido com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	171
Figura 130. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o complexo de Fe(II) em meio aquoso básico com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	172
Figura 131. Espectro de EPR para o complexo de Fe(II) a 77 K.....	173
Figura 132. Representação gráfica para sistemas contendo íons Fe(III) e Mn(II) com seus sinais característicos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (KLENCŠÁR & KÖNTÖŠ, 2018).....	174
Figura 133. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	176
Figura 134. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando FeCl_3	177
Figura 135. Espectro de massas de alta resolução ampliado [$335 < m/z < 355$] do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando FeCl_3	178
Figura 136. Estruturas possíveis de serem obtidas com m/z de 343,11642 (para o íon monoprotonado) por espectrometria de massas.	179
Figura 137. Estruturas possíveis de serem obtidas com m/z de 341,11642 (para o íon monoprotonado) por espectrometria de massas.	180
Figura 138. Exemplo de sínteses de ativação ligação C-H em imidazóis (JOO,TOURÉ & SAMES, 2010; XI <i>et al.</i> , 2010).	182

Figura 139. Síntese da construção de fenantrenos (ZHANG <i>et al.</i> , 2017).	182
Figura 140. Espectro de massas ampliado para a região da formação de outras espécies, como o de m/z 362,11	184
Figura 141. Estrutura proposta para os arranjos supramoleculares para o complexo $[\text{Fe}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$	186
Figura 142. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}_2(\text{TIMPZ})_3](\text{PF}_6)_4$ em dois ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo de platina.	187
Figura 143. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$; $[\text{Fe}_2(\text{TIMPZ})_3]^{+4}$ e $[\text{Fe}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$ em etilenoglicol $\sim 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	188
Figura 144. Espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).	190
Figura 145. Ampliação do espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).	191
Figura 146. Nova ampliação do espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).	192
Figura 147. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}_2(\text{TIMPZ})_3](\text{PF}_6)_4$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag AgCl e contraeletrodo de platina.	194
Figura 148. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$ e $[\text{Ru}_2(\text{TIMPZ})_3]^{+4} \sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	195

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição aos hidrogênios para o 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida em CDCl ₃	60
Tabela 2. Atribuição aos carbonos para o 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida em CDCl ₃	62
Tabela 3. Atribuição aos hidrogênios para o 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida em CDCl ₃	70
Tabela 4. Atribuição aos carbonos para o 4,4'-oxalilbis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) em CDCl ₃	72
Tabela 5. Atribuição aos hidrogênios para o 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) em CDCl ₃	79
Tabela 6. Atribuição aos carbonos para o 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) em CDCl ₃	81
Tabela 7. Atribuição aos hidrogênios para o ao tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina em DMSO-d ₆	85
Tabela 8. Atribuição aos carbonos para o tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina em DMSO-d ₆	87
Tabela 9. Atribuição aos carbonos no complexo [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂ em DMSO-d ₆	105
Tabela 10. Atribuição aos hidrogênios no complexo [Co(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃ em DMSO-d ₆	125
Tabela 11. Atribuição aos carbonos no complexo [Co(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃ em DMSO-d ₆ . .	128
Tabela 12. Atribuição aos hidrogênios no complexo [Rh(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃ em DMSO-d ₆	144
Tabela 13. Atribuição aos carbonos no complexo [Rh(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃ em DMSO-d ₆ . .	146
Tabela 14. Atribuição aos hidrogênios no complexo [Fe(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂ em DMSO-d ₆	158
Tabela 15. Atribuição aos carbonos no complexo [Fe(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂ em DMSO-d ₆ ...	160

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Ligantes aromáticos polinitrogenados.....	25
1.2 Química supramolecular	37
1.3 Fenazina	42
1.4 Ativação C-H mediada por paládio	45
1.5 Outras reações de ativação C-H.....	50
1.6 Reações eletrocíclicas: térmicas e fotoquímicas	53
2 OBJETIVOS.....	55
2.1 Objetivo geral.....	55
2.2 Objetivos específicos	55
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
3.1 Ligantes	56
3.1.1 Síntese 4-formil- <i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida	56
3.1.2 Síntese 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) ...	64
3.1.3 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(<i>N,N</i> -dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-1-sulfonamida) (TIMPZ-DMAS).....	74
3.1.4 Tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H ⁺).4Br ⁻	83
3.1.5 2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ)	89
3.2 Complexos.....	101
3.2.1 [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	101
3.2.2 [Co(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃	124
3.2.3 [Rh(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃	142
3.2.4 [Fe(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	156
3.3 Estudos de síntese da TIMPHEN	181
3.4 Montagem supramolecular	185

3.4.1 Agregado supramolecular de Fe(II).....	185
3.4.2 Agregado supramolecular de Ru(II)	193
3.4.3 Agregado supramolecular de Co(III) e Rh(III)	196
4 CONCLUSÕES	197
5 METODOLOGIA.....	198
5.1 Materiais	198
5.2 Métodos de caracterização.....	198
5.2.1 Ponto de Fusão.....	198
5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (IV)	198
5.2.3 Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio e Carbono – RMN ¹ H e RMN ¹³ C.....	199
5.2.4 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível – UV-Vis	199
5.2.5 Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)	199
5.2.6 Eletroquímica	199
5.2.7 Condutividade molar.....	200
5.2.8 Fluorescência na região do visível e ultravioleta	200
5.2.9 Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)	200
5.3 Sínteses	201
5.3.1 Síntese 4-formil-N,N-dimetil-1H-imidazol-1-sulfonamida	201
5.3.2 Síntese 4,4'-oxalilbis(N,N-dimetil-1H-imidazol-1-sulfonamida).....	202
5.3.3 Síntese 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(N,N-dimetil-1H-imidazol- 1-sulfonamida)	203
5.3.4 Síntese do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H ⁺).4Br ⁻ ...	204
5.3.5 Síntese da 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ)	204
5.3.6 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1H-imidazo-4-il)pirazinarutênio(II) [Ru(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	205

5.3.7 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazo-4-il)pirazinacobalto(III) [Co(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃	206
5.3.8 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazo-4-il)pirazinaródio(III) [Rh(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₃	207
5.3.9 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1 <i>H</i> -imidazo-4-il)pirazinaferro(II) [Fe(TIMPZ) ₂](PF ₆) ₂	208
6 REFERÊNCIAS	209

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ligantes aromáticos polinitrogenados

O estudo sobre sistemas conjugados π tem sido amplamente reportado devido o grande número de propriedades que podem ser encontradas nestes materiais. Propriedades como a fluorescência, a condução elétrica e a modulação do espectro de absorção no ultravioleta-visível, pela variação na coordenação, permitem a construção de diversos dispositivos tais como: transistores de campos, semicondutores elétricos e células fotovoltaicas. Estas várias características provém das possibilidades de ajustes das propriedades ao nível molecular e das diferentes preparações através de inúmeras rotas sintéticas, para obtenção de novas estruturas.

Estas abordagens podem ser correlacionadas conforme o planejamento estrutural de cada espécie, que pode estar coordenada a um centro metálico ou não. Estruturas descritas por Liao (LIAO *et al.*, 2018), na Figura 1-a, não estão coordenadas a centros metálicos e, devido a alta extensão de conjugação do sistema, foram aplicadas e desenvolvidas para atuarem como supercapacitores para o armazenamento de energia. Já as estruturas propostas por Geng (GENG *et al.*, 2018), na Figura 1-b, além da extensão de conjugação e ausência de coordenação com metais, apresentam um número grande de nitrogênios. Estes compostos contendo triazinas implicam diretamente sobre a estabilidade, propriedades eletrônicas e eletroquímicas do material. Suas aplicações estão no âmbito de polímeros orgânicos porosos para a captura/adsorção de iodo como sensor de fluorescência para o *o*-nitrofenol.

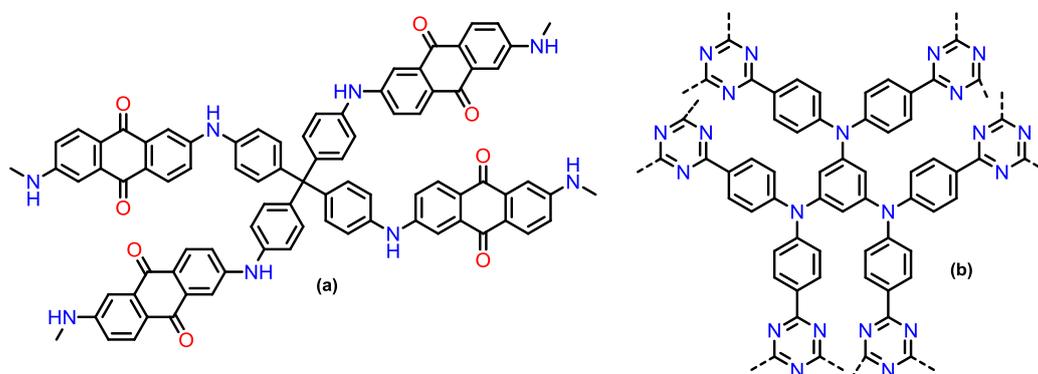


Figura 1. Representação das estruturas descritas por Liao (a) (LIAO *et al.*, 2018) e Geng (b) (GENG *et al.*, 2018).

Por outro lado, há uma vasta propriedade e aplicabilidade quando estas estruturas conjugadas estão coordenadas a centros metálicos. Mesmo não estando coordenado diretamente ao nitrogênio, Nuevo (NUEVO, POYATOS & PERIS 2018) preparou um organometálico binuclear de ouro(I) (Figura 2). Este organometálico apresenta estrutura linear para o centro metálico e um sistema planar para que haja melhores interações do tipo π - π *stacking* com compostos desejados que são alvos de pesquisa para estudos de catálise e química supramolecular.

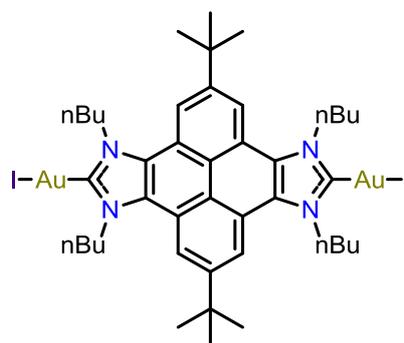


Figura 2. Representação gráfica para o organometálico binuclear de ouro(I) (NUEVO, POYATOS & PERIS 2018).

No entanto, as mais comuns são situações em que o nitrogênio está coordenado diretamente ao centro metálico formando complexos de coordenação. Estruturas como a bipyridina, e alguns de seus derivados, apresentam-se complexados com muitos metais, dentre eles o rutênio e o irídio (Figura 3). Diversos grupos aplicam esses complexos em reações fotoredox e fotocatálise. São complexos que ao serem irradiados em comprimentos de onda característicos promovem a transição eletrônica de seu centro metálico a um estado excitado que, por sua vez, pode ser acoplado a um sistema oxidativo ou redutivo conforme o potencial elétrico em que o metal opera. Desta forma, o mesmo pode ser transferido para estruturas orgânicas e assim ser aplicado a novas metodologias em síntese orgânica. (SCHULTZ & YOON, 2014; PRIER, RANKIC & MACMILLAN 2013; SHAW, TWILTON & MACMILLAN 2016; TUCKER *et al.*, 2010, TUCKER & STEPHENSON & 2012; CERFONTAINE *et al.*, 2018).

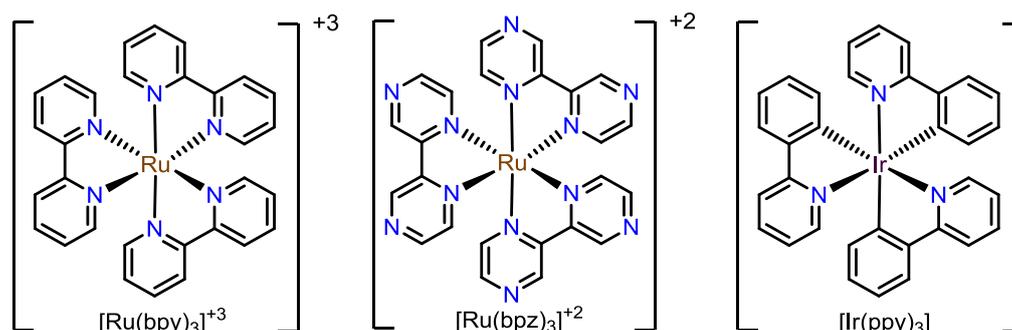


Figura 3. Estruturas de alguns complexos aplicados em catálise fotoredox (TUCKER & STEPHENSON, 2012; SHAW, TWILTON & MACMILLAN, 2016).

O mesmo ligante, a bipyridina, ao ser complexado com rênio, tem sido aplicado na redução de dióxido de carbono (CO_2). Em geral, estes complexos possuem o centro metálico de rênio coordenado à bipyridina de forma bidentada, três grupos carbonil (CO) e um grupo lábil como cloro ou bromo. Variações nos grupos lábeis e na bipyridina são fundamentais para o ajuste fino das condições desejadas. Clark (CLARK *et al.*, 2018) avaliou como a mudança de grupos substituintes na bipyridina afetam os potenciais eletroquímicos enquanto que Haviv (HAVIV *et al.*, 2018) mostrou que a adição de tiourea substituída na bipyridina (Figura 4) afeta a segunda esfera de coordenação através de interações de hidrogênio aumentando a velocidade do processo catalítico.

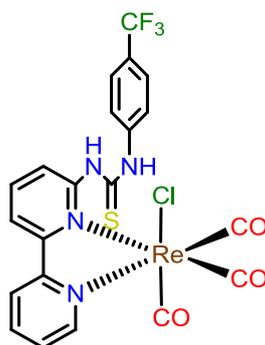


Figura 4. Estrutura do complexo de rênio contendo tiourea para a redução de CO_2 (HAVIV *et al.*, 2018).

Todavia, existe um grupo de ligantes que tem atraído bastante atenção na química de coordenação: os ligantes do tipo *pincer*. De modo geral, eles são ligantes do tipo tridentado que, ao formarem a coordenação com o centro metálico, adotam preferencialmente uma orientação meridional (*mer*). Esses ligantes podem ser classificados de acordo com sua simetria e são chamados de palindrômicos para os simétricos e não-palindrômicos para os não simétricos. Também é levada em consideração a função da sua natureza como um ligante neutro ou iônico, ainda assim dentro das características de simetrias citadas anteriormente (PERIS & CRABTREE, 2018; JUNGE, PAPA & BELLER, 2018).

A maioria destes complexos são simétricos, provavelmente pela pouca disponibilidade de ligantes assimétricos a serem exploradas apesar destes terem um potencial de uso muito atraente. Os complexos *pincer* são nomeados de acordo com o átomo ligado na sequência de conexão do ligante com o metal, sendo N para nitrogênio, C para carbono, P para fósforo e assim por diante. Desta forma, tem-se ligantes denominados como NNN, PNP, PCP, NCN, NSiN, SSS, etc. Quando estes ligantes estão carregados podem se apresentar como mono, bi e trianiônico, sendo que os mais comuns são os monoaniônicos. No entanto os compostos trianiônicos apresentam melhores características para estabilização de maiores estados de oxidação. A Figura 5 abaixo mostra alguns ligantes nas suas respectivas classificações.

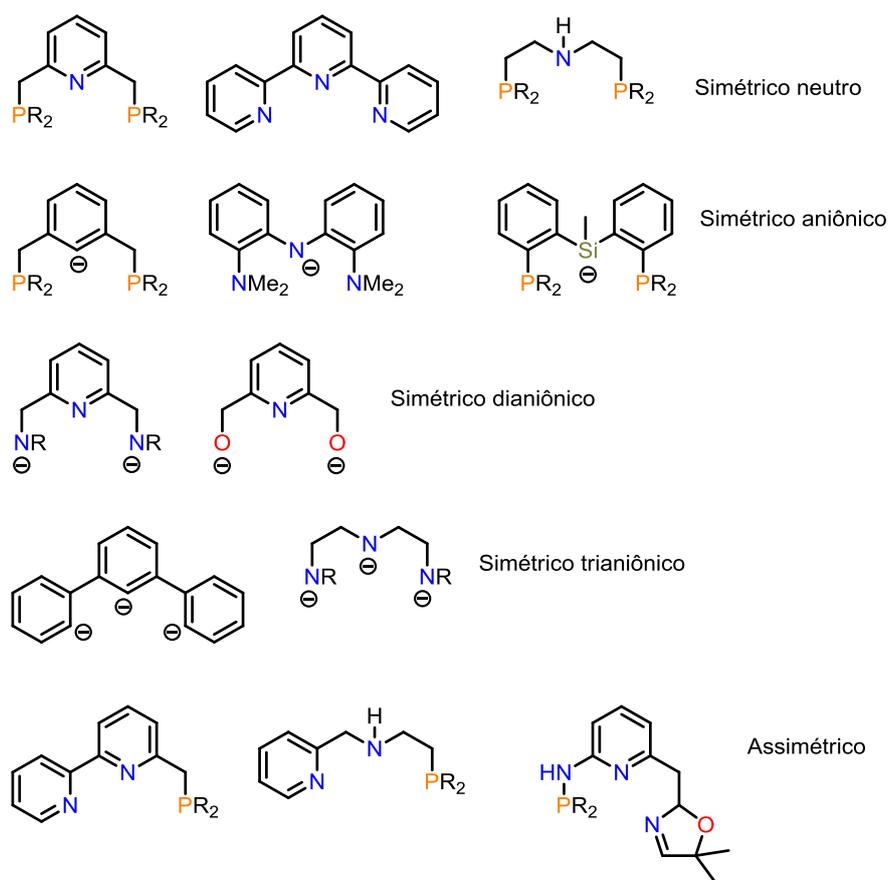


Figura 5. Exemplos de alguns ligantes do tipo *pincer* em suas respectivas classificações (PERIS & CRABTREE, 2018).

A modificação do ligante tanto em termos eletrônicos como estéreos determina uma série de fatores na complexação com o centro metálico. Modificações e adições de substituintes ao grupo L (Figura 6) modulam variações eletrônicas no complexo uma vez que este grupo está ligado diretamente ao centro metálico. Por sua vez, o grupo R modifica fatores estéreos e a formação de centros estereogênicos. O grupo Y influencia no tamanho do anel formado bem como no ângulo de ligação com o metal, um fator muito importante para a coordenação com metais possuindo diferentes volumes. O grupo Z tem grande impacto eletrônico e pouca influência estérea, pois o mesmo não está ligado ao centro metálico. Por fim, o grupo X tem influência direta sobre o efeito *trans* e está ligado diretamente ao metal. A Figura 6 ilustra este conjunto de dados na construção de ligantes do tipo *pincer*.

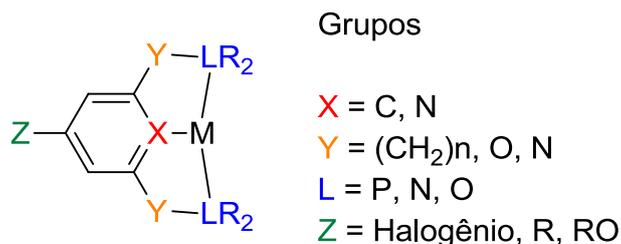


Figura 6. Principais grupos que exercem controle estérico e eletrônico nos ligantes do tipo *pincer* (PERIS & CRABTREE, 2018).

Uma das características destes ligantes são as altas constantes de formação dos complexos mostrando suas grande estabilidades, são estáveis termicamente e dificilmente se desproporcionam dos metais após a complexação. Permitem que os mesmos possam reagir com ligantes externos, quando possível no ambiente de coordenação do metal, com CO, CO₂, H₂, agentes oxidantes e redutores, dialetos e sódio metálico. Esta habilidade em resistir a condições extremas tem sido bem sucedida em reações de desidrogenação de substratos orgânicos uma vez que é uma reação altamente endotérmica. Um exemplo é o complexo de irídio com um ligante *pincer* que promove metátese de *n*-alcanos, sendo que para a reação especificamente do *n*-decano são necessários nove dias a 175°C o qual a estabilidade térmica deste catalisador é de suma importância (PERIS & CRABTREE, 2018).

Embora o termo *pincer* seja dedicado para ligantes que estejam orientados na disposição *mer* algumas orientações do tipo facial (*fac*) são possíveis, apesar de não serem comuns. Coordenações pelo modo *fac* são facilitadas quando há algum tipo de restrição geométrica condicionada ao ligante, o qual se adapta para a condição mais favorável. A hibridização do tipo sp², mais comuns em nitrogênios e carbenos, preferem a configuração *mer* devido a orientação ortogonal de seus orbitais *p* com o eixo de coordenação. Ligantes que contém hibridizações do tipo sp³ ou grupos muito volumosos de modo que se acomodem melhor na disposição *fac* podem dar origem a complexos com esta geometria. O exemplo da Figura 7 abaixo mostra a interconversão entre as duas geometrias em um complexo de irídio com um ligante do tipo PSiP. O átomo de silício em hibridização sp³ tem a habilidade de coordenação diferente de nitrogênio e carbono permitindo uma a orientação favorável à coordenação *fac*. Em complexos com ligantes muito semelhantes contendo nitrogênio e carbono em

hibridação sp^2 são observados exclusivamente na geometria *mer* (PERIS & CRABTREE, 2018).

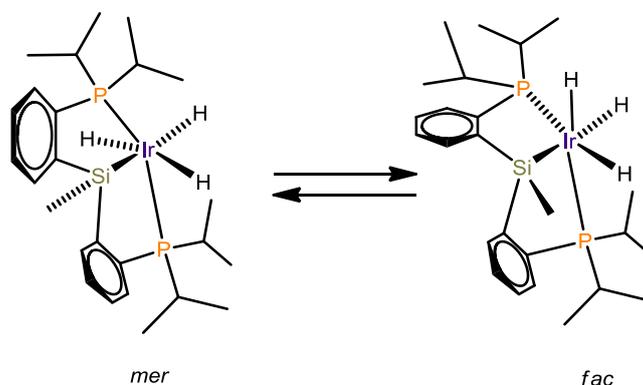


Figura 7. Interconversão do complexo de irídio contendo ligantes do tipo *pincer* PSiP em orientações *mer* e *fac* (PERIS & CRABTREE, 2018).

Mesmo que o ligante presente mais do que três sítios de coordenação, a disposição no modo *pincer* é, ainda assim, favorecida em complexos mononucleares na proporção 1:2. A Figura 8 mostra um exemplo em que um ligante do tipo OON orienta seus dois grupos alcóxidos no plano xy deixando um dos dois grupos piridil livre. Essa característica de ligantes fortemente σ -doadores permite a formação de estados de oxidação não usuais, como neste caso o Ir(V).

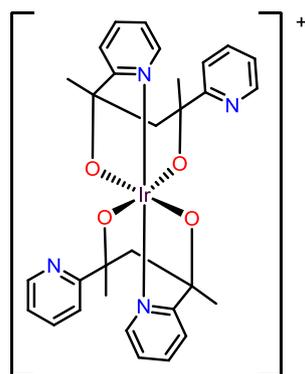


Figura 8. Complexo de Ir(V) contendo ligante pincer do tipo OON (PERIS & CRABTREE, 2018).

Outro exemplo, na Figura 9 mostra a possibilidade da obtenção de complexos de Ni(III) e Ni(IV) quando o esperado para este metal seria o estado de oxidação +2. O mesmo vale para obtenção de complexos com baixo estado de oxidação, como no caso de Fe(0). Ou seja, a modificação na estrutura do ligante é fundamental para a construção de complexos de acordo com sua aplicação (PERIS & CRABTREE, 2018). Usualmente, o mais comum é que o metal tenha número de coordenação seis como preferência e oriente-se em geometria octaédrica. No entanto, compostos contendo número de coordenação quatro, no caso do grupo 10 como Ni(II), Pd(II) e Pt(II) também são possíveis de serem formados (HARTMANN, WADEPOHL & GADE, 2018).

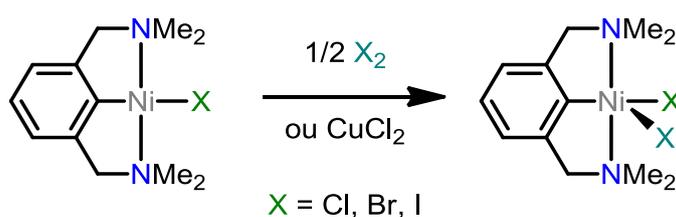


Figura 9. Formação de um complexo de Ni(III) contendo ligante *pincer* do tipo NCN (PERIS & CRABTREE, 2018).

Número de coordenação cinco também é aplicável e dependendo da natureza do metal podem apresentar novas propriedades. A Figura 10 mostra um complexo utilizando tântalo(V) que atua como um metal “não inocente”, o qual mantém seu estado de oxidação durante a reação e promove mudanças na natureza do ligante.

Este tipo de reação permite que o metal faça reações de transferências sem que altere suas propriedades eletrônicas podendo inclusive ser usado como catalisador (PERIS & CRABTREE, 2018).

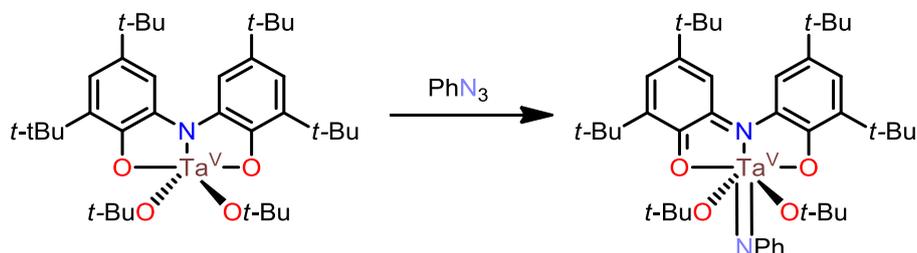


Figura 10. Complexo contendo metal “não inocente” Ta(V) como catalisador de transferência de nitreno (PERIS & CRABTREE, 2018).

Por conter um sistema tridentado e levando em conta o fato de que os metais de transição possuem, na sua maioria, número de coordenação seis a estequiometria de um ligante *pincer* seria reduzida para duas unidades para cada centro metálico, ao invés de três como no caso da bipyridina. Usando terpiridinas e derivados, Chakraborty (CHACKRABORTY & NEWKOME 2018) efetua uma série de estudos morfológicos usando modificações estruturais nos ligantes bem como com variedade em número e natureza do metal (Figura 11). Sua abordagem na construção de arquiteturas moleculares entra no ramo da química supramolecular em aplicações para aprisionamento molecular.

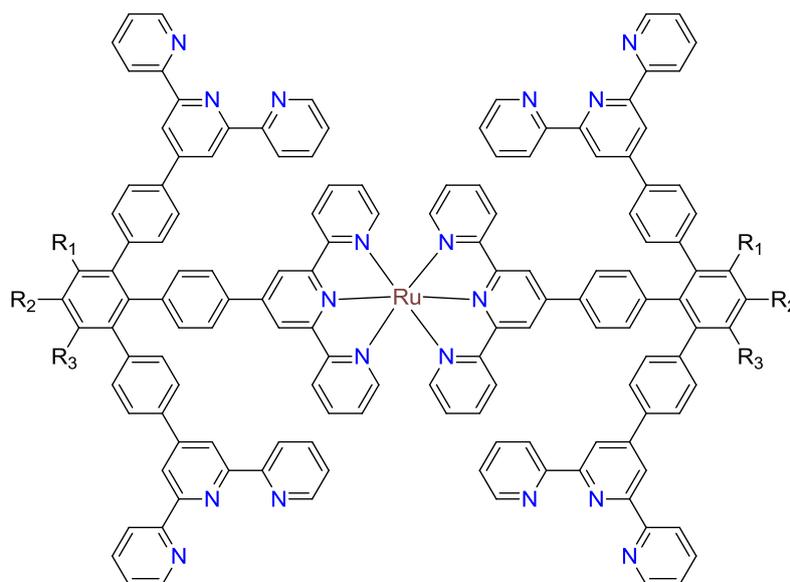


Figura 11. Complexo de rutênio(II) contendo terpiridinas como ligantes para a formação de arranjos supramoleculares (CHACKRABORTY & NEWKOME 2018).

Sob este contexto, a utilização de ligantes heterocíclicos poliaromáticos e polinitrogenados do tipo *pincer*, que apresentam a capacidade de atuar em ponte entre dois ou mais sítios metálicos, segundo variados modos de coordenação, torna-se altamente atraente. A coordenação destes sistemas heterocíclicos polidentados com diferentes metais pode levar à formação de arranjos supramoleculares uni-, bi- ou tridimensionais. Existe uma grande diversidade destes ligantes conjugados polinitrogenados capazes de funcionar como ponte, especialmente contendo unidades de núcleos piridínicos (DONG *et al.*, 2007 e BALZANI & JURIS 2001). Um ligante que tem despertado bastante interesse é a 2,3,5,6-tetra(piridin-2-il)pirazina (TPPZ) que possui seis nitrogênios capazes de coordenar de diversas formas sendo que o modo bis-tridentado deve apresentar melhor estabilidade (Figura 12).

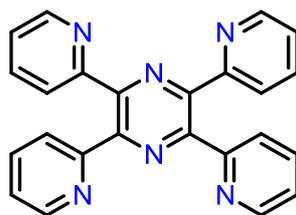


Figura 12. Estrutura molecular para o ligante TPPZ.

Em uma primeira abordagem com o ligante TPPZ e a terpiridina, Arana (ARANA & ABRUÑA, 1993) desenvolveu a síntese de complexos mono, bi e trimetálicos de rutênio(II) e ósmio(II) de forma homo e/ou heteronuclear (Figura 13). No entanto, estudos posteriores demonstraram que o sistema possui um grande potencial para a obtenção de fios moleculares de alta condutividade elétrica, pois apresenta elevado grau de deslocalização eletrônica e acoplamento significativo entre os centros metálicos (FANTACCI *et al.*, 2004; FLORES-TORRES *et al.*, 2006).

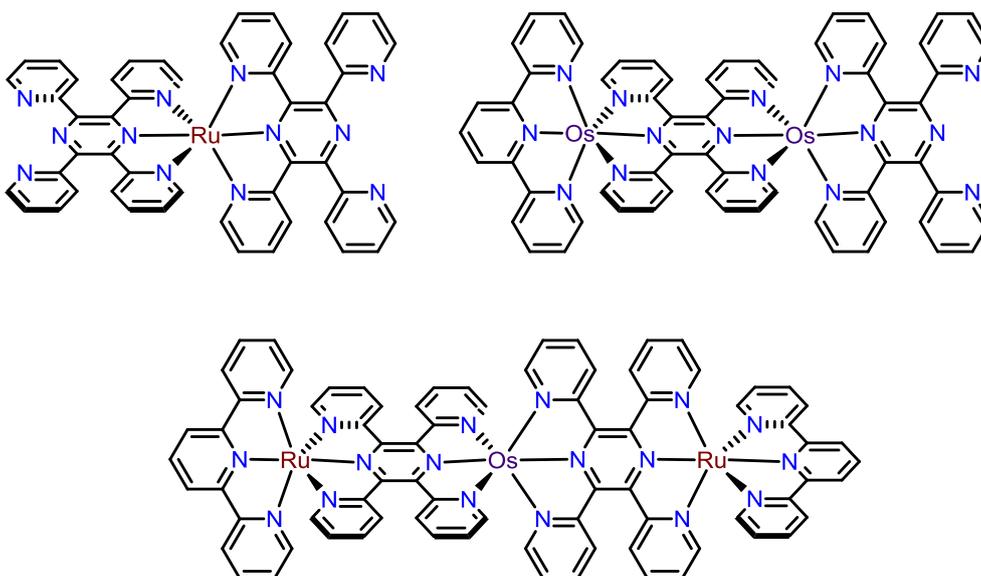


Figura 13. Estruturas dos complexos de rutênio(II) e ósmio(II) nas espécies mono, bi e trimetálicas (ARANA & ABRUÑA, 1993).

Nosso grupo de pesquisa preparou um novo ligante polinitrogenado e poliaromático similar a TPPZ, neste caso substituindo os quatro anéis da piridina por quatro pirazinas (Figura 14). O ligante 5',6'-di(pirazin-2-il)-2,2':3',2''-terpirazina (TPZPZ) possui dez nitrogênios pirazínicos, e vislumbra também a construção de sistemas supramoleculares tridimensionais e foi descrito por Ligiéro (LIGIÉRO *et al.*, 2009). Entretanto, todas as nossas tentativas de montagem do sistema supramolecular falharam: seja em função da não planaridade do ligante ou em função do acúmulo de carga positiva na superestrutura (COOK, ZHENG & STANG 2013).

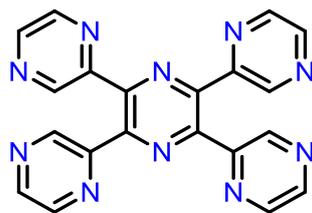


Figura 14. Estrutura molecular para o ligante TPZPZ.

Em função destes resultados imaginou-se um novo ligante polidentado, onde poderia haver a redução da carga total do sistema supramolecular. O ligante 2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) (Figura 15) é um ligante polinitrogenado semelhante à TPPZ (Figura 12) e à TPZPZ (Figura 14) que também apresenta comportamento supramolecular especialmente através de interações de hidrogênio. O uso de um ligante baseado em diazóis implicaria na redução do excesso de carga positiva em um possível arranjo supramolecular, uma vez que anel é rico em elétrons quando comparado com seus análogos. A carga excedente sobre os imidazóis poderia ser atenuada pela desprotonação nas ligações N-H destes anéis ou mesmo por ligações hidrogênio destes com o solvente ou com os contraíons.

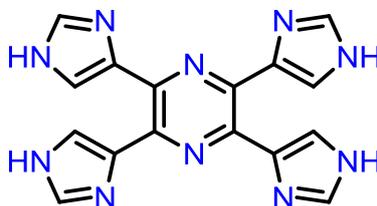


Figura 15. Estrutura molecular para o ligante TIMPZ.

A TIMPZ exibe grande afinidade por metais, especialmente por aqueles com geometria octaédrica, e é luminescente quando em solução. Devido da sua forte interação intramolecular e intermolecular, por ligações de hidrogênio, apresenta baixíssima solubilidade na maioria dos solventes e é pouco reativo frente a muitos compostos orgânicos e inorgânicos. Apresenta dez nitrogênios em sua estrutura podendo se comportar como um ligante polidentado podendo produzir uma grande gama de complexos. Quando o complexo é preparado na proporção 1:2 metal:ligante, estruturas similares a dos complexos com TPPZ (Figura 16) são obtidas.

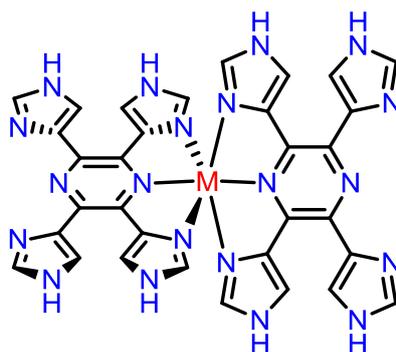


Figura 16. Estrutura molecular genérica para complexos com o ligante TIMPZ quando preparados na proporção 1:2. O metal **M** pode ser metais como manganês, ferro, cobalto, rutênio, ósmio, etc.

Modelos de ligantes contendo triazinas, tetrazóis, oxazóis e tiazóis mostrados por Heidebrecht (HEIDEBRECHT *et al.*, 2018) podem servir como exemplos em construções de novos derivados assim como os ligantes TPPZ, TPZPZ e TIMPZ. A variação na natureza do anel aromático, mantendo-se a condição de ligante *pincer* simétrico do tipo NNN implicaria em novas propriedades e a partir de então aplicar estes ligantes na construção de novos modelos supramoleculares.

1.2 Química supramolecular

Determinadas estruturas orgânicas desempenharam papel de destaque nos últimos anos em química supramolecular. Esta área tem relação com espécies de alta complexidade envolvendo a formação de vários arranjos entre diversas entidades químicas através de interações intermoleculares não covalentes entre si. São sistemas organizados que por determinadas situações resultam de associações espontâneas. Através de uma modificação precisa da natureza destas interações intermoleculares estes arranjos supramoleculares podem adquirir a propriedade de guardar/recuperar/transferir/processar informação ao nível (supra)molecular seja em sistemas químicos, físicos, ou mesmo biológicos (LEHN 2002 & 2007). São sistemas encontrados em proteínas, polímeros e sistemas eletrônicos (HART *et al.*, 2015). Esta capacidade transforma a química supramolecular em uma ferramenta poderosa na produção de materiais funcionais com finalidades específicas.

A conectividade entre os diversos componentes dos dispositivos supramoleculares pode ser garantida de algumas formas distintas, entre elas os fios moleculares (WEISS *et al.*, 2005). Os fios moleculares podem ser construídos a partir de moléculas ou supermoléculas com diversos aspectos estruturais, sendo alguns exemplos unidades carotenoides contendo grupos polares eletroativos nas extremidades, cadeias oligoméricas de polímeros com conjugação π estendida como oligofenileno, oligofenileno, oligotiofeno, oligofenilenoetilenileno entre outros; moléculas aromáticas longas e rígidas e ainda, complexos de metais de transição incorporando ligantes conjugados do tipo ponte (KUSHMERICK *et al.*, 2002).

Novas bandas de transferência de carga são observadas no espectro de UV-Vis à medida que o número de átomos de metais é aumentado, como visto na Figura 17. Além de inferir em novas bandas de transferência de carga, o tamanho da cadeia polimérica está relacionado com as diferenças de energia entre os orbitais de fronteira. Estudos computacionais preveem um *gap* de energia que tende a zero para cadeias suficientemente longas (Figura 18). No entanto, verificou-se experimentalmente que isso não ocorre, pois o sistema é afetado pelo acúmulo da carga suportada, que pode chegar a +10 em pentâmeros. A transferência de elétrons nestes arranjos supramoleculares é realizada por um mecanismo que se assemelha ao de bandas metálicas (FANTACCI *et al.*, 2004; FLORES-TORRES *et al.*, 2006).

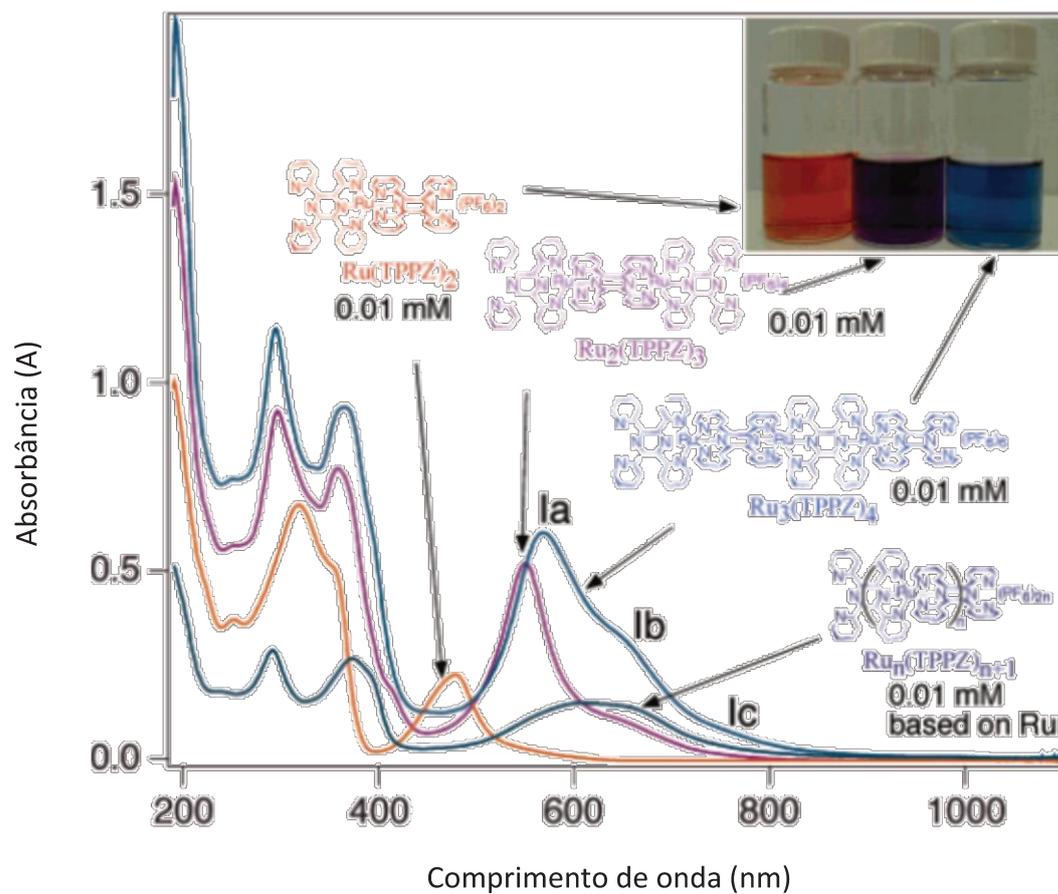


Figura 17. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[Ru(TPPZ)_2]^{+2}$; $[Ru_2(TPPZ)_3]^{+4}$; $[Ru_3(TPPZ)_4]^{+6}$ e $[Ru_n(TPPZ)_{n+1}]^{+2n}$ em acetonitrila $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (FANTACCI *et al.*, 2004).

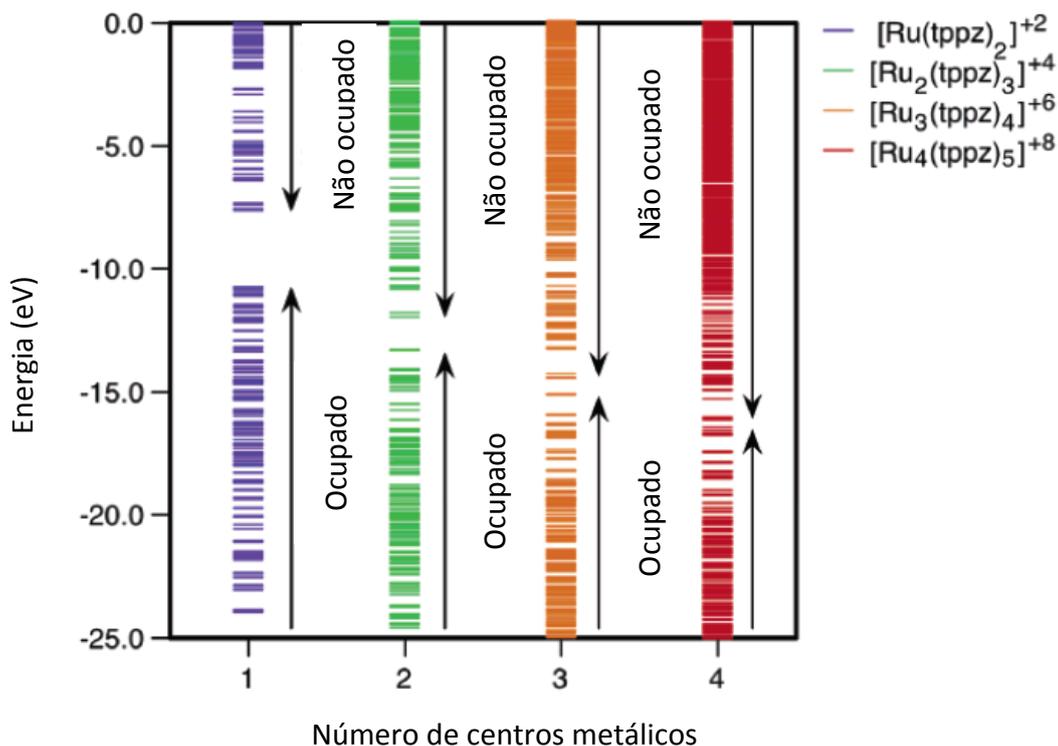


Figura 18. Energia dos orbitais calculados por B3LYP/LanI2DZ em fase gasosa para os compostos da série $[\text{Ru}_n(\text{TPPZ})_{n+1}]^{+2n}$ indicando os valores para as energias dos orbitais ocupados e não ocupados (FLORES-TORRES *et al.*, 2006).

Seguindo o mesmo conceito conhecido de ligantes similares, estes novos complexos com o ligante TIMPZ poderiam ser submetidos à formação de arranjos supramoleculares. Modificações nas sínteses envolvendo as condições e quantidades de adição do metal, solvente, temperatura e pH podem ajudar a descrever a experimentação adequada para a construção de um arranjo supramolecular. A Figura 19 abaixo mostra como essa montagem poderia ser disposta, no qual o mesmo metal (**M**) (ou outro metal de transição) possa ser complexado. A disposição e natureza do ligante em relação ao número de coordenação sugere que o metal tenha preferencialmente afinidade por uma estrutura octaédrica.

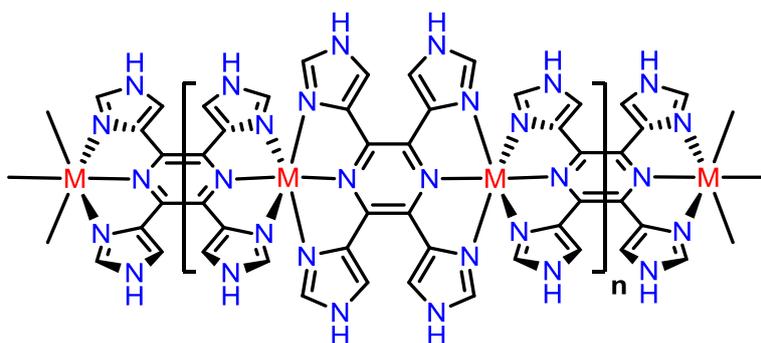


Figura 19. Estrutura proposta para os possíveis arranjos supramoleculares para o complexo $[M_n(TIMPZ)_{n+1}]^{+2n}$.

Outra proposta que pode ser relevante também seria aplicar um arranjo supramolecular de modo bi e tridimensional a estes sistemas conforme demonstrado na Figura 20. Dada a natureza do ligante, metais que apresentam número de coordenação seis (M_6) ocupariam melhor o ambiente de coordenação com o ligante no eixo vertical, que é o caso da formação do polímero da Figura 19. Contudo, existe outra possibilidade para a formação de novos arranjos supramoleculares através da ligação com os outros quatro nitrogênios ainda não complexados. Para este tipo de situação, metais que preferencialmente complexam com número de coordenação quatro (M_4) são os mais atrativos, como o níquel e o paládio. Essa combinação poderia então aumentar a complexidade do sistema formando um grande arranjo supramolecular.

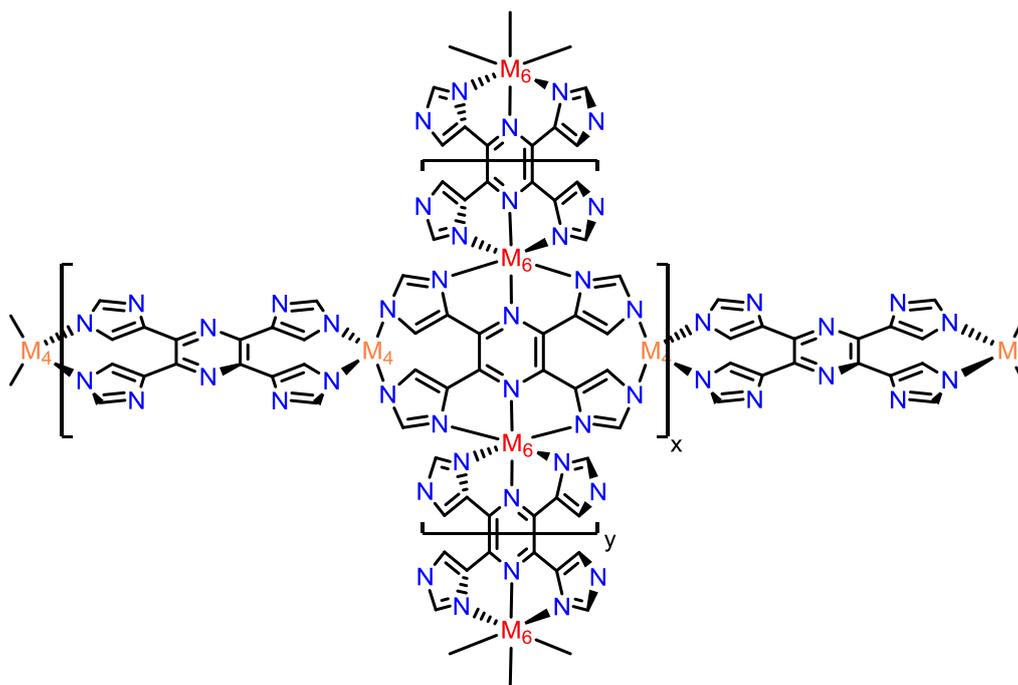


Figura 20. Estrutura proposta para arranjos bidimensionais para a construção de fios moleculares baseados na estrutura da TIMPZ.

1.3 Fenazina

Além do fator relacionado à densidade e distribuição de carga pelo sistema conjugado, outro fator relevante é relacionado à aromaticidade e a planaridade do sistema como um todo. Visto que a aromaticidade é um fator que reduz o nível de energia do sistema, uma etapa de planarização é fundamental, pois permitiria um aumento da extensão da conjugação do sistema e possibilitaria uma melhor sobreposição e alinhamento dos orbitais. Assim, haveria uma melhoria da capacidade de transporte de carga e o mesmo sendo mais efetivo como semicondutor elétrico.

Ligantes que contém um núcleo central de fenazina, que é um sistema conjugados contendo nitrogênio, tem tido grande apelo entre os químicos. Seus derivados têm mostrado bons resultados em atividades como semicondutores orgânicos para a construção de diodos emissores de luz orgânico - *organic light-emitting diode* (OLED), e transistores orgânicos de efeito de campo - *organic field-effect transistor* (OFET). Seu uso está associado a propriedades que este núcleo possui como interações do tipo π - π *stacking* e ligações hidrogênio. Algumas modificações estruturais, como a adição de grupos alquílicos e modificação do tamanho e número de átomos no anel, geram diferentes resultados com relação ao transporte de

elétrons, conforme a densidade de carga sobre o sistema conjugado; e a sua luminescência, conforme demonstrado na Figura 21 (GU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012). Sobre este mesmo contexto, novos materiais contendo fenazina como núcleo central podem atuar como dispositivos luminescentes mecanocrômicos. Este tipo de material exibe mudança de cor da luminescência reversível em função de estímulos mecânicos como pressão, moagem e fricção, além da temperatura e da corrente elétrica. Desta forma, estes compostos podem ter aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores, sondas e armazenamento de dados ópticos (OKAZAKI *et al.*, 2017).

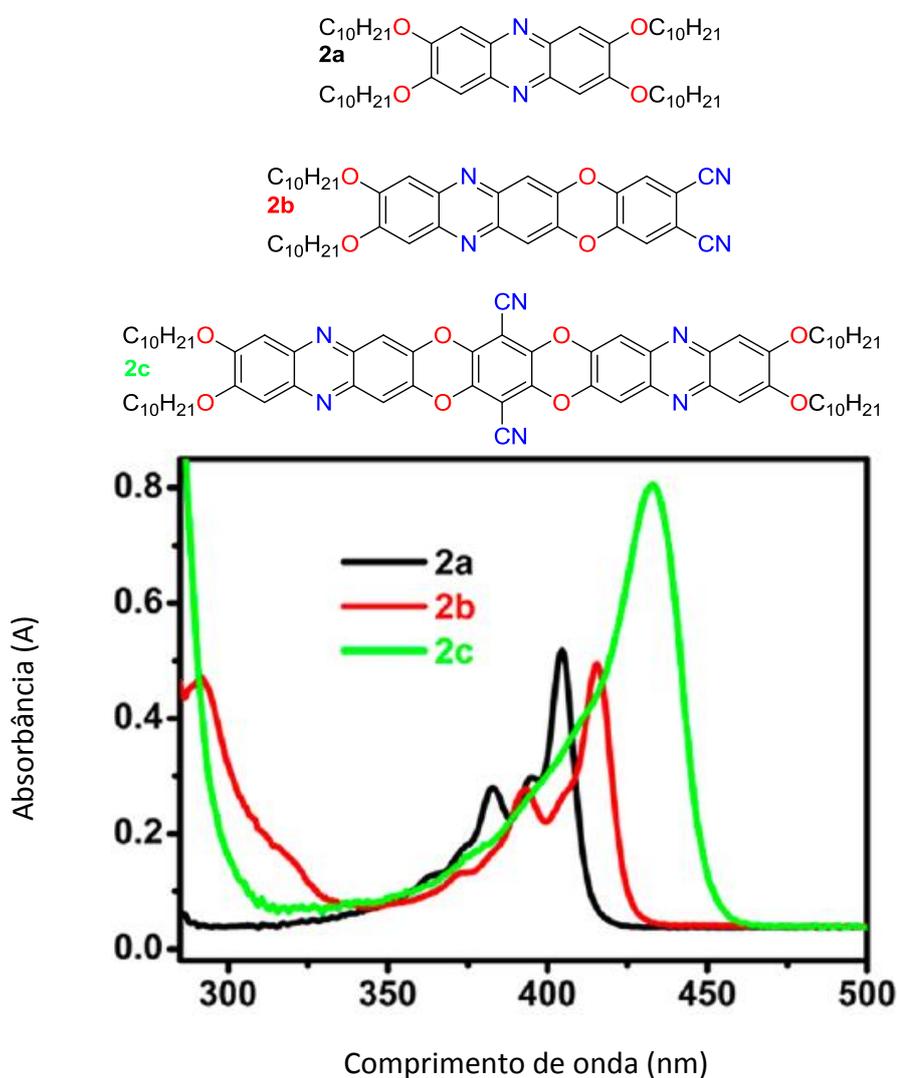


Figura 21. Representação de estruturas contendo a fenazina com diferentes tamanhos de cadeia (esquerda) e o gráfico de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) referente às três estruturas mostradas em tolueno ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (GU *et al.*, 2015).

Outro fator relevante sobre sistemas contendo fenazina são suas aplicações como sensores a determinados íons. Estes ligantes possuem propriedades supramoleculares de autorreconhecimento em meio aquoso e, ao interagir com determinados íons, mudam sua coloração e luminescência e assim atuam como sensores específicos. Um destes compostos contendo um imidazol acoplado a uma fenazina foi descrito por Zhang (ZHANG *et al.*, 2017) e mostrou-se seletivo ao ânion cianeto, que tem bastante apelo dado a sua alta toxicidade. Já um composto contendo fenazina (G), em adição ao composto pilar[5]areno (WAP), promove a formação de um agregado supramolecular G-WAP que é sensível a cátions como Ag^+ e Hg^{+2} (ZHANG *et al.*, 2018). Ou seja, as interações que este tipo de estrutura planar promove são amplas e permitem uma abordagem para diversas aplicações.

O ligante TPPZ ao sofrer uma variação em sua estrutura, através de duas novas ligações C-C, torna-se um ligante totalmente planar contendo uma fenazina como núcleo central. O tetrapirido[3,2-a: 2',3'-c: 3'', 2''-h: 2''', 3'''-j:]fenazina (TPPHAZ) torna-se um ligante interessante para a construção de complexos mono, bi, tri e tranucleares. A planaridade dos ligantes os colocam como estruturas com grande habilidade na transferência de elétrons, podendo atuar na área de fotocatalise ou agregados supramoleculares (HAYES *et al.*, 2018). A Figura 22 mostra um complexo binuclear contendo Ru(II) contendo o ligante TPPHAZ e além de bipyridinas.

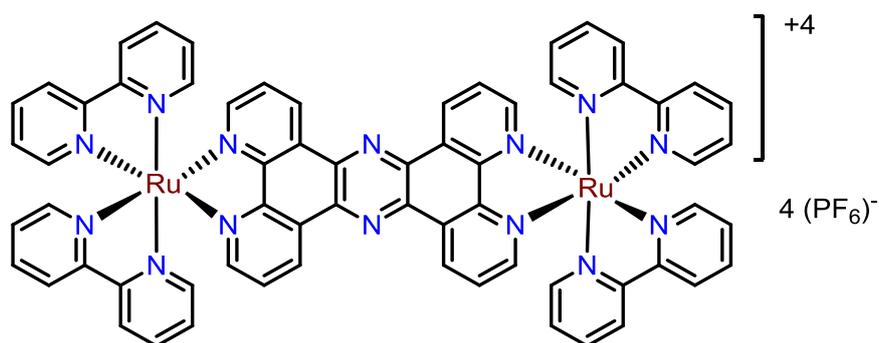


Figura 22. Estrutura para o complexo binuclear de Ru(II) contendo o ligante TPPHAZ (HAYES *et al.*, 2018).

Transferindo a mesma situação para o ligante TIMPZ, para efetuar a etapa de planarização do sistema, há de se investigar a possibilidade da formação de uma nova

ligação C-C a partir de duas ligações C-H da posição 5 do anel imidazólico. Ao executar a planarização da TIMPZ, um novo sistema seria formado com uma fenazina como núcleo central. Este novo heterociclo seria o 1,6,8,13-tetraidrotetraimidazo-[4,5-a:5',4'-c:4'',5''-h:5''',4'''-j]fenazina (TIMPHEN) (Figura 23). O aumento da conjugação do sistema poderia levar a uma melhoria da capacidade de transporte de carga podendo, o ligante TIMPHEN, ser preparado a partir da TIMPZ pela ativação simultânea de quatro ligações C-H para a formação de duas ligações C-C.

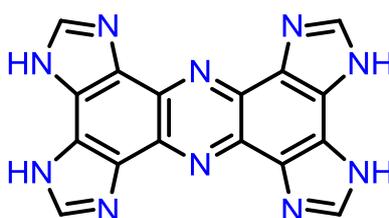


Figura 23. Estrutura molecular da TIMPHEN.

O modo como estas novas ligações C-C podem ser formadas vão em função de quais metodologias serão abordadas. Muito comum neste tipo de reação são aquelas mediadas por paládio, as quais possuem grande destaque em síntese orgânica.

1.4 Ativação C-H mediada por paládio

Existem diversas metodologias para a formação de uma nova ligação C-C no qual o uso de paládio(II), tipicamente acetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), tem sido bastante discutido nas últimas décadas. Estas reações se processam através da ruptura de ligações C-H para a formação de intermediários arilpaládio(II). Nas reações de acoplamento tradicionais encontramos pelo menos uma, ou mesmo as duas ligações envolvidas no processo em sua forma “polarizada” ou “pré-ativada”: uma ligação do tipo C-X, onde X pode ser qualquer elemento que possua diferença significativa de eletronegatividade em relação ao carbono. Grupos/átomos encontrados como “X” nestas reações são usualmente halogênios, pseudo-halogênios (triflato, por exemplo), metais (magnésio, estanho, etc.), semimetais (boro), diazônio, e vários outros (CHOY *et al.*, 2018; SKHIRI *et al.*, 2017).

Em parte das reações de acoplamento cruzado catalisadas pelo paládio, as duas ligações envolvidas no processo se encontram “pré-ativadas”, como por exemplo, nas

reações de Negishi, Suzuki-Miyaura, Kumada, Stille ou Hiyama. Usando estas metodologias Skhiri (SKHIRI *et al.*, 2017) promoveu a arilação de selenofenos tanto com uma ou as duas ligações do heteroareno pré-ativadas. Este conjunto de reações tem como característica ser mediada pelo uso de paládio(0), na forma mais usual com tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) ou tris(benzilidenoacetona) dipaládio(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$). O paládio inicia o processo no estado de oxidação zero, que é rico em elétrons e consegue se inserir na ligação polarizada C-X, essa adição promove uma oxidação no metal para formar um composto organo-paládio(II). A inserção de um novo grupo, um reagente de Grignard por exemplo, promove a transmetalção que posteriormente é condicionada à isomerização dos ligantes para a posição *cis* onde ocorre uma eliminação redutiva formando a nova ligação C-C restaurando a espécie de paládio(0). A Figura 24 mostra uma reação de Stille, na qual ocorre um acoplamento entre um organoestanho e um areno halogenado. Quando trocamos o composto organoestanho, por um reagente de Grignard, mantendo o areno halogenado, temos a reação de Kumada que pode ser observada pela Figura 25, que também é mediada por paládio(0). Por sua vez a mudança do reagente de Grignard para um organoboro leva à reação de Suzuki, vista na Figura 26.

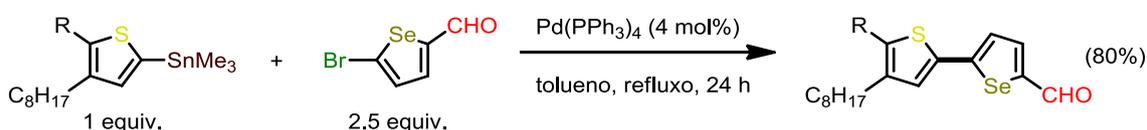


Figura 24. Arilação entre um organoestanho e haloselenato via reação de Stille mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI *et al.*, 2017).

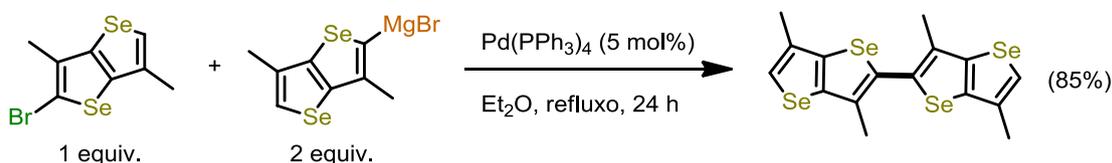


Figura 25. Arilação entre um reagente de Grignard e haloselenato via reação de Kumada mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI *et al.*, 2017).

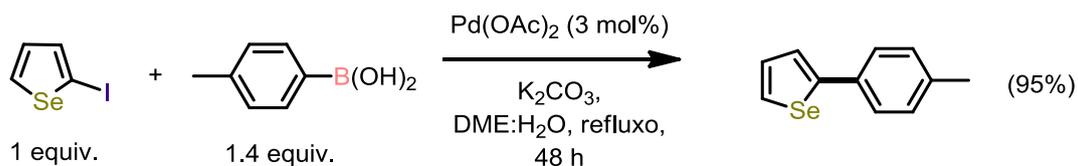


Figura 26. Arilação entre um organoboro e um haloselenato via reação de Suzuki mediada por $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (SKHIRI *et al.*, 2017).

Nem sempre é necessário que os dois reagentes empregados no acoplamento possuam as ligações pré-ativadas. Sob este contexto, Choy (CHOY *et al.*, 2018) realiza uma série de transformações, dentre elas uma representada pela Figura 27, como o acoplamento direto entre um areno e ácido fenilborônico ($\text{PhB}(\text{OH})_2$) catalisado por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Em uma primeira etapa, o areno rico em elétrons se insere no paládio(II) que sofre uma transmetalção do areno contendo a ligação polarizada C-B e, ao sofrer uma eliminação redutiva, gera o produto desejado com a nova ligação C-C e paládio(0). Neste caso, é necessário o uso de um agente oxidante para promover o retorno do paládio ao ciclo catalítico no estado de oxidação +2.

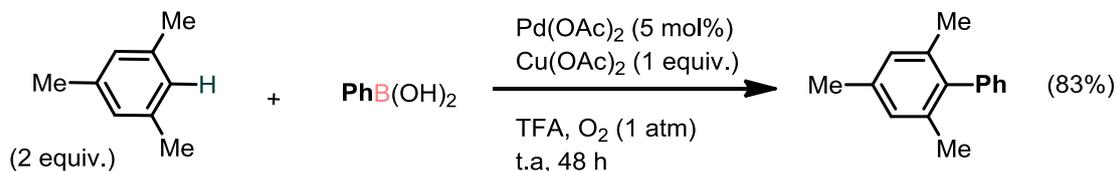


Figura 27. Arilação direta com $\text{PhB}(\text{OH})_2$ mediado por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (CHOY *et al.*, 2018).

Todavia, existe a possibilidade de que nenhuma das ligações estejam no modo “ativado” havendo assim a perspectiva do acoplamento acontecer diretamente entre duas ligações do tipo C-H para a formação de uma nova ligação C-C. Assim, de forma contrária ao pré-estabelecido na literatura mais antiga, não há a necessidade de uma polarização maior da ligação a ser quebrada, como observado em reações usuais catalisadas pelo paládio.

Tal comportamento está baseado no fato de que compostos aromáticos podem reagir diretamente com as espécies de paládio(II) através da ruptura de ligações C-H para a formação de intermediários arilpaládio(II). Desta forma, a arilação de alcenos, por exemplo, também pode ser executada diretamente usando-se arenos ou heterociclos aromáticos. Esta transformação é conhecida como a reação de Fujiwara-

Moritani (TISCHLER *et al.*, 2017; FERLIN *et al.*, 2017). Nesta reação de arilação, a ativação da ligação pode ser efetivada pelo uso de um agente oxidante para reoxidar o paládio(0) a paládio(II), permitindo o uso de paládio em quantidades subestequiométricas. Usualmente, são empregados agentes oxidantes como a benzoquinona, sais de cobre(II), peróxidos orgânicos ou mesmo oxigênio molecular (HULL & SANFORD, 2007 e 2009; LIÉGAULT *et al.*, 2008).

Novos procedimentos têm utilizado processos eletroquímicos como forma de reoxidar o paládio(0) a paládio(II). O fato é que o metal não é oxidado diretamente no eletrodo, mas sim o co-catalisador, como no caso a benzoquinona que atua como um mediador oxidativo e promove a reoxidação do paládio. Estudos feitos por Sauer mann e Jiao (SAUERMANN *et al.*, 2018 e JIAO *et al.*, 2017) mostram como reações citadas anteriormente podem ser descritas por este procedimento. A Figura 28 mostra um exemplo dessa metodologia enquanto que a Figura 29 mostra de maneira breve algumas das diferenciações que as reações mediadas por paládio possuem.

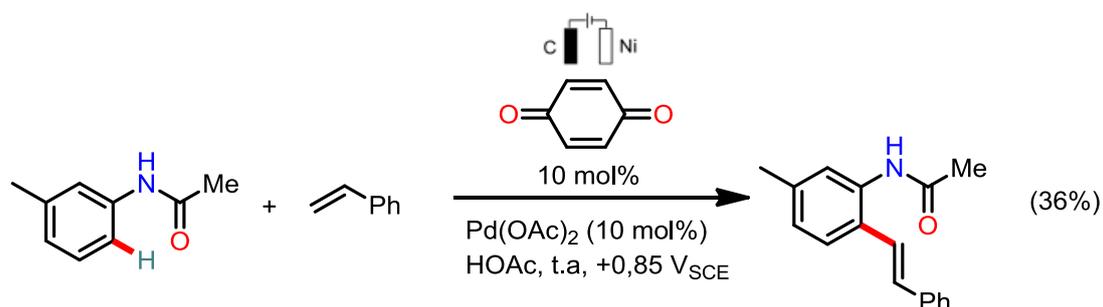


Figura 28. Reação de Fujiwara-Moritani via processo eletroquímico (SAUERMANN *et al.*, 2018).

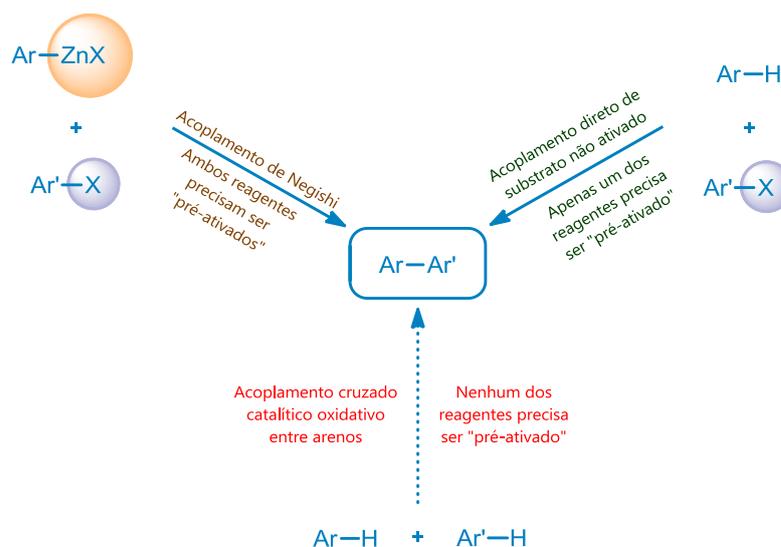


Figura 29. Descrição gráfica sucinta dos métodos de acoplamento cruzado entre dois sistemas arílicos colocando como exemplo da pré-ativação das ligações C-X a reação de acoplamento cruzado de Negishi. O substituinte X comumente é um haleto (Adaptado de STUART & FAGNOU, 2007).

Há de se lembrar de que este tipo de reação é realizado entre duas moléculas na maioria dos casos, ou seja, como um processo intermolecular. No caso específico do ligante TIMPZ há a necessidade de que a reação proceda de modo intramolecular, recordando que o mesmo não possui nenhuma ligação polarizada. Neste contexto, algumas abordagens sintéticas possuem as mesmas características necessárias para a formação do ligante TIMPHEN.

Na construção de derivados do bisbenzofuro[2,3-b:3',2'-e]piridina Kaida (KAIDA *et al.*, 2017), utiliza apenas um reagente (derivados de 2,6-diariloxipiridina) e promove duas novas ligações C-C intramoleculares catalisadas por paládio (Figura 30). Já Mantenuto (MANTENUTO *et al.*, 2017) promove a construção de novos ligantes policíclicos nitrogenados também via ativação oxidativa da ligação C-H mediada por paládio(II) (Figura 31). Deste modo, ajustes nas metodologias descritas poderiam levar à formação do produto desejado no nosso caso.

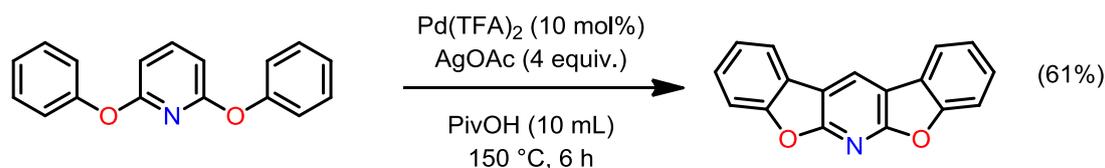


Figura 30. Formação de duas ligações intramoleculares via paládio(II) do 2,6-diariloxipiridina (KAIDA *et al.*, 2017).

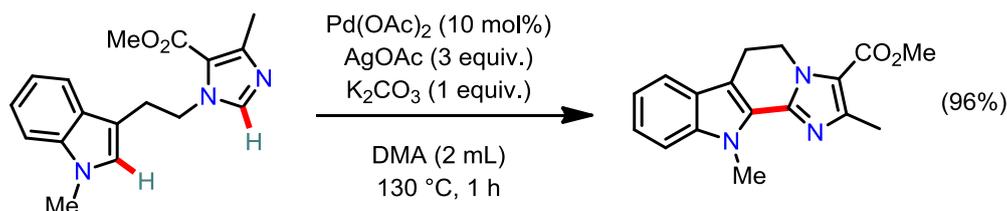


Figura 31. Formação de polieterociclos através de acoplamento oxidativo intramoleculares via paládio(II) (MANTENUTO *et al.*, 2017).

1.5 Outras reações de ativação C-H

Embora o paládio seja um metal bastante utilizado no contexto de formações de novas ligações C-C, sabe-se que outros metais também permitem a oxidação e ativação da ligação C-H. Podemos incluir nesta lista, por exemplo: cloreto de molibdênio(V) (MoCl_5), cloreto de alumínio(III), oxitri-fluoreto de vanádio(V), cloreto de titânio(IV), entre outros. Numa série de reações com diferentes metais, Grzybowski (GRZYBOWSKI *et al.*, 2013) mostrou como a natureza do metal e reagente são importantes na escolha para o processo de oxidação e formação dos produtos desejados. A Figura 32 mostra a oxidação do 3,3'-dimetoxi-*o*-terfenil com MoCl_5 para a formação do 2,7-dimetoxitriifenileno. Utilizando cloreto de ferro(III) (FeCl_3) e ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA), Wang (WANG *et al.*, 2008) também promove acoplamentos oxidativos intramoleculares com excelentes rendimentos conforme demonstrado pela Figura 33. Independente da geometria do isômero empregado, *E* ou *Z*, os mecanismos propostos acabam por levar à formação do mesmo produto não implicando assim em alterações significativas com relação ao tempo e ao rendimento das reações.

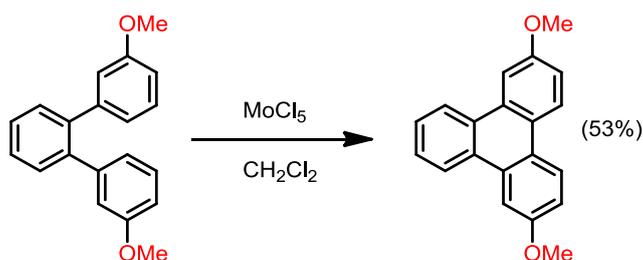


Figura 32. Formação de trifenileno utilizando MoCl_5 como oxidante para reação intramolecular (GRZYBOWSKI *et al.*, 2013).

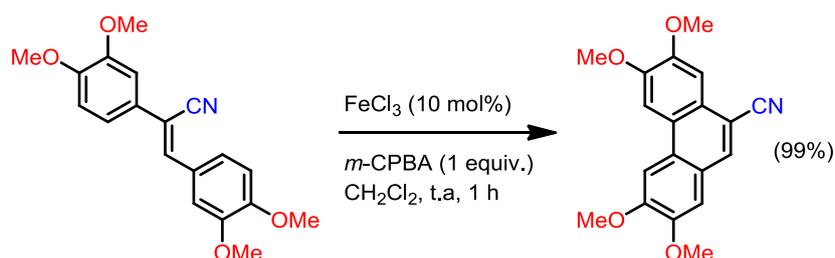


Figura 33. Exemplo de uma reação de oxidação intramolecular catalisada por FeCl_3 (WANG *et al.*, 2008).

Porém, o uso de metais pode ser um problema uma vez que o mesmo pode formar complexos estáveis ao invés de seguir com a reação desejada. Desta forma, o emprego de agentes oxidantes inorgânicos diretos, como no caso do ânion persulfato e o perborato, ou bem como compostos orgânicos oxidantes como o cloranil ou a 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) se faz necessário. Esta alternativa pode inclusive permitir uma grande variedade de solventes com polaridade alta, uso de ácidos ou bases que em outras reações não seriam possíveis. Assim sendo, uma proposta executada por Maddala (MADDALA, MALLICK & VENKATAKRISHNAN, 2017) pode ser vista na Figura 34, na qual é mostrada um exemplo de uma oxidação intermolecular da trifetilamina através do uso do oxidante cloranil em ácido metanossulfônico (MSA) e diclorometano (DCM).

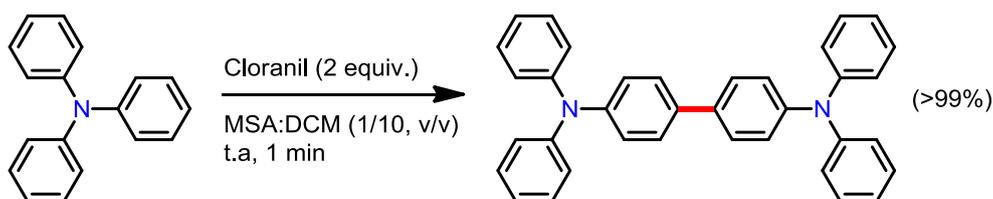


Figura 34. Oxidação intramolecular da trifenilamina (MADDALA, MALLICK & VENKATAKRISHNAN, 2017).

Algumas reações podem necessitar de agentes oxidantes mais fortes ou de mecanismos que atuam em outra vertente. O uso de peróxidos, como o ânion persulfato (S_2O_8)⁻², peróxido de hidrogênio ou *oxone*, todos com elevados potenciais de oxidação, permite o uso em sistemas aquosos. Esta abordagem tem sido empregada em reações intra- ou intermoleculares, permitindo assim acoplamentos cruzados. O ânion persulfato permite o homoacoplamento entre duas unidades do 2,4-dimetilfenol descrito por More (MORE & JEGANMOHAN, 2017a e 2017b) observado pela Figura 35. Um fator importante a ser considerado é com relação ao pH da solução em que se está operando. Variações do pH afetam diretamente o potencial redox do ânion persulfato e assim podem modificar o andamento da reação (LIANG, WANG & BRUELL, 2007).

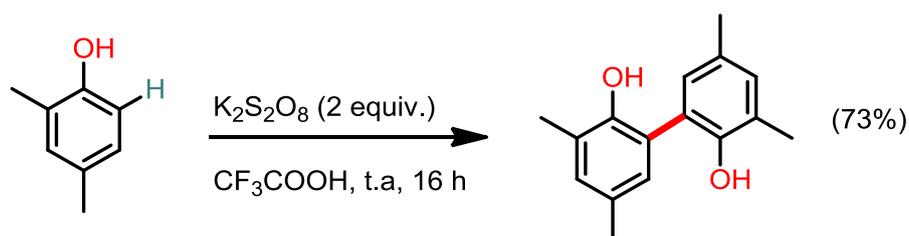


Figura 35. Homoacoplamento entre duas moléculas de 2,4-dimetilfenol utilizando $K_2S_2O_8$ como agente oxidante (MORE & JEGANMOHAN, 2017).

Contudo, ainda assim podemos ter reações onde o substrato em questão seja sensível às condições de oxidação, por conta da natureza do agente oxidante e/ou outros parâmetros reacionais. Para estes casos, uma nova classe de reações pode ser

empregada como no caso de reações que envolvam calor ou luz podem conduzir ao produto desejado.

1.6 Reações eletrocíclicas: térmicas e fotoquímicas

Embora não envolva a ativação da ligação C-H, as reações eletrocíclicas podem levar ao mesmo produto dependendo do sistema conjugado que se tem na estrutura. Em compostos aromáticos uma etapa de oxidação para a rearomatização do sistema se faz necessária, todavia o aspecto como este agente atua é diferente do abordado até agora.

Considerando que este tipo de reação envolve a sobreposição dos orbitais de fronteira, o modo como os mesmos se direcionam para formar a ligação química é muito importante. Tomando como base um sistema de seis elétrons π , que é o caso similar ao ligante TIMPZ e ao composto cetreno da Figura 36, podemos analisar como cada reação estará condicionada. Para uma reação térmica este sistema sofrerá um direcionamento disrotatório empregando seus orbitais no estado fundamental. Quando submetido a uma reação fotoquímica os seus orbitais sofrerão um direcionamento conrotatório empregando os orbitais no estado excitado. Como se observa na Figura 36, os diferentes direcionamentos levarão a geometrias de ciclização distintas. Esta figura mostra como ficam dispostos os hidrogênios após a formação da nova ligação química. Na condição térmica, disrotatória, os hidrogênios estariam em posição *syn* ao passo que na fotoquímica o direcionamento conrotatório levaria aos hidrogênios em posição *anti* (SOLOMEK *et al.*, 2018; RAVAT *et al.*, 2018). Isso tem implicação direta no modo como cada produto sofreria uma oxidação para a rearomatização do sistema. Hidrogênios na disposição *syn* podem ser removidos por proximidades com sistemas π como no caso de quinonas, por exemplo. Já em disposição *anti* o processo por transferência de um elétron (SET), como no caso de peróxidos ou iodo, podem fornecer os melhores resultados.

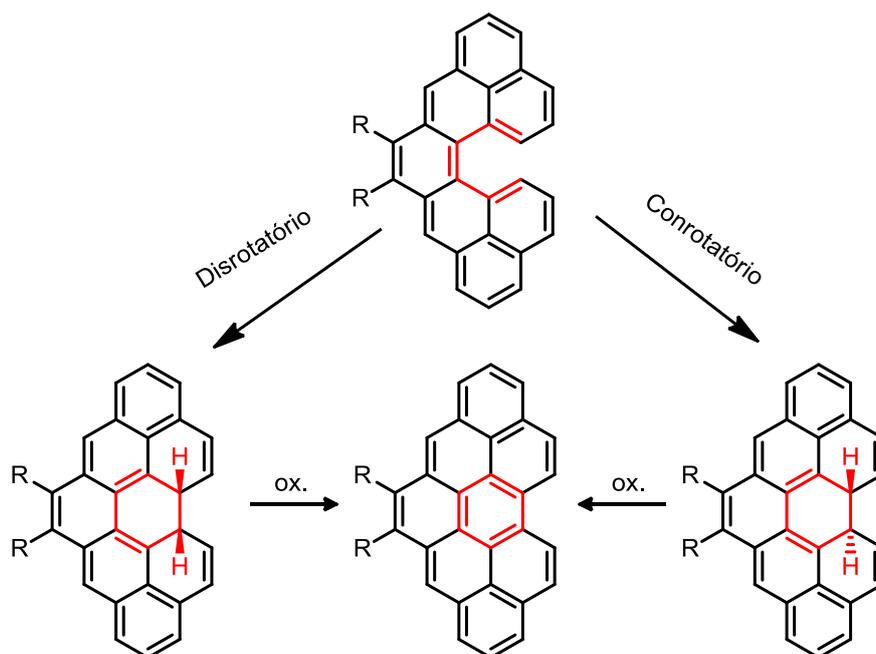


Figura 36. Reações electrocíclicas no cetreno e a oxidação para a rearomatização do sistema π (SOLOMEK *et al.*, 2018).

Para que se consolide a etapa final na rearomatização do sistema, um agente oxidante deve estar presente. O iodo é um agente oxidante brando muito utilizado nesta condição de reações electrocíclicas, principalmente para as reações fotoquímicas. No caso das sínteses descritas por ZHAO (ZHAO *et al.*, 2016) e DOU (DOU *et al.*, 2013) iodo molecular é usado na presença de radiação eletromagnética ($h\nu$) para uma ciclização envolvendo seis elétrons π . A Figura 37 abaixo mostra uma das etapas da síntese de um ligante em que descrita por ZHAO.

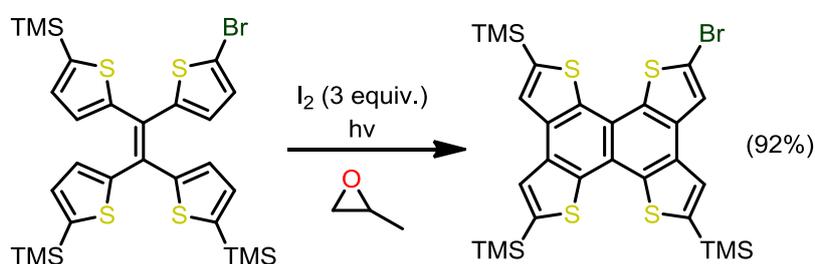


Figura 37. Reação fotoquímica intramolecular (ZHAO *et al.*, 2016).

Com base nas reações descritas para a etapa de ciclização, diferentes abordagens podem ser utilizadas na tentativa de se obter o produto desejado a partir do ligante TIMPZ. O uso de metais, oxidantes orgânicos ou inorgânicos ou reações

eletrocíclicas podem ser boas opções. Ajustes nas condições experimentais como solventes, pH e temperatura devem ser bem estruturados para que sejam compatíveis com as características do ligante em cada reação empregada. A Figura 38 ilustra genericamente as possibilidades de reações que poderiam ser aplicadas ao ligante TIMPZ formando um núcleo de fenazina.

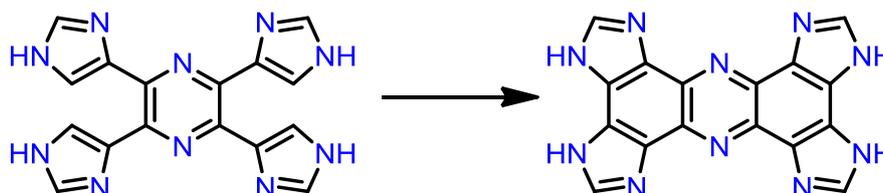


Figura 38. Reação genérica para o ligante TIMPHEN.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Apresentar as características do ligante TIMPZ que exibe propriedades como: ligações de hidrogênio, grande estabilidade, térmica e frente a determinados reagentes e baixa solubilidade. Evidenciar que o ligante TIMPZ possui grande afinidade por centros metálicos, especialmente por: metais do tipo d^6 , nos estados de oxidação +2 e +3 e propriedades de formar agregados moleculares por ligação de hidrogênio e/ou metais.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização do ligante TIMPZ;
- Síntese dos complexos metálicos Fe(II), Ru(II), Co(III) e Rh(III) com o ligante TIMPZ;
- Caracterização por espectrometria de massas, espectroscopias na região do ultravioleta-visível e infravermelho, ressonância magnética nuclear, ressonância paramagnética eletrônica, voltametria cíclica e condutimetria para os complexos;
- Estudos da formação do ligante baseado na fenazina, bem como sua prévia caracterização;
- Estudos da formação de agregados supramoleculares dos íons Fe(II) e Ru(II).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ligantes

3.1.1 Síntese 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida

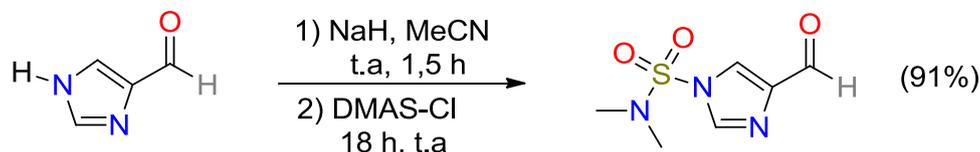


Figura 39. Síntese do 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida.

A química do imidazol traz um aspecto muito relevante no que diz respeito a sua capacidade em formar ligações de hidrogênio. Dada à forma como os imidazóis se encontram em determinadas estruturas orgânicas, estas ligações podem ser extremamente fortes. Essa capacidade está inclusive presente na condução de prótons para a composição de novos materiais condutores (HORI *et al.*, 2018). Considerando o fator da ligação de hidrogênio ser presente, dificultando a solubilidade e podendo comprometer reações futuras, a primeira etapa da síntese do ligante consistiu em utilizar um grupo de proteção, na posição 1, do 4(5)-imidazolcarboxialdeído.

O imidazol possui dois nitrogênios que apresentam características distintas. O nitrogênio da posição 1 possui características de nitrogênio pirrolidínico uma vez que seus pares de elétrons estão comprometidos com o anel para sua aromaticidade. Por sua vez, o nitrogênio na posição 3 apresenta características de nitrogênio piridínico, contendo seu par não ligante fora da ressonância do sistema aromático. O imidazol apresenta um equilíbrio tautomérico (Figura 40) que acaba modificando a numeração das posições dos grupos substituintes em função do tautômero empregado (EICHER & HAUPTMAN, 2003).

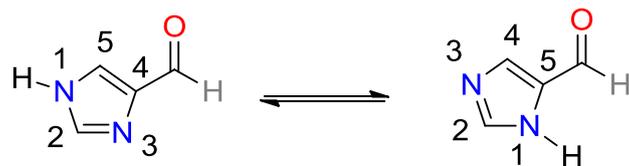


Figura 40. Equilíbrio tautomérico do 4(5)-imidazolcarboxialdeído.

Considerando o reagente de partida, o 4(5)-imidazolcarboxialdeído, ao adicionarmos um grupo de proteção volumoso, a obtenção de apenas um produto, nas posições 1,4 é favorecida e em alguns casos isola-se apenas este isômero (BERGE & ROBIETTE, 2013). Estes grupos protetores auxiliam no andamento de reações posteriores, no entanto alguns fatores devem ser levados em consideração. A reação para substituição do hidrogênio na posição 1 ocorre em meio básico. A etapa de desprotonação necessita de uma base forte uma vez que o pKa do hidrogênio na posição 1 é por volta de 14,5 (EICHER & HAUPTMAN, 2003). Portanto o grupo de proteção deve ser resistente a esta condição. Além disso, o mesmo deve ser resistente às condições em que será submetido nas próximas etapas, que no nosso caso seriam resistência térmica e a solventes próticos. Considerando que o imidazol é um anel rico em elétrons, a adição de um grupo de proteção que removesse parte dessa densidade de carga sobre anel seria interessante, pois o mesmo deixaria a carbonila mais eletrofílica facilitando assim a condensação na etapa seguinte.

Entre alguns grupos de proteção testados como tosila, benzila, *N,N*-dimetilsulfamoíla (DMAS), *terc*-butiloxicarbonil (BOC), o grupo de proteção que apresentou melhores resultados na síntese foi o DMAS. Algumas alterações foram feitas para melhoria do procedimento descrito por Galley (GALLEY *et al.*, 2012). O sistema foi mantido em atmosfera inerte para que qualquer tipo de oxidação não ocorra e condições anidras para que a água não comprometesse na etapa de síntese, uma vez que poderia ser desprotonada pelo hidreto de sódio bem como hidrolisar o DMAS-Cl. A acetonitrila mostrou ser um solvente adequado para a reação, pois não interfere nas etapas de síntese e possui ponto de ebulição baixo facilitando sua remoção. A base utilizada, o hidreto de sódio, é forte o suficiente para desprotonar o imidazol na primeira etapa e a mesma não compromete num eventual ataque ao

carbonila do aldeído. Nas etapas de purificação por extrações líquido-líquido são suficientes para obtenção do produto com pureza adequada para o prosseguimento da síntese. O produto foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono.

O ponto de fusão do 4(5)-imidazolcarboxialdeído está na faixa de 173 – 176°C enquanto que o produto apresenta valores na faixa de 103 – 106°C. Neste aspecto é possível notar como a interação de hidrogênio presente apenas no reagente é determinante para que o mesmo seja cerca de 70°C superior ao produto formado. A mesma interação de hidrogênio é possível de visualizar quando visto no espectro vibracional na região do infravermelho.

Comparando os dois espectros (Figura 41) nota-se que na faixa entre 2700 e 2600 cm^{-1} existem sinais característicos de ligação de hidrogênio (ν (N-H)) em que não é evidenciado no produto quando protegido. Novos sinais foram identificados no produto, sendo os mais representativos o estiramento S=O em 1386 e 1170 cm^{-1} e o (N-S) em 721 cm^{-1} . Sinais como estiramento da ligação C-H, C=C, C=N e C=O sofreram poucas modificações mantendo-se presente em ambos os espectros (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009).

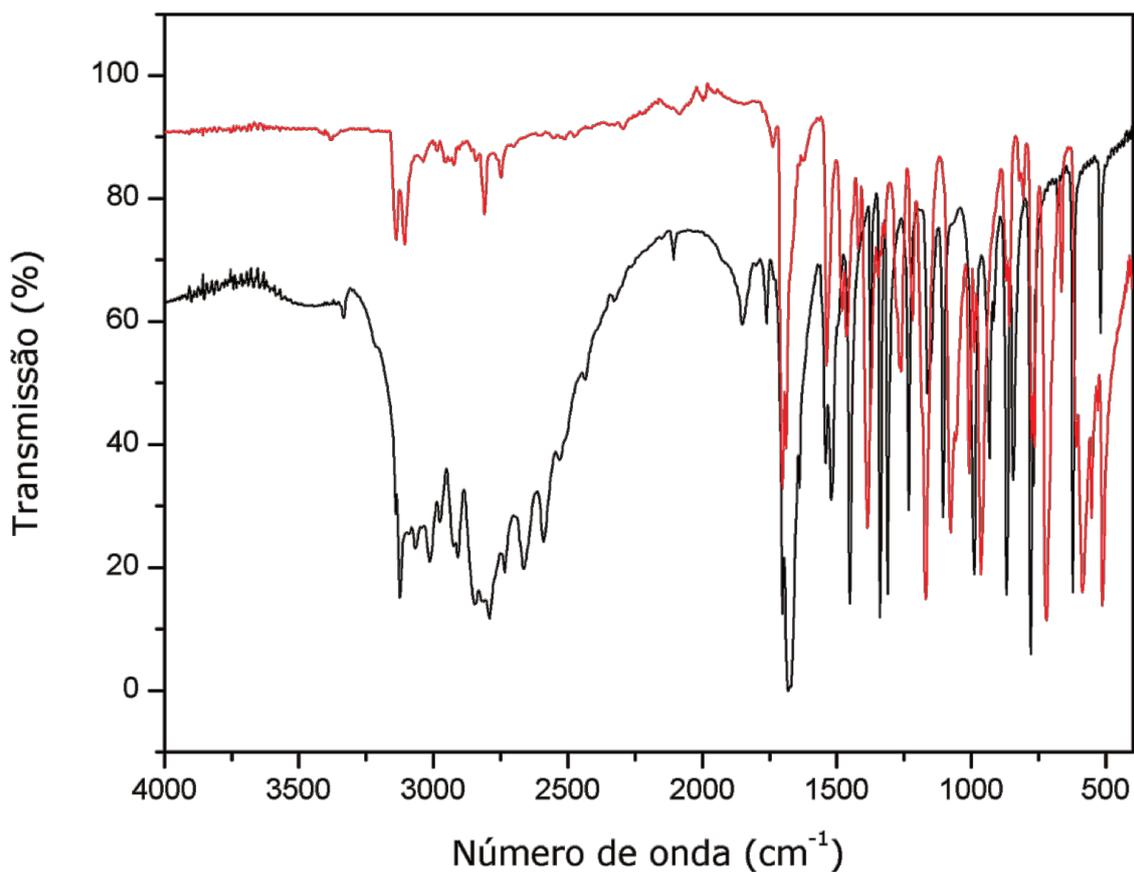
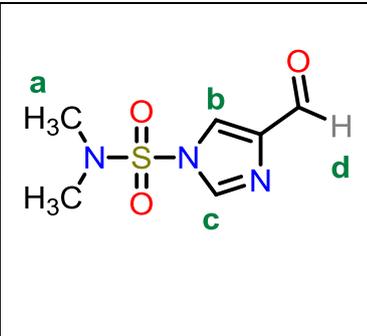


Figura 41. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-imidazolcarboxialdeído (preto) e 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida (vermelho) em pastilha de KBr.

Quando analisado o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio verifica-se que quatro sinais são identificados. Desta forma é possível perceber que apenas um dos produtos foi formado devido à quantidade de sinais obtidos. A Tabela 1 mostra a relação dos sinais para o produto formado.

Tabela 1. Atribuição aos hidrogênios para o 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração
a	2,94	Singleto	6
b	7,89	Dubleto	1
c	7,96	Dubleto	1
d	9,91	Singleto	1



O sinal menos blindado (hidrogênio **d**) em $\delta = 9,94$ ppm é um singleto, de integração de 1 hidrogênio, atribuído ao hidrogênio do grupo aldeído. Os sinais em 7,96 e 7,89 ppm, de integração de um hidrogênio para cada, correspondem aos dois hidrogênios pertencentes aos hidrogênios **c** e **b**, respectivamente. Estes sinais apresentam-se como dubleto acoplado entre si ($^4J = 1,2$ Hz). O sinal mais blindado (hidrogênio **a**, com integração de seis hidrogênios, é referente às metilas do grupo de proteção em 2,94 ppm. A Figura 42 mostra o espectro contendo os sinais e a posição de cada hidrogênio (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009).

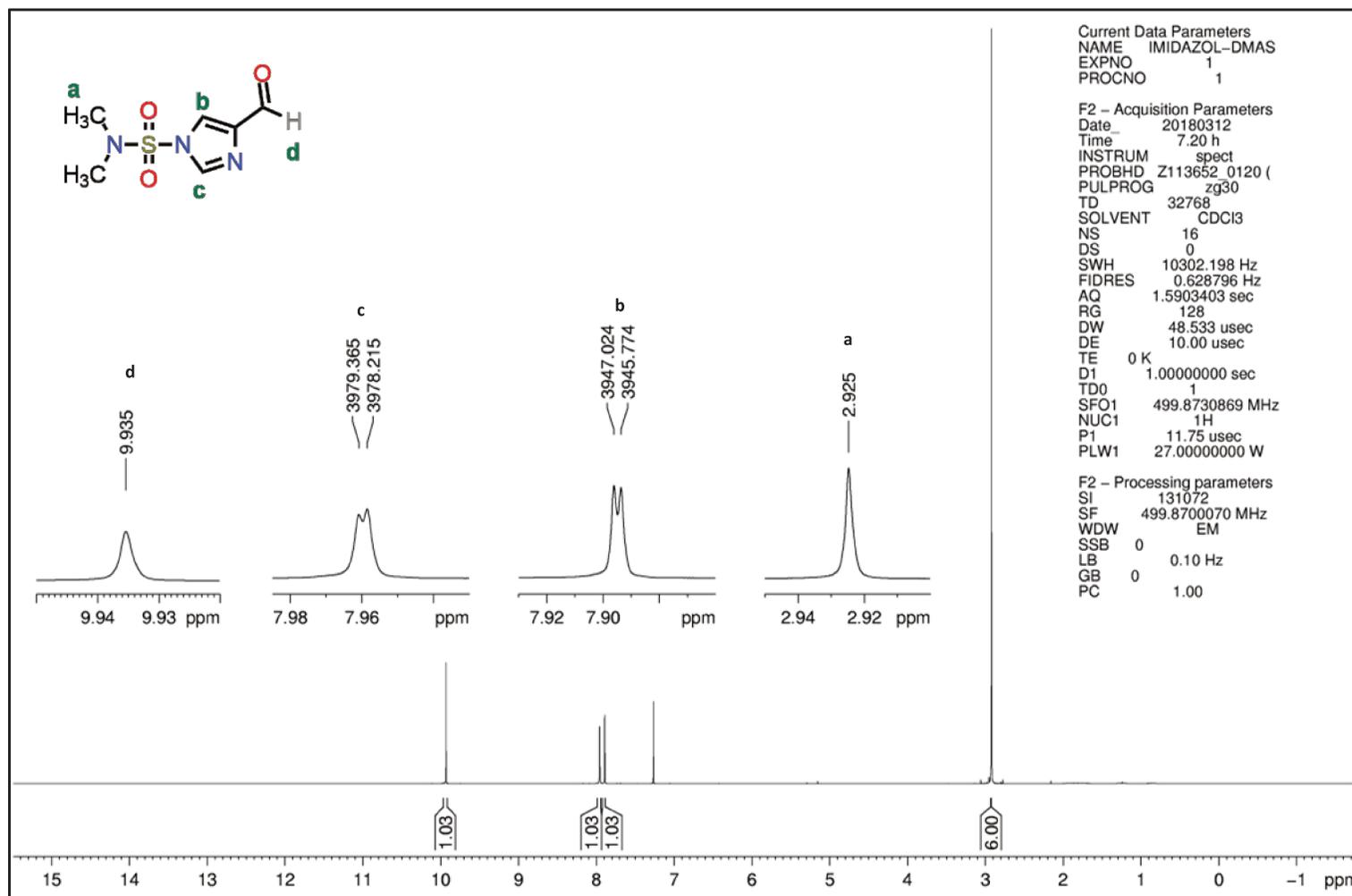
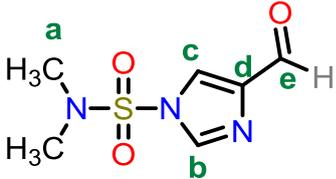


Figura 42. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (500 MHz, CDCl₃) do 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida.

A Tabela 2 mostra os sinais para o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono o qual se verifica que cinco sinais são identificados.

Tabela 2. Atribuição aos carbonos para o 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)
a	38,2
b	121,8
c	137,4
d	142,3
e	185,8



O sinal com maior deslocamento, em 185,8 ppm, pertence ao carbono da carbonila (carbono **e**). Os sinais dos carbonos do anel são observados em 142,3; 137,4 e 121,8 ppm e correspondem aos carbonos **d**, **c** e **b** respectivamente. O sinal menos deslocado pertence aos carbonos das duas metilas do grupo de proteção em 38,2 ppm (carbono **a**). A Figura 43 mostra o espectro contendo os sinais e a posição de cada carbono (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009).

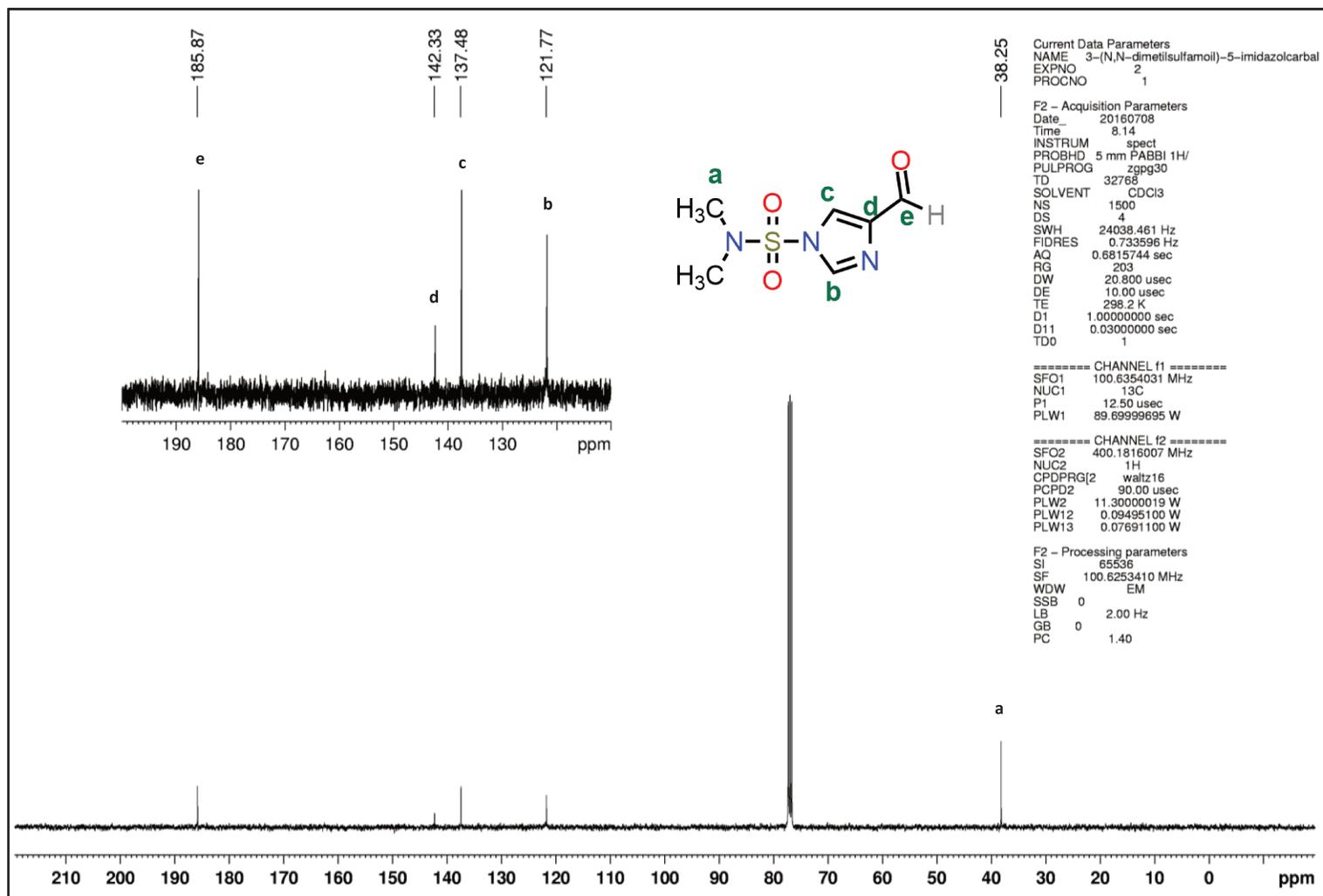


Figura 43. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, CDCl_3) do 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida.

3.1.2 Síntese 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida)

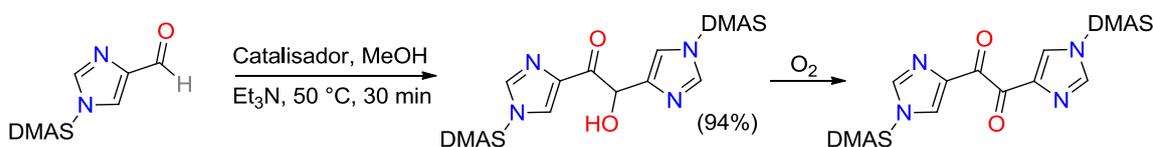


Figura 44. Síntese 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

Após proteção do imidazol a etapa seguinte foi uma condensação benzoínica gerando inicialmente uma aciloína (α -hidroxicetona). Nesta etapa, a condensação consiste em reagir dois aldeídos formando uma nova ligação carbono-carbono. Neste tipo de reação existe a necessidade de um precursor que pode ser o íon cianeto ou sais de tiazólio, imidazólio e oxazólio (ZHU *et al.*, 2018; GARAPATI & GRAVEL, 2018; PAUL *et al.*, 2018). O mecanismo proposto por Menon (MENON *et al.*, 2016), na Figura 45, mostra as etapas necessárias para a formação do produto desejado. Utilizando sais de tiazólio como precursores a primeira etapa consiste na desprotonação do carbono na posição 2 gerando um carbânion que através de uma ressonância apresenta-se na forma de um carbeno. Este carbeno então ataca a carbonila do aldeído gerando um aduto que ao perder o hidrogênio gera um carbânion, agora no carbono da carbonila. Esta inversão de polaridade da carbonila é chamada de *umpolug* (VILLAMIZAR-MOGOTOCORO & URBINA-GONZÁLEZ, 2018) que por ressonância pode gerar um intermediário estável chamado intermediário de Breslow (DIROCCO *et al.*, 2012; REHBEIN, RUSER & PHAN, 2015). Por sua vez esta espécie pode atacar um novo aldeído e posteriormente ocorre a perda de próton e a eliminação do catalisador para iniciar um novo ciclo.

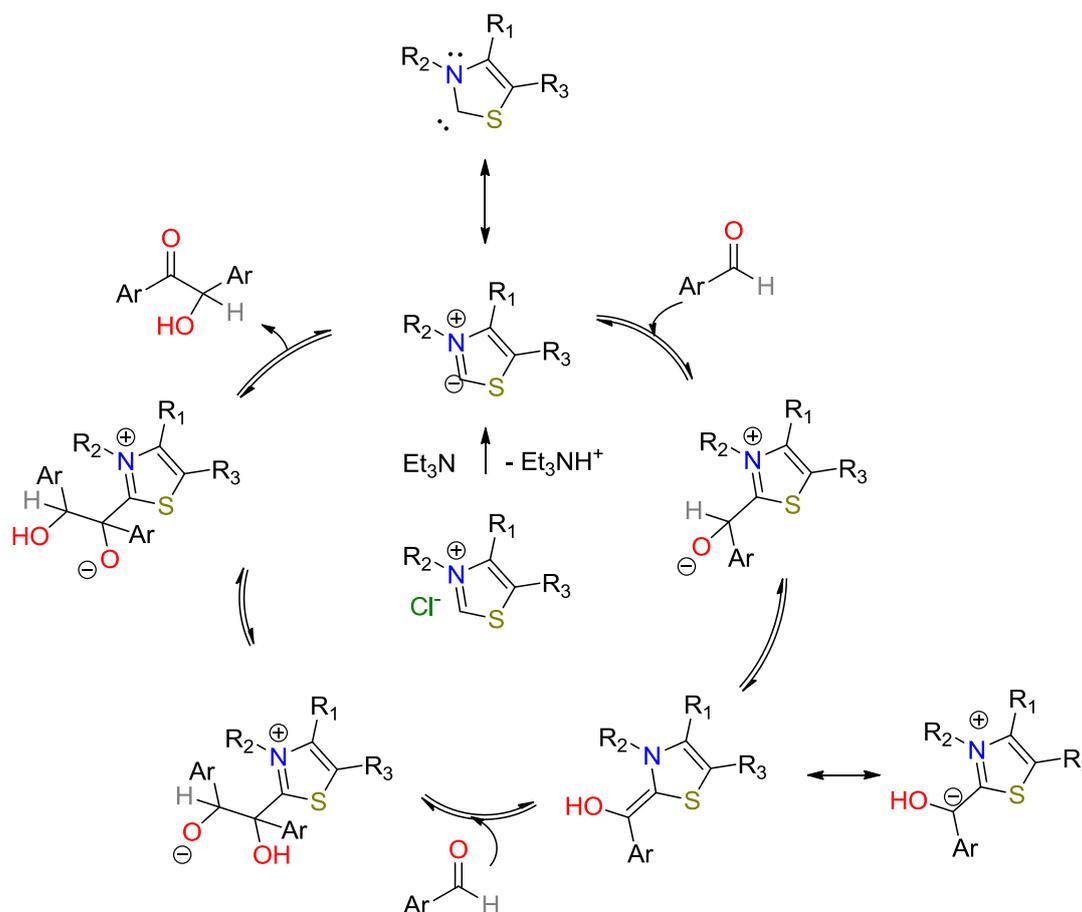


Figura 45. Mecanismo proposto para o ciclo catalítico na condensação benzoínica (MENON *et al.*, 2016).

A síntese do produto foi efetivada utilizando metanol como solvente prático, que permite trocas de prótons no meio reacional, trietilamina como base e o catalisador 3-benzil-5-(2-hidroxi)etil-4-metiltiazólio. O uso de atmosfera inerte mostrou ser um grande fator para a reação, pois o produto inicialmente obtido está na forma de aciloína é insolúvel no meio reacional e de fácil coleta por precipitação. O mesmo produto obtido, um sólido branco, deixado exposto à atmosfera e/ou solubilizado em outros solventes em frasco aberto acaba por se oxidar gerando uma 1,2-dicetona. Quando na forma sólida, a 1,2-dicetona apresenta coloração amarelada e ambos sólidos quando solubilizados apresentam-se na forma de uma solução amarelada. Dados recentes da literatura mostram reações similares com o mesmo catalisador e base (ALBANESE & GAGGERO, 2018) ou utilizado outros catalisadores em meio aquoso (YAN *et al.*, 2018). Para todos os casos, inclusive o aqui reportado, apresentam bons rendimentos mostrando a eficiência da reação.

O ponto de fusão obtido para o produto de condensação seja aciloína ou 1,2-dicetona, apresentou decomposição do material quando a temperatura foi superior a 185°C. Por espectroscopia vibracional na região do infravermelho o composto apresentou um conjunto de sinais similares ao reagente utilizado, porém com algumas pequenas variações. O sinal em 2808 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-H do aldeído torna-se ausente (Figura 46) e a maior modificação foi comparada ao estiramento da carbonila (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). Mesmo quando a aciloína foi obtida em sua forma pura este sinal mostrou-se ausente o que poderia ser justificado pela presença de um equilíbrio entre as formas aciloína e enodiol (Figura 47).

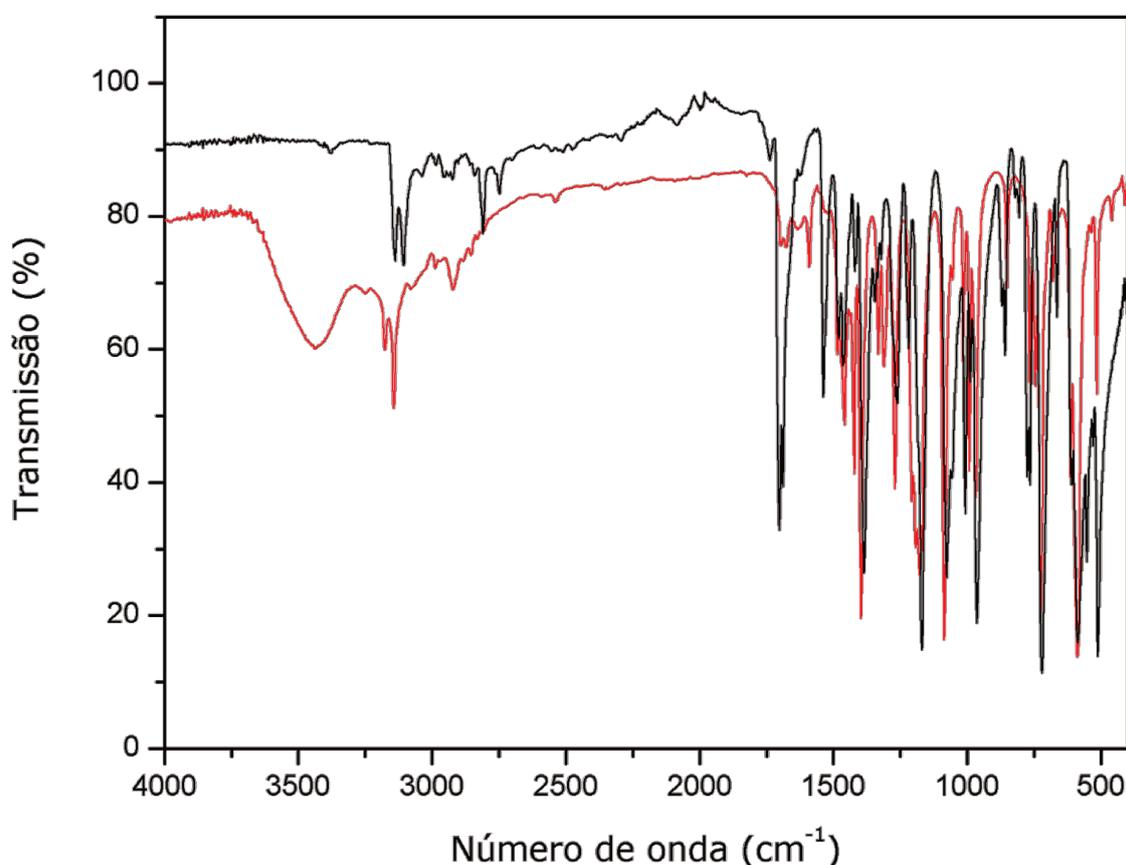


Figura 46. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida (preto) e 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

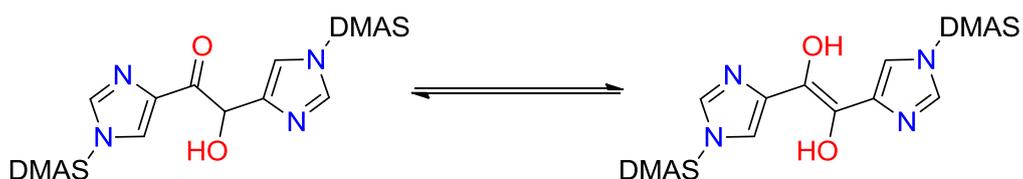


Figura 47. Equilíbrio tautomérico entre as espécies, 4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (esquerda) e (*E*)-4,4'-(1,2-diidroxi-eteno-1,2-diil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

O produto obtido deixado ao meio ambiente é oxidado lentamente, o que levaria à formação da 1,2-dicetona. Já no espectro vibracional na região do infravermelho da espécie oxidada percebe-se o forte sinal presente da carbonila. Quando comparado com o formilimidazol (Figura 48) existe uma variação entre os sinais das carbonilas. Foi observado um estiramento em 1675 cm^{-1} para a 1,2-dicetona enquanto que no aldeído em 1703 cm^{-1} (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). Os demais sinais permanecem semelhantes com pequenas variações no número de onda.

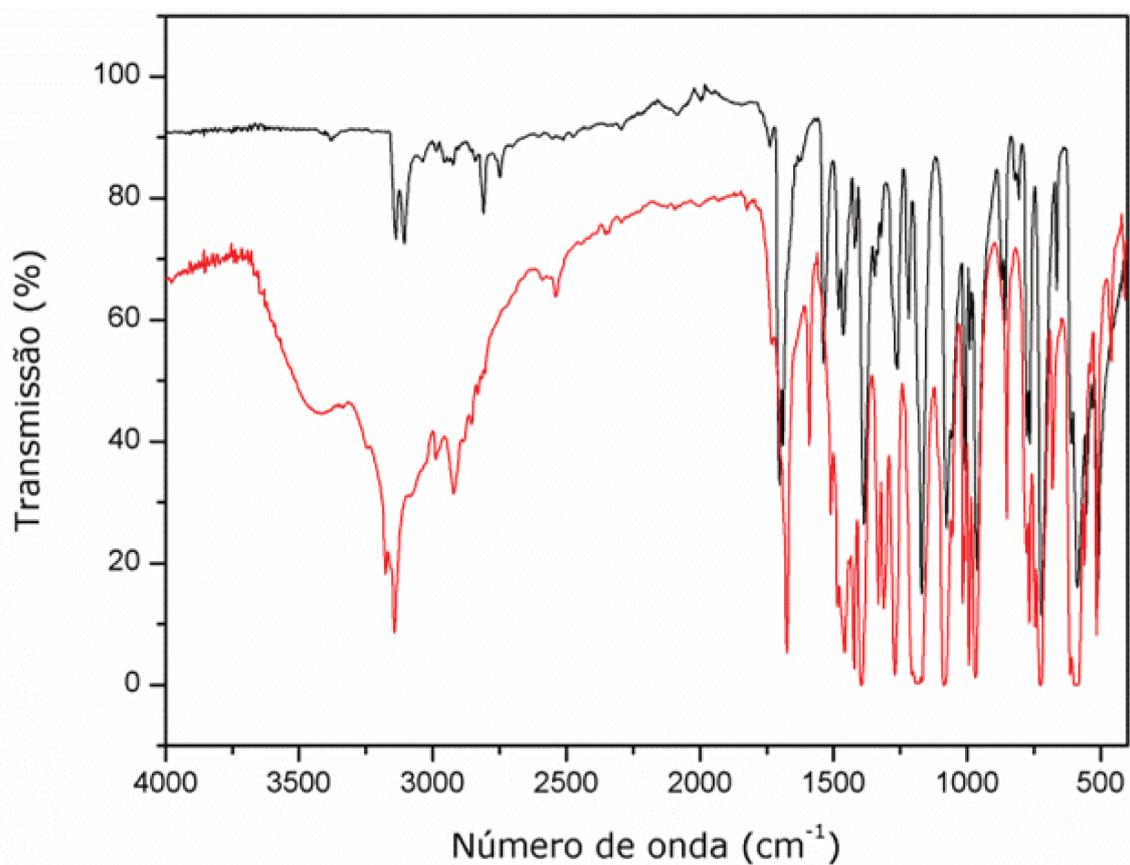


Figura 48. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida (preto) e 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

Quando comparado os produtos na forma obtida e na forma oxidada (Figura 49) percebemos que a grande diferença entre os espectros é devido à intensa presença do sinal da carbonila na espécie oxidada, indicando que a oxidação ocorre após manter-se exposto ao ambiente. Revela também a importância da síntese em ambiente inerte para que a oxidação não ocorra no meio reacional e dificulte o processo de separação, bem como rendimento.

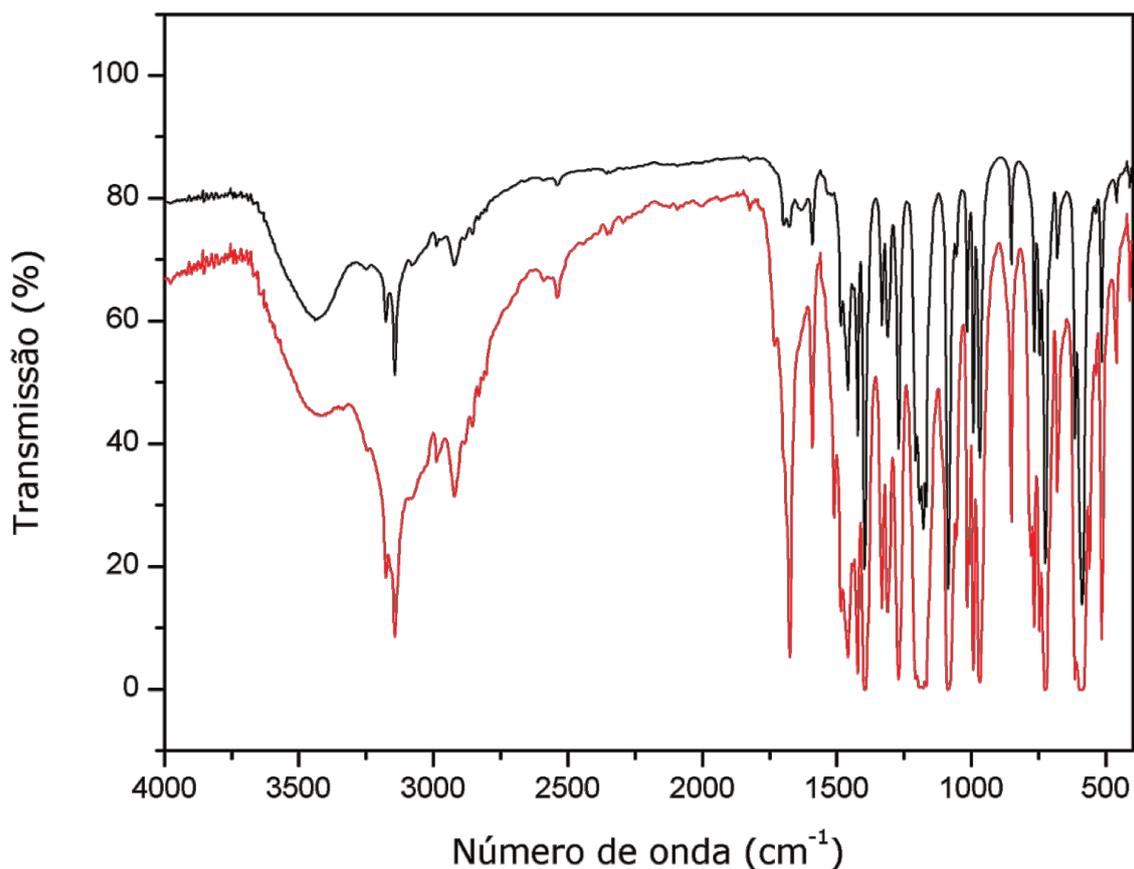


Figura 49. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (preto) e 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

A aciloína se solubiliza lentamente em acetona, clorofórmio ou dimetilsulfóxido (DMSO) formando uma solução amarelada, na qual se observa apenas a espécie oxidada como mostrada nos espectros de RMN e IV. A Tabela 3 mostra os sinais atribuídos para o espectro de RMN ¹H .

Tabela 3. Atribuição aos hidrogênios para o 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	
a	2,95	Singleto	12	
b	8,00	Dubleto	2	
c	8,35	Dubleto	2	

Com base nos sinais foi possível a verificação de uma estrutura simétrica, condizente com a 1,2-dicetona, contendo apenas três sinais. Os dois sinais menos blindados são de multiplicidade dubleto e com integração de dois hidrogênios cada (hidrogênios **c** e **b**), pertencentes aos imidazol. Estes hidrogênios possuem constante de acoplamento ($^4J = 1,1$ Hz) em 8,35 e 8,00 ppm respectivamente. Já o sinal mais blindado (hidrogênio **a**) em 2,95 ppm com integração de doze hidrogênios é referente aos quatro grupos metilas do grupo de proteção. Não foi observado o sinal do aldeído assim como não foi possível à verificação de sinais referentes aos grupos OH, tanto na forma da aciloína quanto na forma do enodiol (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). Portanto, pelo espectro de RMN 1H , houve indícios que a forma oxidada é formada (Figura 50).

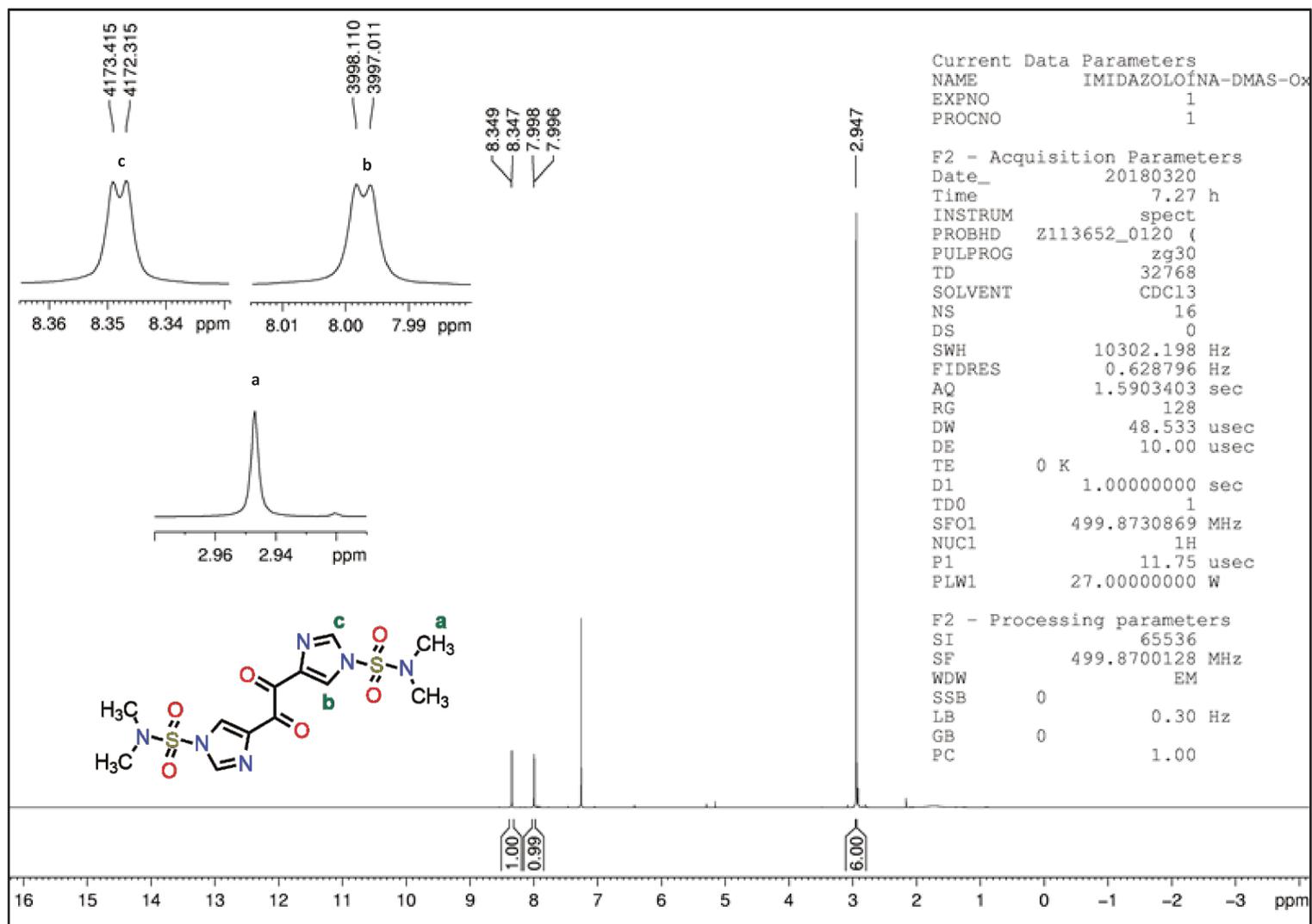
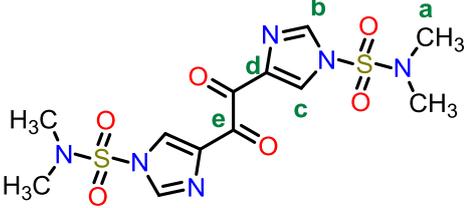


Figura 50. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (500 MHz, CDCl_3), do 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

A Tabela 4 mostra os valores referentes aos carbonos para o 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

Tabela 4. Atribuição aos carbonos para o 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)
a	38,3
b	126,9
c	137,5
d	137,9
e	183,0



Ao atribuímos o espectro de RMN ¹³C verifica-se que cinco sinais são identificados. O sinal com maior deslocamento, em 183,0 ppm, pertence ao carbono da carbonila (carbono **e**). Os sinais dos carbonos do anel são observados em 137,9; 137,5 e 126,9 ppm (carbonos nas posições C4, C5 e C2 respectivamente) e correspondem aos carbonos **d**, **c** e **b** respectivamente. O sinal menos deslocado pertence aos carbonos das duas metilas do grupo de proteção em 38,3 ppm (carbono **a**) (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). A Figura 51 mostra o espectro contendo os sinais e a posição de cada carbono. Pelo espectro de carbono é possível atribuir que apenas a forma 1,2-dicetona foi obtida na análise uma vez que o número de sinais é compatível para uma estrutura simétrica e que não há sinais de carbono do tipo enol (PAUL *et al.*, 2018). Apenas um sinal de carbono na forma de carbonila foi identificado em função da simetria da molécula.

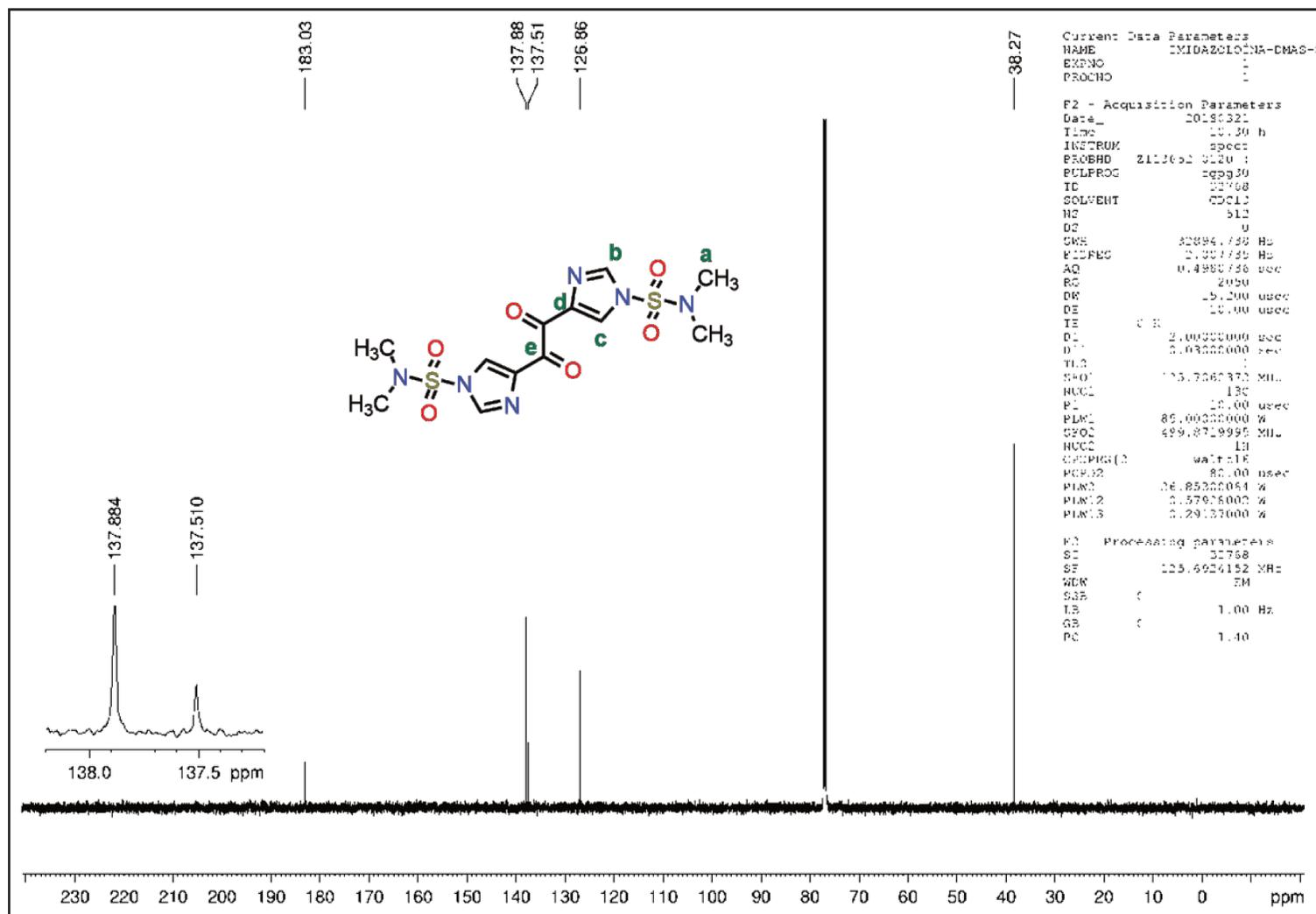


Figura 51. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, CDCl_3), do 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

3.1.3 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (TIMPZ-DMAS)

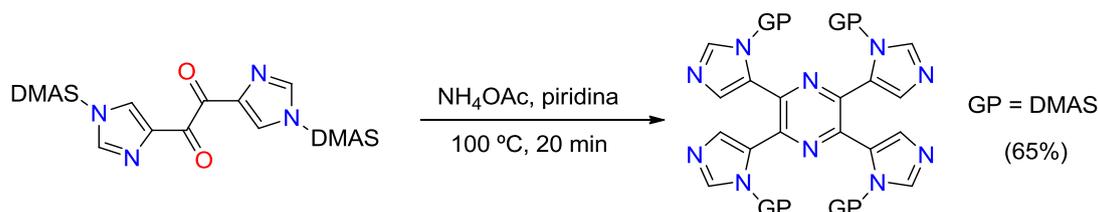


Figura 52. Síntese da 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (TIMPZ-DMAS).

A obtenção de estruturas contendo pirazina como anel central ou parte de uma estrutura orgânica tem sido reportada em muitos estudos. Em todos eles, uma fonte de nitrogênio se faz necessária e em geral as mais comuns são obtidas usando compostos nitrogenados nas posições 1,2 e um composto na forma de 1,2-dicetona. Novas metodologias têm sido aplicadas levando fatores importantes como uso de catalisadores, solventes e se possível uma química verde aplicável. Usando conceitos de química verde, Indalkar (INDALKAR, KAHTRI & CHATURBHUIJ, 2017) utiliza boratos como catalisadores na reação entre derivados de 1,2-diaminobenzeno e derivados de aciloínas e/ou 1,2-dicetonas enquanto que Agarwal (AGARWAL *et al.*, 2018) utiliza de surfactantes como lauril sulfato de amônio em meio aquoso como catalisador para a formação de pirazinas. Por sua vez, Daragahi (DARAGAH, MOHEBAT & MOSSLEMIN, 2018) desenvolveu uma metodologia em que um composto na forma de 1,2-dicetona, ou α -halocetona, reage com 1,2-diaminobenzeno na presença de um catalisador de silício na ausência de solvente (Figura 53). A proposta por Abadi (ABADI & ABDOLLAHI-ALIBEIK, 2018) é bastante similar a esta já que troca o catalisador de silício por um catalisador contendo ferro.

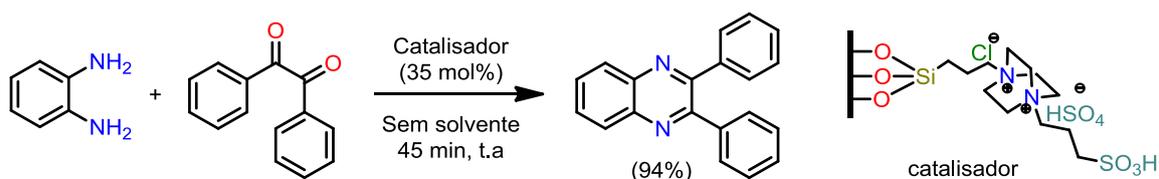


Figura 53. Exemplo de síntese de pirazina entre 1,2-dicetona e 1,2-diaminobenzeno sem a presença de solvente usando um catalisador de silício (DARAGAH, MOHEBAT & MOSSLEMIN, 2018).

Muitas outras metodologias abordam o uso de catalisadores contendo metais para a formação de pirazinas. Seguindo características de reagentes análogos, Das (DAS, MONDAL & SRIMANI, 2018) prepara pirazinas utilizando catalisadores contendo grupo carbonilas metálicas de manganês. Através de outra abordagem, Daw (DAW, BEN-DAVID & MILSTEN, 2018) prepara pirazinas utilizando diferentes reagentes em que uma de suas sínteses utiliza-se de 1,2-diois e amônia na presença de um catalisador de rutênio (Figura 54). Uma metodologia completamente diferente é descrita por Senadi (SENADI *et al.*, 2018) em que o núcleo central da pirazina é formado com uma dupla inserção de isocianato seguido por um acoplamento cruzado usando paládio como catalisador.

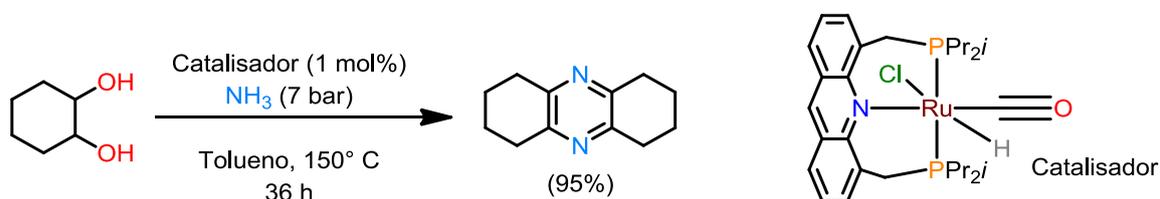


Figura 54. Síntese de pirazina empregando um 1,2-diol e amônia na presença de um catalisador de rutênio (DAW, BEN-DAVID & MILSTEN, 2018).

Um ligante muito similar a TIMPZ é o ligante, descrito por Witkowski (WITKOWSKI *et al.*, 2018), o 2,3,5,6-Tetra(1*H*-tetrazo-5-il)pirazina (H₄TTP). Neste caso, o ácido trifluoroacético foi usado como solvente/catalisador na etapa de formação do anel pirazínico do intermediário sintético mostrado na Figura 55.

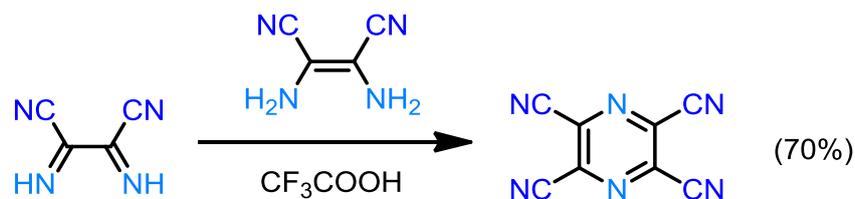


Figura 55. Síntese de pirazina derivada da diaminosucciononitrila e da diaminomaleonitrila em ácido trifluoroacético (WITKOWSKI *et al.*, 2018).

Sínteses contendo ácido acético ou na presença de um sal de amônio ácido, como cloreto de amônio, mostram-se como boas estratégias para preparar a pirazina como núcleo central (DARABI *et al.*, 2008; ISLAMI & HASSANI, 2008). Uma abordagem um pouco mais antiga, a metodologia que melhor se enquadrou foi a descrita por Rizzi em 1988 (RIZZI, 1988) no qual utiliza sais de amônio diretamente sobre a aciloína (Figura 56). A utilização de acetato de amônio em piridina mostrou ser a mais eficiente para o nosso caso, uma vez que o meio não se encontra ácido nem em uma temperatura elevada que pudesse comprometer a estabilidade dos grupos de proteção.

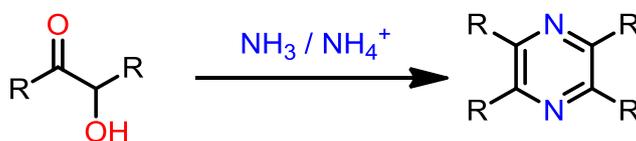


Figura 56. Representação genérica para a formação de pirazóis a partir de aciloínas usando sais de amônio (RIZZI, 1988).

Inicialmente, o acetato de amônio apresenta um equilíbrio entre as espécies amônia e ácido acético que permite a amônia atacar uma carbonila do reagente. A formação de um intermediário tetraédrico, seguida pela perda de próton, a eliminação de água e um posterior equilíbrio tautomérico leva à formação da espécie 2-amino-1,2-diariletanona. Uma reação entre estas duas espécies leva à formação de um anel de seis membros contendo dois nitrogênios em posições 1,4 que, após sofrer perda de água e sofrer alguns equilíbrios, é levado à formação do produto após a oxidação da didropirazina intermediária. O mecanismo proposto está descrito na Figura 57.

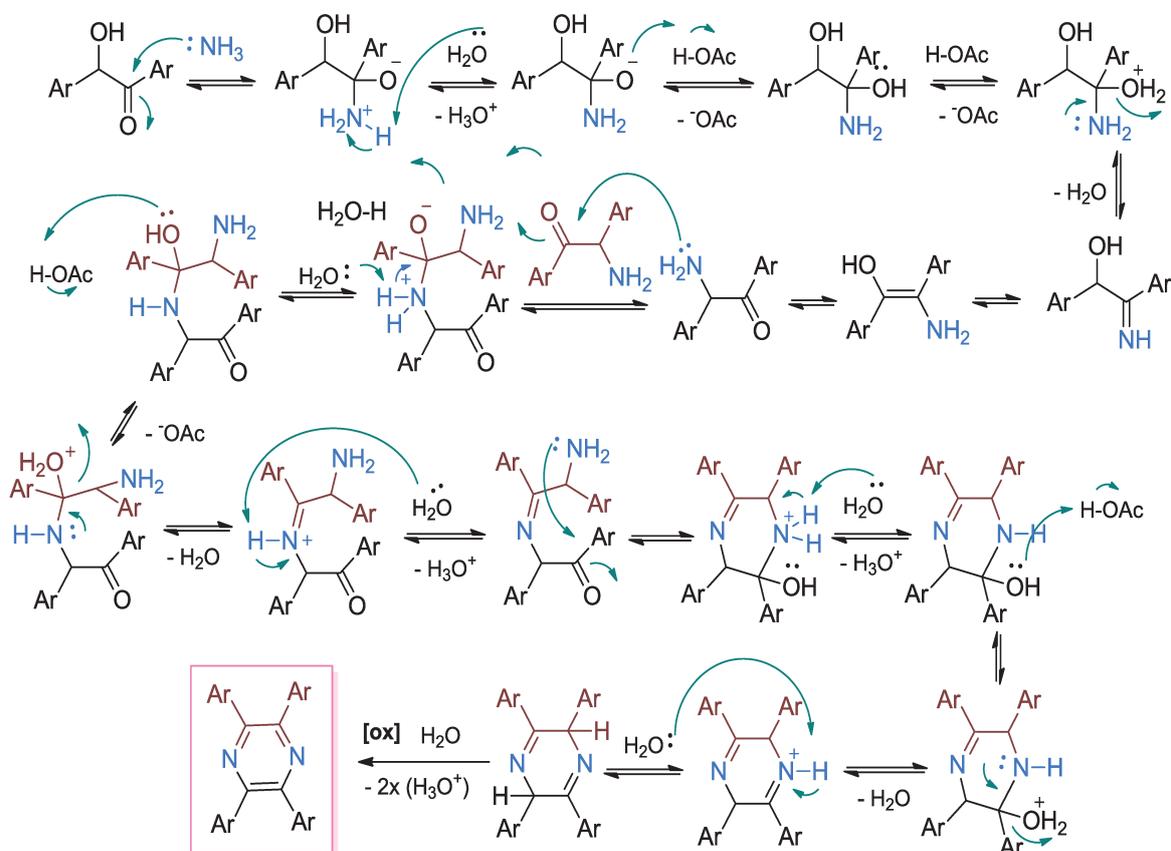


Figura 57. Mecanismo proposto para a formação do anel central de pirazina.

Nesta reação o número de equivalentes de acetato de amônio é importante, pois como há uma série de equilíbrios no meio reacional, a presença de amônia em grande quantidade acelera a formação do produto. Desta forma, utilizou-se pelo menos dez equivalentes em relação à aciloína. Outro fator importante é a agitação do sistema. Quanto mais rápido o sistema era agitado melhor rendimento era observado e mais rapidamente a reação ocorria. Isso se deve ao fato da etapa de oxidação para a formação da pirazina ser conduzida pelo oxigênio atmosférico. Velocidades maiores aumentavam a incorporação do gás na reação e mais rápido levava à formação do produto. O rendimento mais baixo, comparado com as outras etapas, pode estar relacionado com um pouco da decomposição dos grupos de proteção que tornavam a reação escura com o passar do tempo.

O ponto de fusão foi obtido numa faixa entre 205 – 211°C. O espectro vibracional na região do infravermelho mostrou pequenas variações nos sinais dos estiramentos C-H, C=C, C=N, S=O e N-S que pouco sofreram modificações mantendo-se presente em ambos os espectros. A grande mudança foi a ausência do estiramento da ligação C=O na região próxima de 1700 cm^{-1} , o que indicou a ausência da carbonila para a formação do núcleo de pirazina conforme observado na Figura 58 (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009).

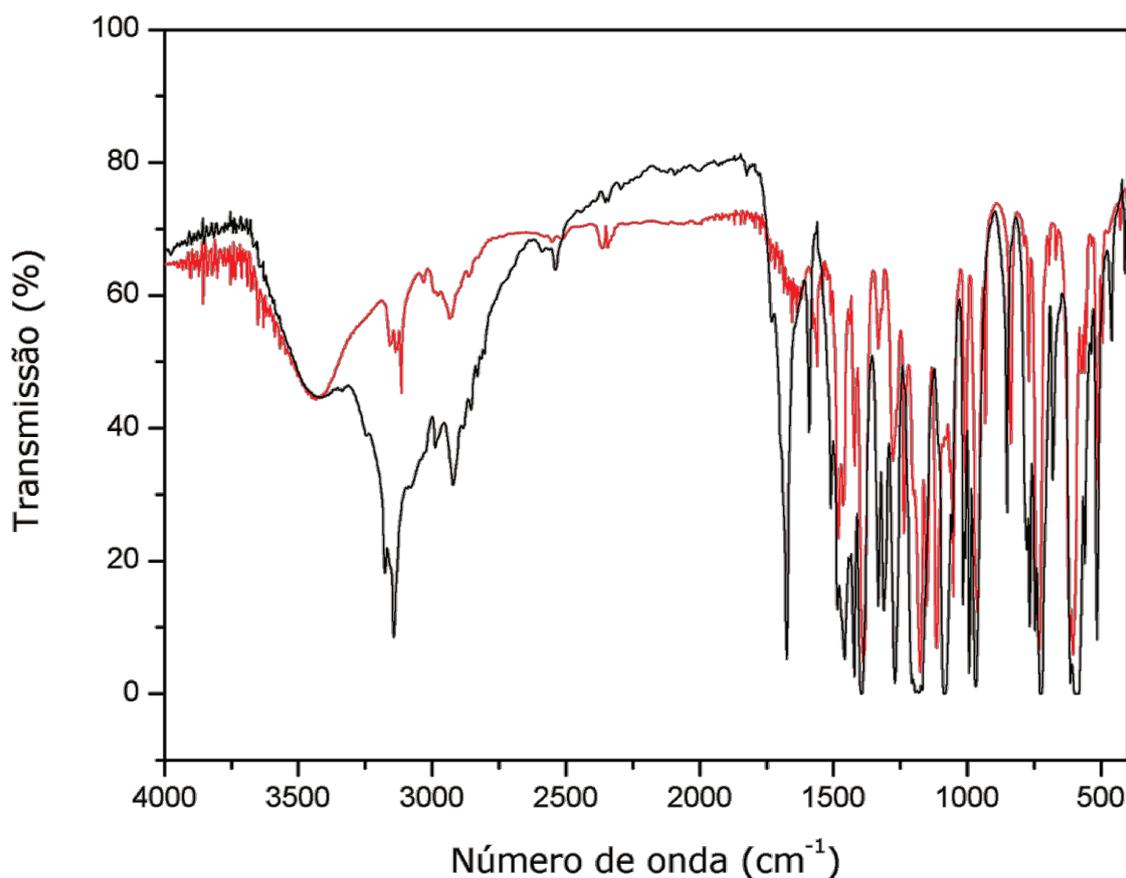
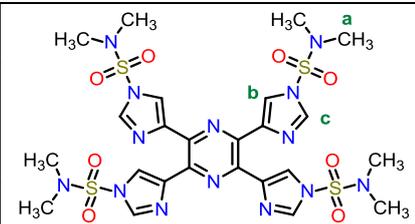


Figura 58. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (preto) e 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetraíl)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

A Tabela 5 abaixo mostra os sinais de hidrogênios atribuídos por RMN ^1H para o 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetraíl)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

Tabela 5. Atribuição aos hidrogênios para o 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração
a	2,92	Singleto	24
b	7,72	Dubleto	4
c	7,92	Dubleto	4



Por RMN ¹H foram atribuídos três sinais de hidrogênio. O sinal menos blindado (hidrogênio **c**) foi obtido em 7,92 ppm, como um dubleto com integração de quatro hidrogênios (⁴J = 1,1 Hz). O outro hidrogênio pertencente à região aromática (hidrogênio **b**) foi obtido em 7,72 ppm, como um dubleto com integração de quatro hidrogênios (⁴J = 1,1 Hz). Por sua vez, o hidrogênio mais blindado (hidrogênio **a**) foi obtido em 2,92 ppm, como um simpleto com integração para de quatro hidrogênios referente aos oito grupos metila do grupo de proteção (Figura 59) (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). Comparando com a 1,2-dicetona, houve aumento nos valores da integração e pequenas variações nos deslocamentos químicos. Manteve uma simetria o que pode ser visto na equivalência dos átomos de hidrogênio.

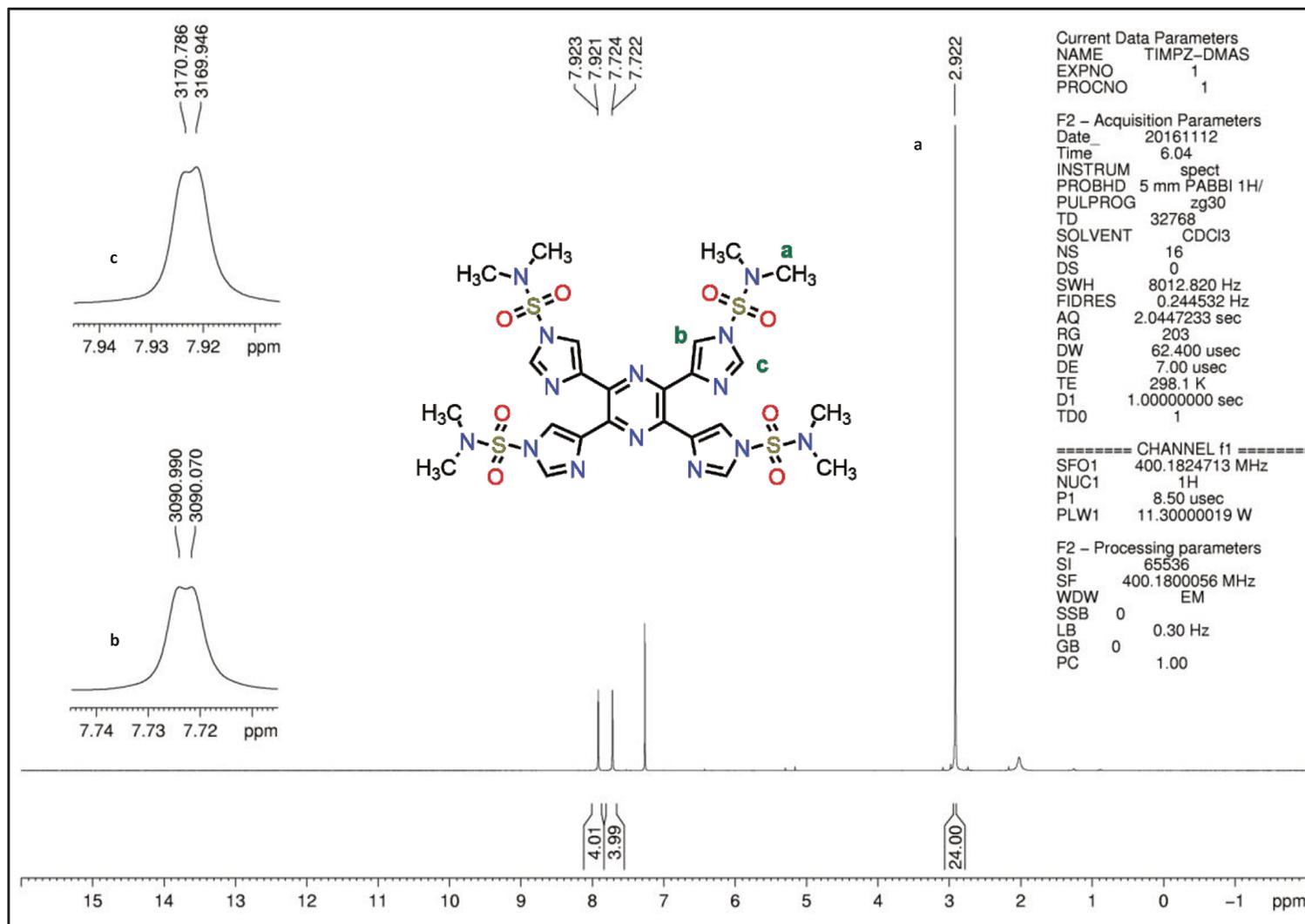


Figura 59. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, CDCl_3) do 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

Já os carbonos foram atribuídos conforme disposto pela Tabela 6.

Tabela 6. Atribuição aos carbonos para o 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) em CDCl₃.

Atribuição	δ (ppm)	
a	38,3	
b	118,8	
c	136,3	
d	140,4	
e	142,6	

Ao atribuímos os sinais para o espectro de RMN ¹³C notamos a presença de cinco sinais. O carbono **e**, menos blindado, é o carbono da pirazina em 142,6 ppm; o carbono **d** é o carbono da posição 4 do imidazol em 140,4 ppm; o carbono **c** é o carbono na posição 2 do imidazol em 136,3 ppm; enquanto que o carbono **b** é o carbono 5 do imidazol em 118,8 ppm; o carbono **a** é o mais blindado e está relacionado com os carbonos das carbonilas em 38,3 ppm. A grande mudança quando comparado com o espectro da 1,2-dicetona é a ausência do sinal em 183 ppm referente à carbonila (Figura 60) (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009).

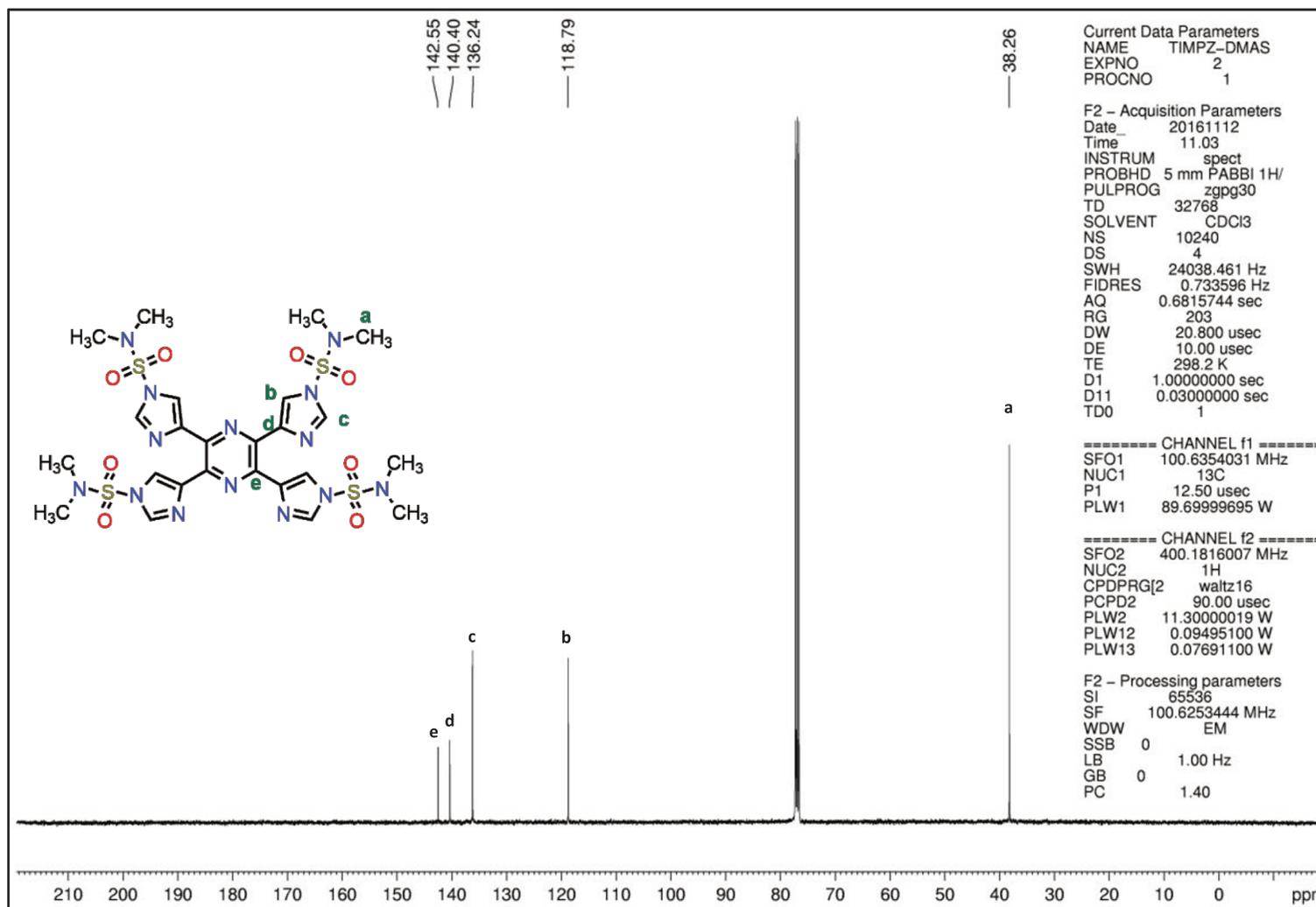


Figura 60. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, CDCl₃), do 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida).

3.1.4 Tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H⁺).4Br⁻

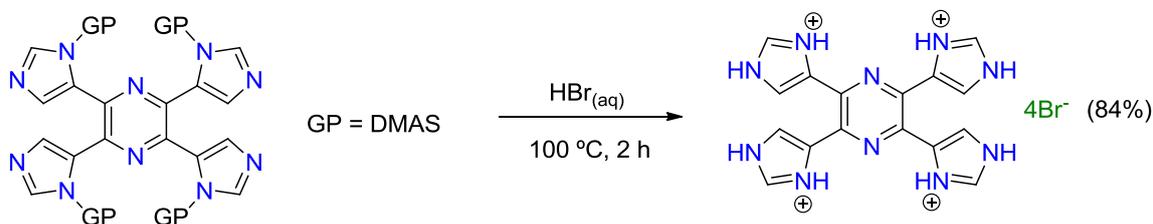


Figura 61. Síntese do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H⁺).4Br⁻

Após etapa da formação do anel pirazínico o ligante ainda possui os grupos de proteção *N,N*-dimetilsulfamoíla. Este grupo de proteção possui sensibilidade a meio ácido e a elevadas temperaturas. Quando aquecido a 180°C em *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), sem qualquer catalisador, é possível a transformação direta para o ligante na forma neutra. Todavia, há misturas de estruturas contendo um grupo ou até mesmo dois grupos de proteção gerando uma mistura de difícil separação. Optou-se, então, por usar um meio ácido forte e temperatura moderada.

Os ácidos utilizados podem ser variados, no entanto para a nossa metodologia o uso de HCl ou HBr aquoso foi o mais eficiente pois, ao ser isolado com isopropanol, um sólido foi precipitado da solução instantaneamente. Além disso, o contraíon não é oxidante como no caso do uso de ácido nítrico ou perclórico, por exemplo. Outra opção seria a descrita por Galley (GALLEY *et al.*, 2012) no qual uma condição básica forte, usando metóxido de sódio em metanol ou *N,N*-dimetilformamida, causaria a desproteção do DMAS.

O ponto de fusão para o sal obtido é superior a 330°C, uma vez que chegou ao limite do equipamento e o mesmo não mostrou alteração. Por espectroscopia na região do infravermelho notamos a ausência dos sinais relativos ao grupo de proteção: estiramento C_{sp³}-H em ~ 2900 cm⁻¹, S=O em 1386 e 1170 cm⁻¹ e N-S em 721 cm⁻¹ (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009) visto pela Figura 62.

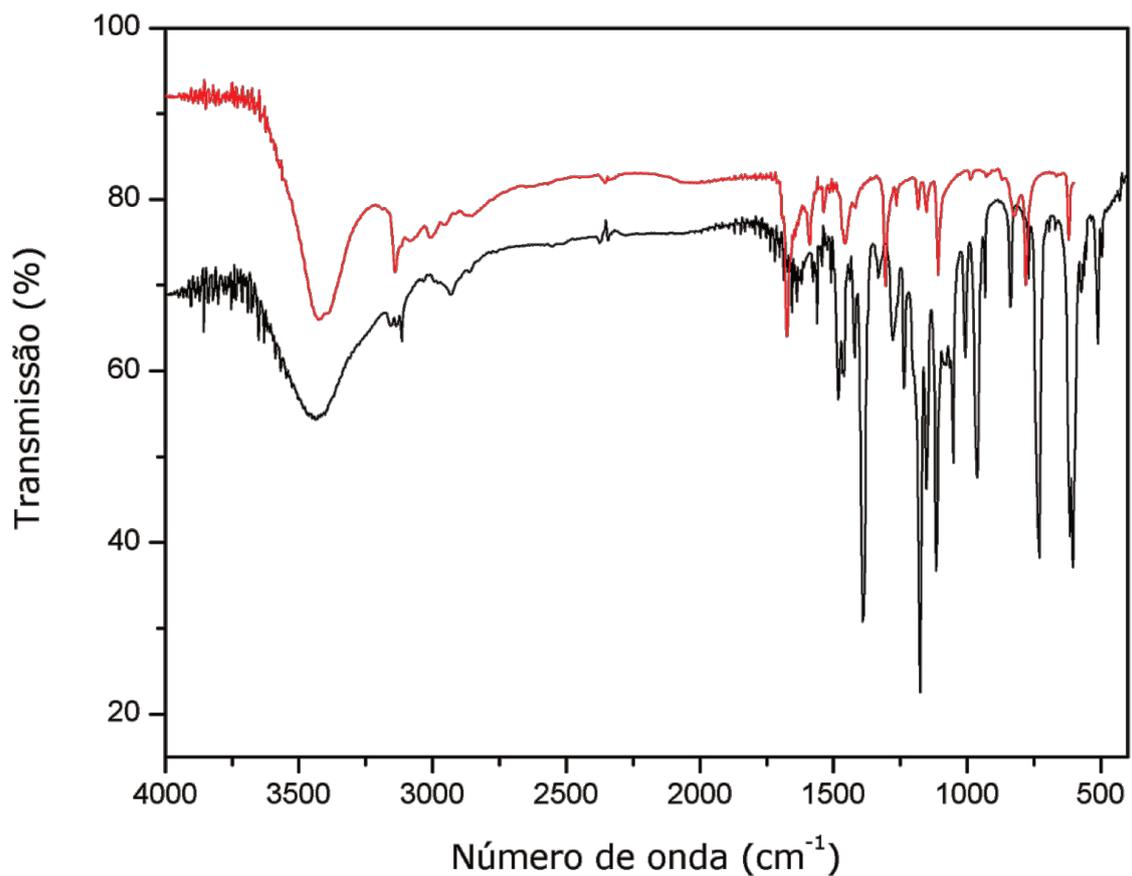
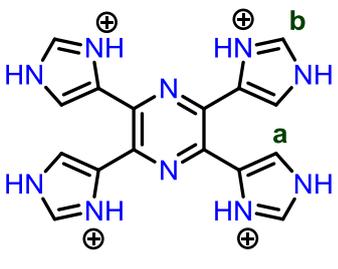


Figura 62. Espectros vibracionais na região do infravermelho comparando a 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (preto) e o tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

A Tabela 7 abaixo mostra os hidrogênios atribuídos ao tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina.

Tabela 7. Atribuição aos hidrogênios para o tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina em DMSO-d₆.

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	
a	8,46	Singleto	4	
b	9,32	Singleto	4	

Por RMN ¹H foram atribuídos dois sinais de hidrogênio. O sinal menos blindado (hidrogênio **b**) foi obtido em 9,32 ppm, com integração de quatro hidrogênios como um singleto. O outro hidrogênio pertencente à região aromática (hidrogênio **a**) foi obtido em 8,46 ppm, com integração de quatro hidrogênios e também como um singleto. Desta vez não temos os sinais de hidrogênio característicos das metilas do grupo dimetilsulfamóila próximos a 3,0 ppm (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). Os resultados em questão nos mostram como o meio ácido é eficiente na remoção destes grupos de proteção. O meio muito ácido, que provoca a tetraprotonação dos imidazóis, faz com que o sinal dos hidrogênios seja mais deslocado a campo com menor blindagem já que a carga eletrônica sobre os anéis tornou-se mais positiva. A Figura 63 mostra o espectro para produto acima descrito. Já os carbonos foram atribuídos conforme disposto pela Tabela 8.

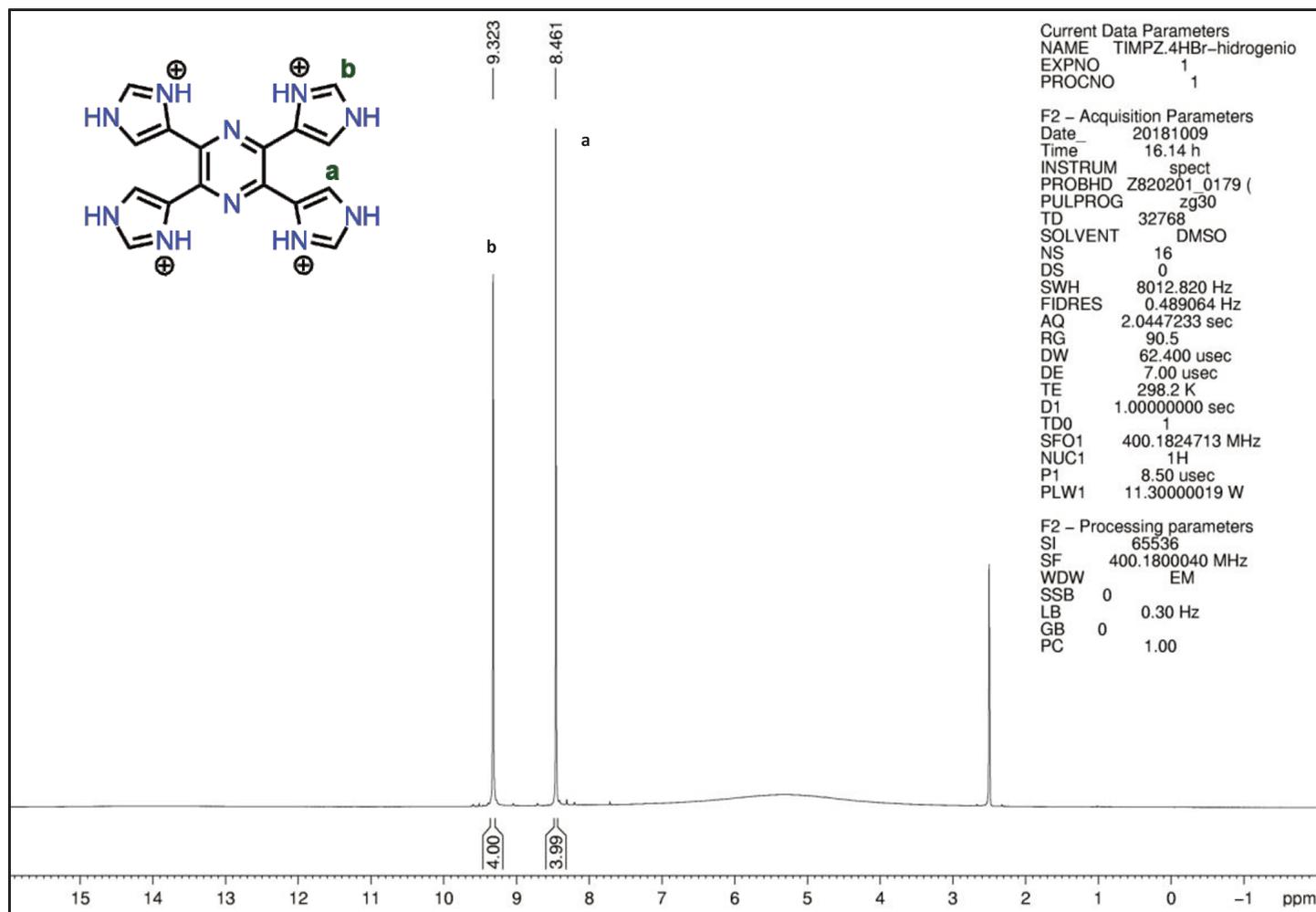
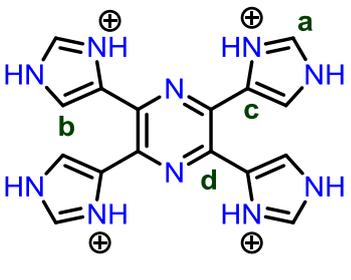


Figura 63. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, DMSO-d₆), do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina.

Tabela 8. Atribuição aos carbonos para o tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina em DMSO-d₆.

Atribuição	δ (ppm)	
a	122,1	
b	129,6	
c	136,8	
d	137,6	

Ao atribuímos os sinais para o espectro de RMN ¹³C notamos a presença de quatro sinais. O carbono **d**, menos blindado, é o carbono da pirazina em 137,6 ppm; o carbono **c** é o carbono da posição 4 do imidazol em 136,8 ppm; o carbono **b** é o carbono na posição 5 do imidazol em 129,6 ppm e o carbono **a** é o carbono na posição 2 do imidazol em 122,1 ppm. Assim como no espectro de hidrogênio não houve sinais dos hidrogênios característicos das metilas pertencentes aos grupos metilas do dimetilsulfamoíla neste espectro o mesmo ocorreu para os carbonos em aproximadamente 38 ppm (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). A Figura 64 mostra o espectro com seus sinais correspondentes.

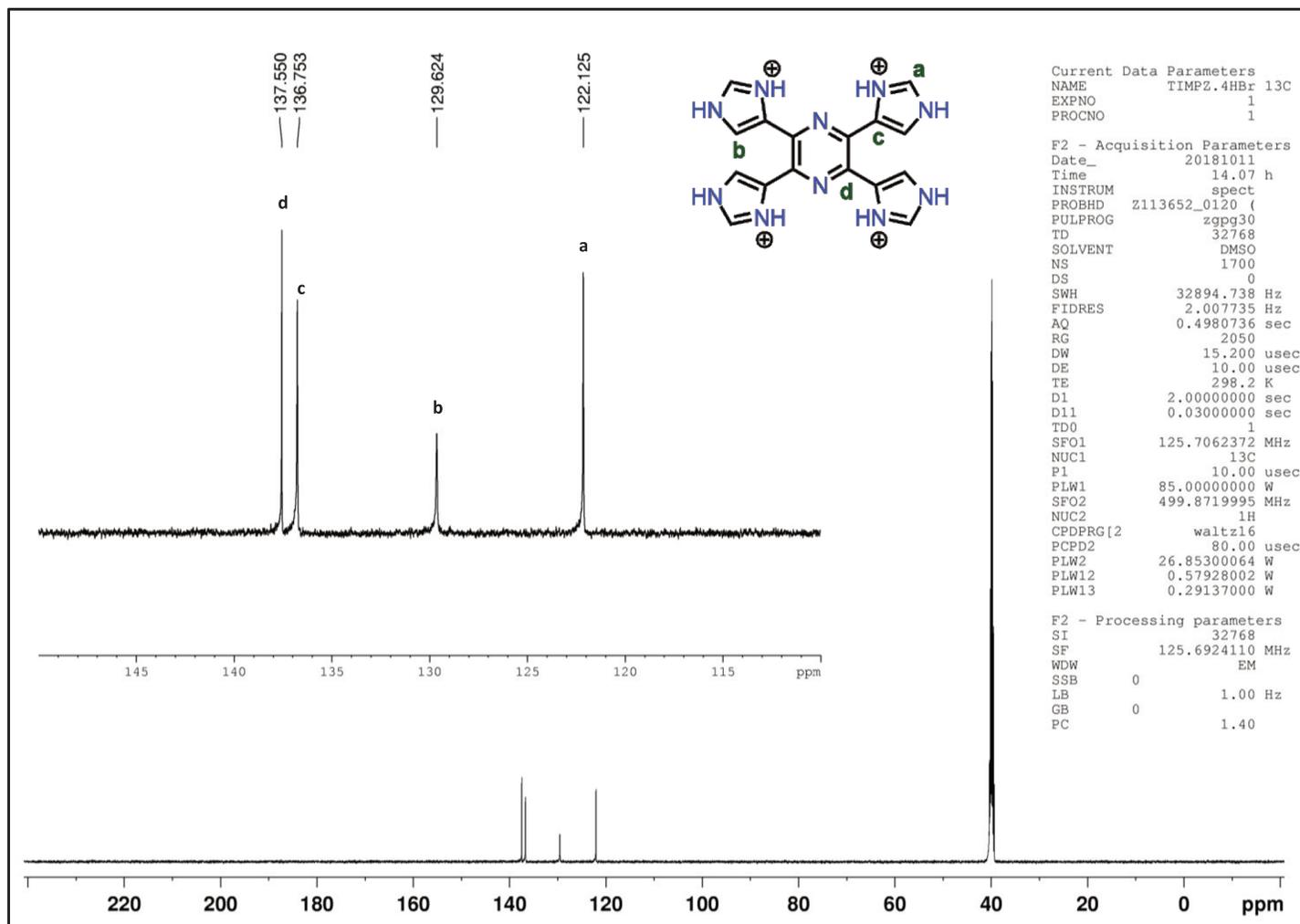


Figura 64. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO- d_6) do tetrahydrobrometo de tetraimidazoilpirazina.

3.1.5 2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ)

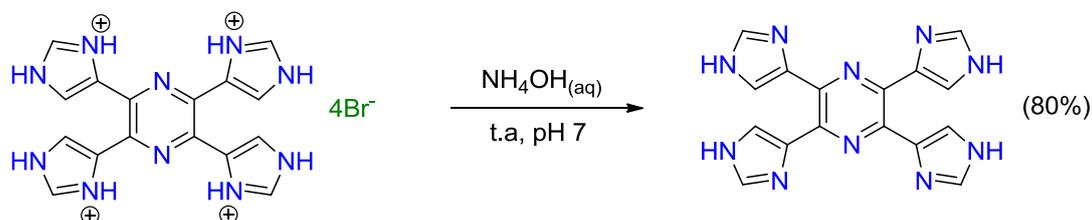


Figura 65. Síntese da 2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ).

Após a neutralização do ligante TIMPZ na forma tetraprotonada foi obtido o ligante na sua forma neutra. O seu ponto de fusão também é superior a 330°C alcançando o limite de operação do equipamento sem sofrer qualquer variação física. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostra que sinais referentes a interações de hidrogênio se tornam presentes quando o ligante na forma neutra. No caso do ligante tetraprotonado não foi observado este tipo de associação e, portanto, a ausência deste sinal (PRETSCH, BÜHLMANN & BADERTSCHER, 2009). A Figura 66 mostra a comparação entre a espécie protonada (em preto) e a espécie na forma neutra (em vermelho).

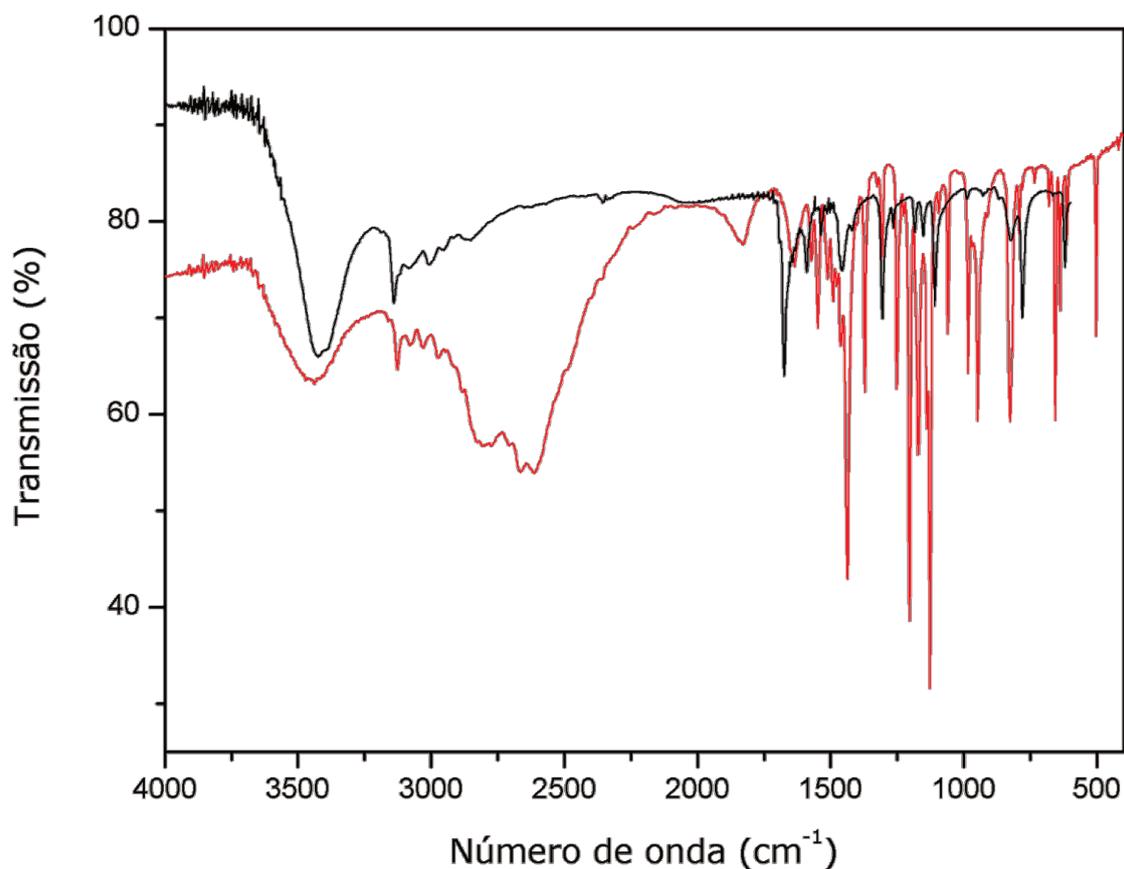


Figura 66. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre e tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (preto) e 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ) (vermelho). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

Estas interações de hidrogênio refletem na solubilidade do ligante. Na maioria dos solventes utilizados, como por exemplo, metanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e água o mesmo não apresenta solubilidade. A TIMPZ apresenta baixa solubilidade quando aquecido (em temperaturas superiores a 180°C) em solventes como DMSO, etilenoglicol e NMP. Quando protonado o mesmo é solúvel, ou seja, em soluções ácidas a partir de aproximadamente pH 4,5 o mesmo passa a ser solúvel. Quando desprotonado também apresenta solubilidade em soluções básicas, no entanto este pH deve ser acima de 13. Ainda assim, no caso do solvente DMSO, o mesmo só é solúvel em refluxo e ao retornar a temperatura ambiente acaba por turvar. Já para o NMP e etilenoglicol a TIMPZ permanece em solução mesmo retornando à temperatura ambiente, porém a solubilidade observada está por volta de apenas 1 mg·mL⁻¹. Considerando estes fatores não foi possível realizar uma análise por

RMN na sua versão neutra e ao adicionar meio ácido mantém um perfil similar ao apresentado na etapa anterior.

A voltametria cíclica mostrou dados importantes relacionados aos processos eletroquímicos ocorridos no ligante. Inicialmente foi feita uma varredura em uma faixa de potencial ampla a fim de verificar a existência de algum processo redox. Foi então observado, conforme visto pela Figura 67, um processo de oxidação irreversível do ligante por volta de +1,3 V. Este processo está relacionado com a oxidação do imidazol. Um processo semelhante ocorre no ligante 2-(4,5-difenil-1*H*-imidazol-2-il)fenol (DIP), que também contém um imidazol em sua estrutura, em +1,42 V (ELANTHAMIL *et al.*, 2017). Com apenas três ciclos foi possível verificar que o comportamento possui alterações e nos indica que possíveis degradações estejam ocorrendo sobre o ligante. Deste modo potenciais e/ou agentes oxidantes fortes podem comprometer a estrutura deste ligante.

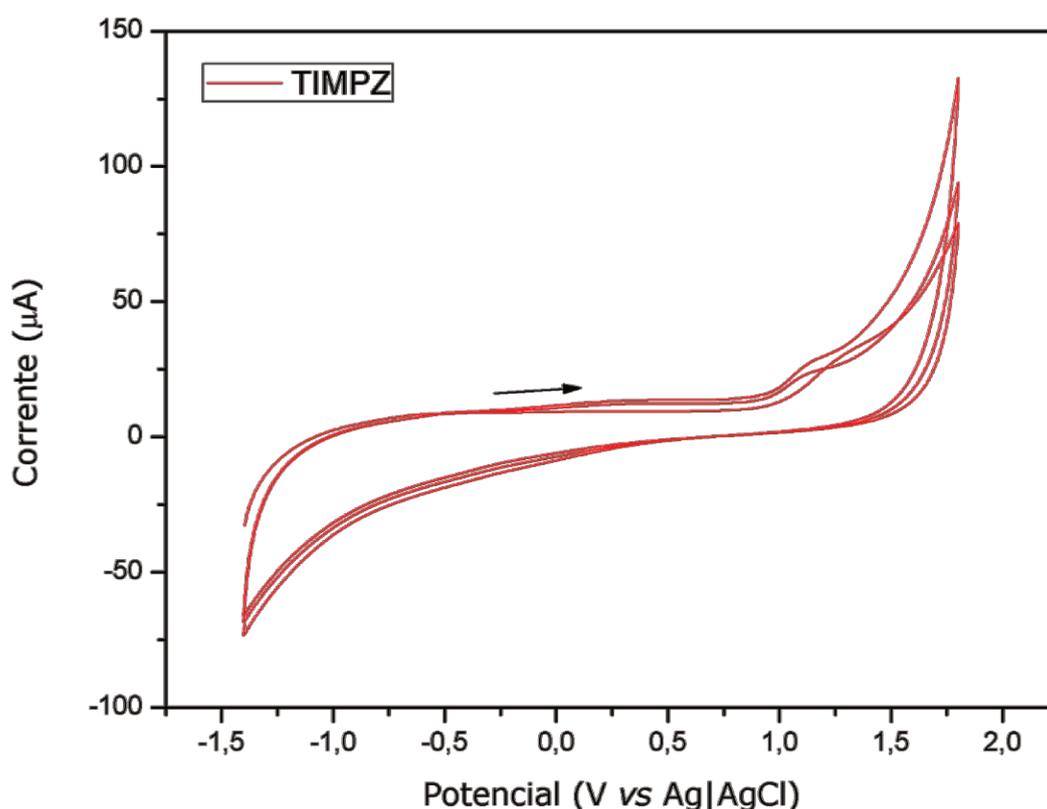


Figura 67. Voltametria cíclica do ligante TIMPZ. Ligante suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl, contraeletrodo platina e eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio). Realizados três ciclos para o ligante na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Quando submetido à espectroscopia na região do ultravioleta-visível o ligante na forma neutra apresenta três bandas de absorção como pode ser visto pela Figura 68 abaixo.

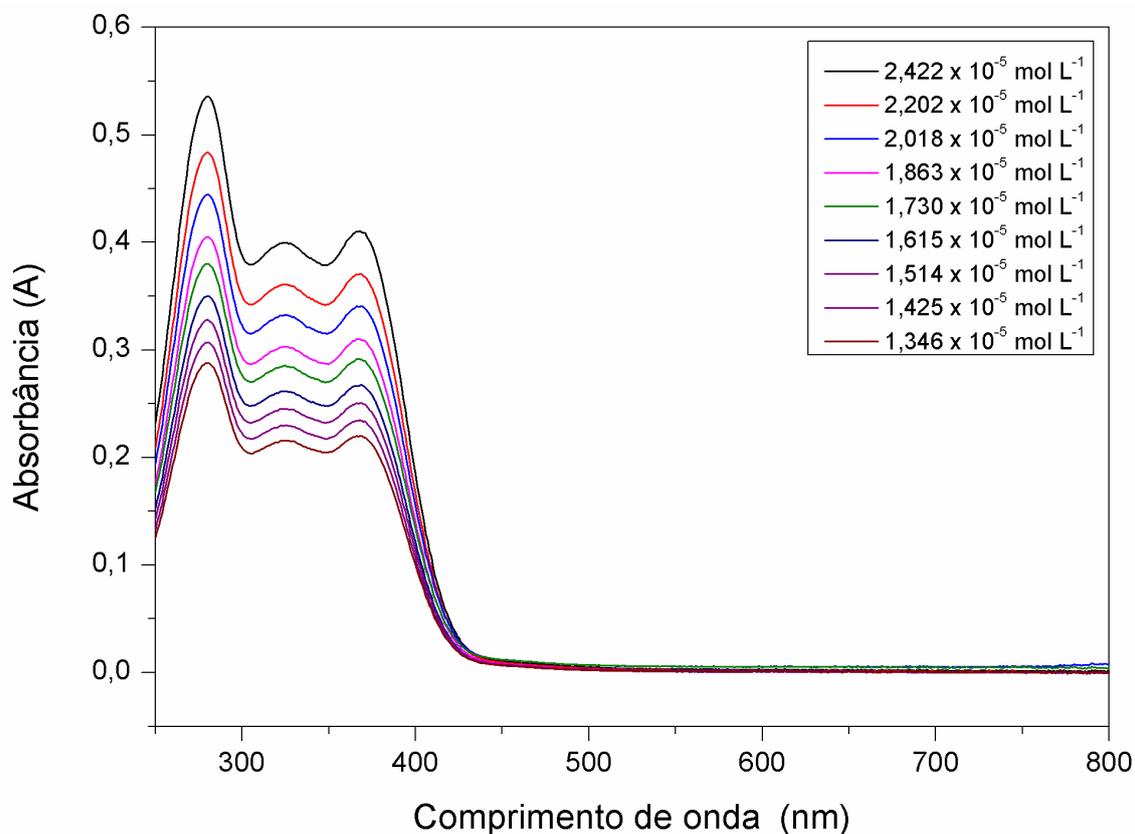


Figura 68. Espectro de absorção por UV-Vis do ligante TIMPZ. Análise feita em etilenoglicol.

São três bandas que estão localizadas em 280, 325 e 368 nm e possuem os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de 22.932, 17.026 e 17.640 mol \cdot L $^{-1}\cdot$ cm $^{-1}$, respectivamente. O ligante, que contém cinco anéis aromáticos sendo quatro imidazóis e uma pirazina, quando submetido à radiação na região do ultravioleta apresenta transições do tipo π - π^* e n- π^* . Estas absorções estão relacionadas com transferências de carga interna (ITC) dos anéis aromáticos imidazol e pirazina (SWIDERSKI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018).

O ligante TIMPZ quando em solução (DMSO, NMP ou etilenoglicol) é fluorescente apresentando coloração azul intensa. A Figura 69 abaixo mostra um espectro de fluorescência do ligante em etilenoglicol.

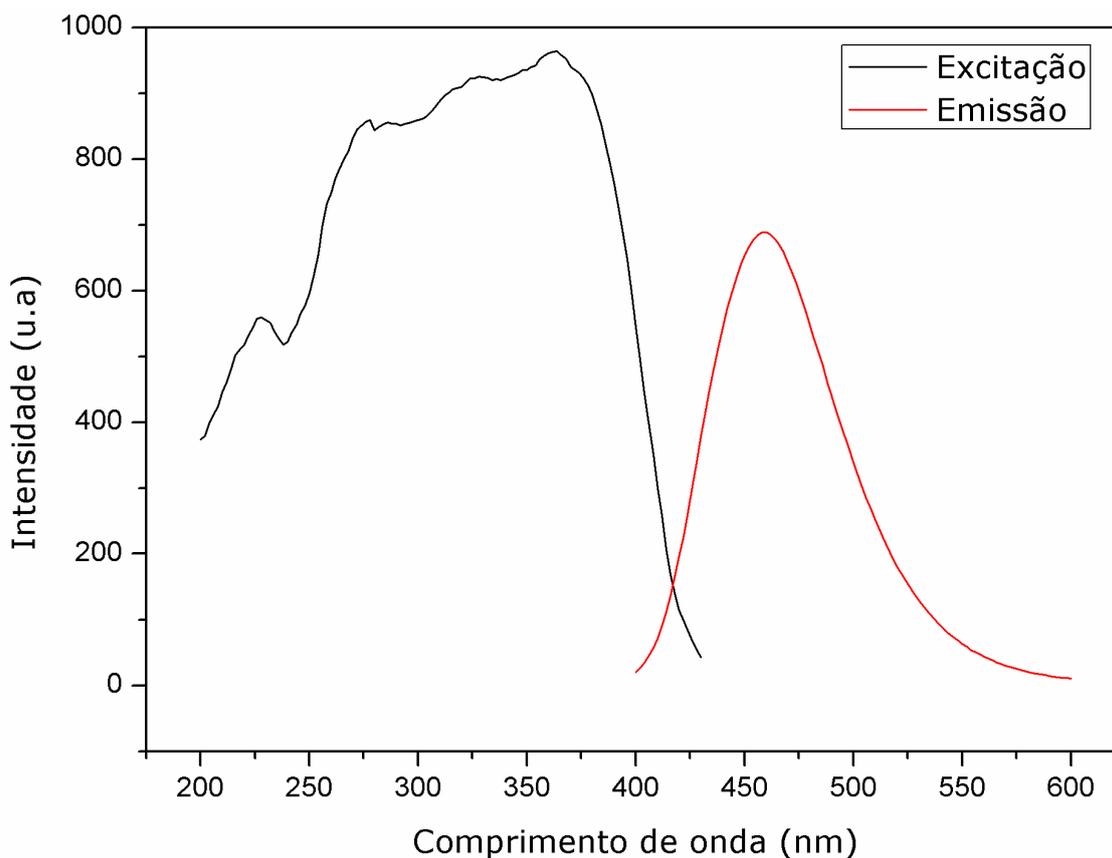


Figura 69. Espectro de fluorescência do ligante TIMPZ em etilenoglicol.

Quando aplicado a excitação em 364 nm foi obtido um espectro de emissão em 458 nm. Esta emissão e a fluorescência em si só ocorrem quando o ligante apresenta-se na forma neutra. Nenhuma outra condição do ligante nem outros produtos formados anteriormente apresentam esta propriedade. Outros estudos sobre este ligante realizados no grupo, com a ajuda do professor René Nome, do IQ-UNICAMP, apontam que esta fluorescência é oriunda de uma transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT). Este tipo de propriedade é comum a sistemas contendo anéis próximos que permitem a interação intramolecular de hidrogênio. Compostos contendo benzoxazol e benzotiazol descritos por Massue (MASSUE, JACQUEMIN & ULRICH, 2018), a Figura 70, mostram como estes tipos de ligantes apresentam a propriedade de ESIPT e que ao serem modificados apresentam respostas diferentes às propriedades de emissão. Por este mesmo caminho, Eseola (ESEOLA *et al.*, 2018) apresenta derivados de imidazol com uma alta sensibilidade para a detecção de Cr(III), Zn(II) e Cd(II) através da propriedade de ESIPT aplicada aos sistemas propostos.

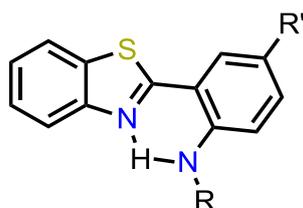


Figura 70. Representação da interação de hidrogênio em benzotiazol para a propriedade de ESIPT (MASSUE, JACQUEMIN & ULRICH, 2018).

Para o ligante TIMPZ é possível observar duas interações que poderiam gerar a propriedade de ESIPT (Figura 71). O modelo **a** apresenta uma interação entre o imidazol e o anel central da pirazina formando um anel de cinco membros. Por outro lado, o modelo **b**, promove a interação entre os nitrogênios nas posições 1 e 3 dos imidazóis e geraria uma interação formando um anel de sete membros. Esta formação do anel de sete membros deve ser uma interação mais forte uma vez que o nitrogênio da posição 3 é mais aceptor de prótons que o nitrogênio da pirazina. A formação de anéis de cinco membros pode comprometer ângulos e distâncias de ligações devido à tensão no anel implicando em fatores como a aromaticidade. Por sua vez, a formação do anel de sete membros orienta não apenas interações intramoleculares, mas também as intermoleculares induzindo para que uma segunda estrutura possa formar o mesmo tipo de interação aumentando assim a capacidade de transferência de próton (ZHANG *et al.*, 2014; HUBIN *et al.*, 2014).

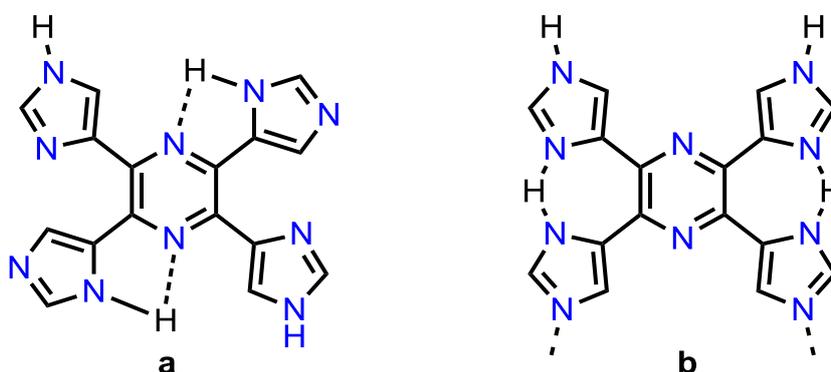


Figura 71. Modelos teóricos para as interações de hidrogênio na formação de ESIPT.

Por espectrometria de massas de alta resolução nosso grupo conseguiu detectar, em outros trabalhos, um conjunto de dados nos quais o ligante TIMPZ apresenta sinais relacionado a estruturas supramoleculares. Estes conjuntos de dados apresentam grupos relacionados que vão de acordo com a carga dos agregados formados. Em um primeiro conjunto o ligante TIMPZ apresenta sinais com carga +1 dos quais até cinco espécies conectadas foram detectadas. O segundo conjunto de dados apresenta carga +2 com até onze sinais detectados. No terceiro conjunto de dados com carga +3 foram detectadas espécies contendo até dezoito unidades do ligante. Por fim, no conjunto de espécies com carga +4 foram observados oligômeros com até vinte e duas unidades agregadas do ligante TIMPZ. As Figuras 72-74 mostram três espectros contendo algumas ampliações e detecções de sinais dos agregados supramoleculares do ligante por ligação de hidrogênio.

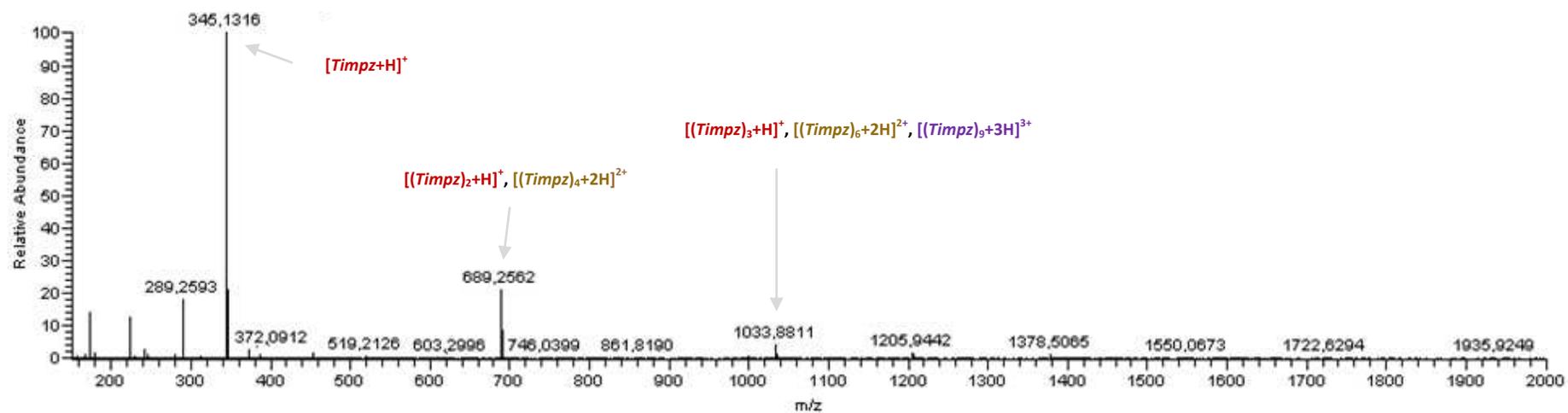


Figura 72. Espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ.

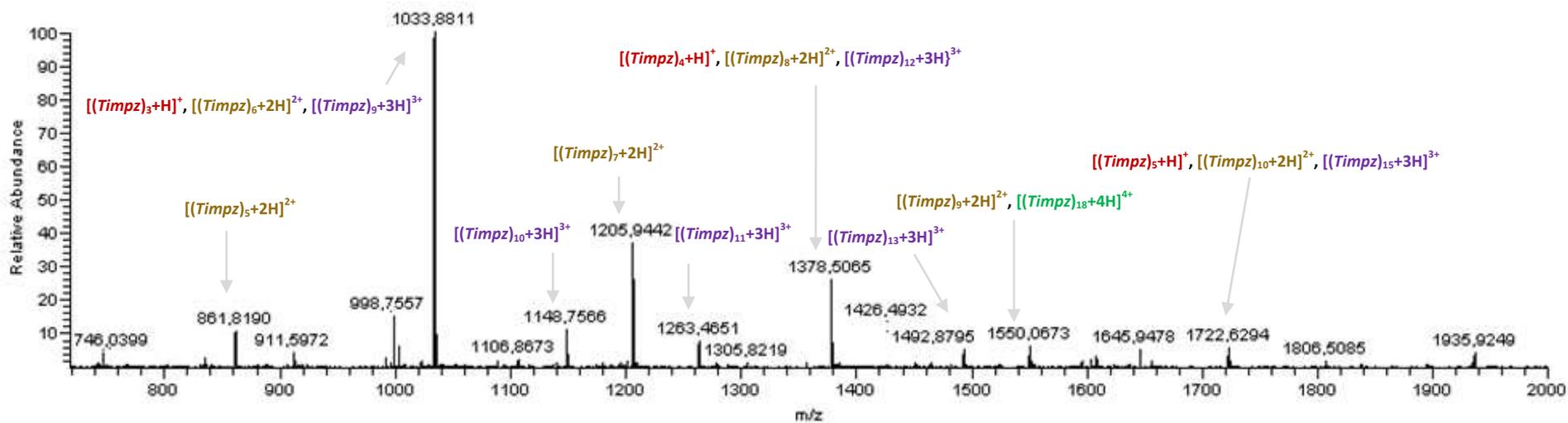


Figura 73. Ampliação do espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ.

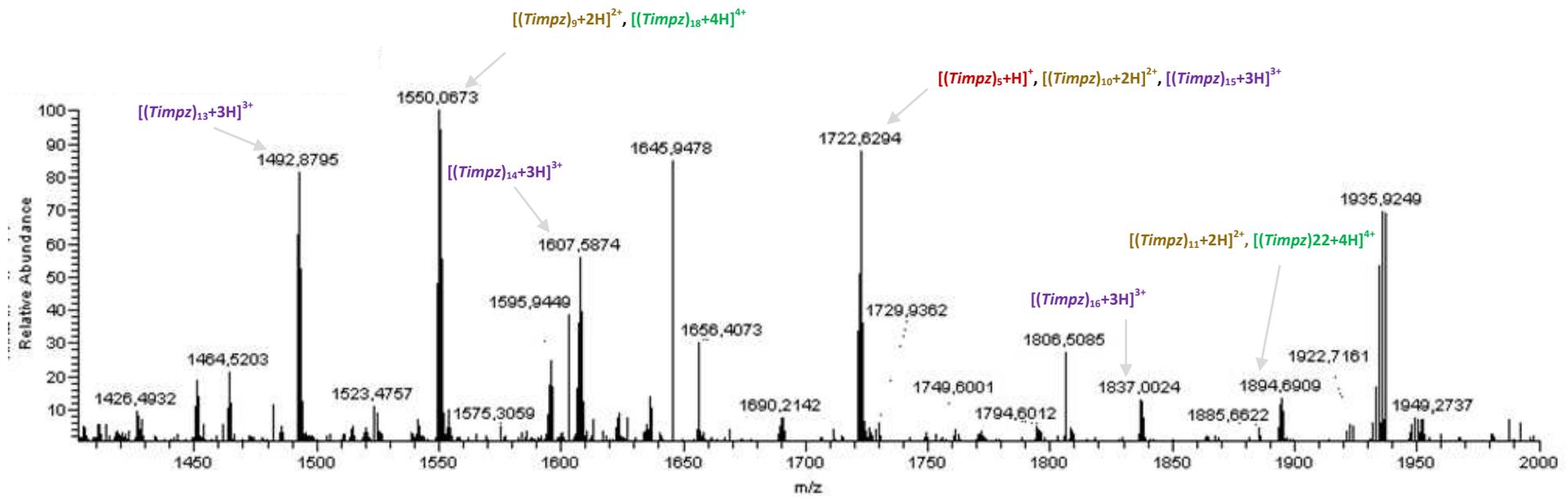


Figura 74. Nova ampliação do espectro de massas de alta resolução para o ligante TIMPZ.

Este conjunto de arranjos supramoleculares é formado por ligações hidrogênio entre as unidades do ligante TIMPZ. Ao ajustarmos os resultados obtidos como um modelo supramolecular linear considerando os números dos agregados moleculares e a carga destes agregados temos um gráfico que permite encontrar uma relação com suas energias de ligação. Como resultado, cada configuração correspondente a um número fixo de unidades monoméricas. Sendo que, considerando o padrão de ligação de hidrogênio entre as moléculas de TIMPZ adjacentes permanece o mesmo em toda a estrutura, os níveis de energia são igualmente espaçados. Assim, as intensidades do sinal estão associadas às probabilidades de Boltzmann de encontrar o microestado do sistema supramolecular linear com um determinado comprimento. A inclinação de cada curva mostrada na Figura 75 fornece diretamente a energia de ligação média (em unidades kBT) entre unidades monoméricas para cada grupo. O ajuste linear do logaritmo natural das intensidades como uma função do número de monômeros gera uma média de energias de ligação de $-2,48$ ($R^2 = 0,94$), $-1,01$ ($R^2 = 0,98$), $-0,64$ ($R^2 = 0,98$) e $-0,48$ ($R^2 = 0,91$) $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, para $\text{TIMPZ}_n + \text{H}^+$, $\text{TIMPZ}_n + 2\text{H}^+$, $\text{TIMPZ}_n + 3\text{H}^+$ e $\text{TIMPZ}_n + 4\text{H}^+$, consistentes com ligação de hidrogênio fraca (em relação energia térmica) (STEINER, 2002). Deste modo, o número de unidades monoméricas é finito, o qual também prevê que a probabilidade de encontrar o sistema com um determinado comprimento é inversamente proporcional ao comprimento do polímero. A extrapolação das energias de ligação como uma função de carga dá um intercepto de $-7,66$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) para o agregado neutro, um valor consistente com a força de ligação de hidrogênio média (STEINER, 2002).

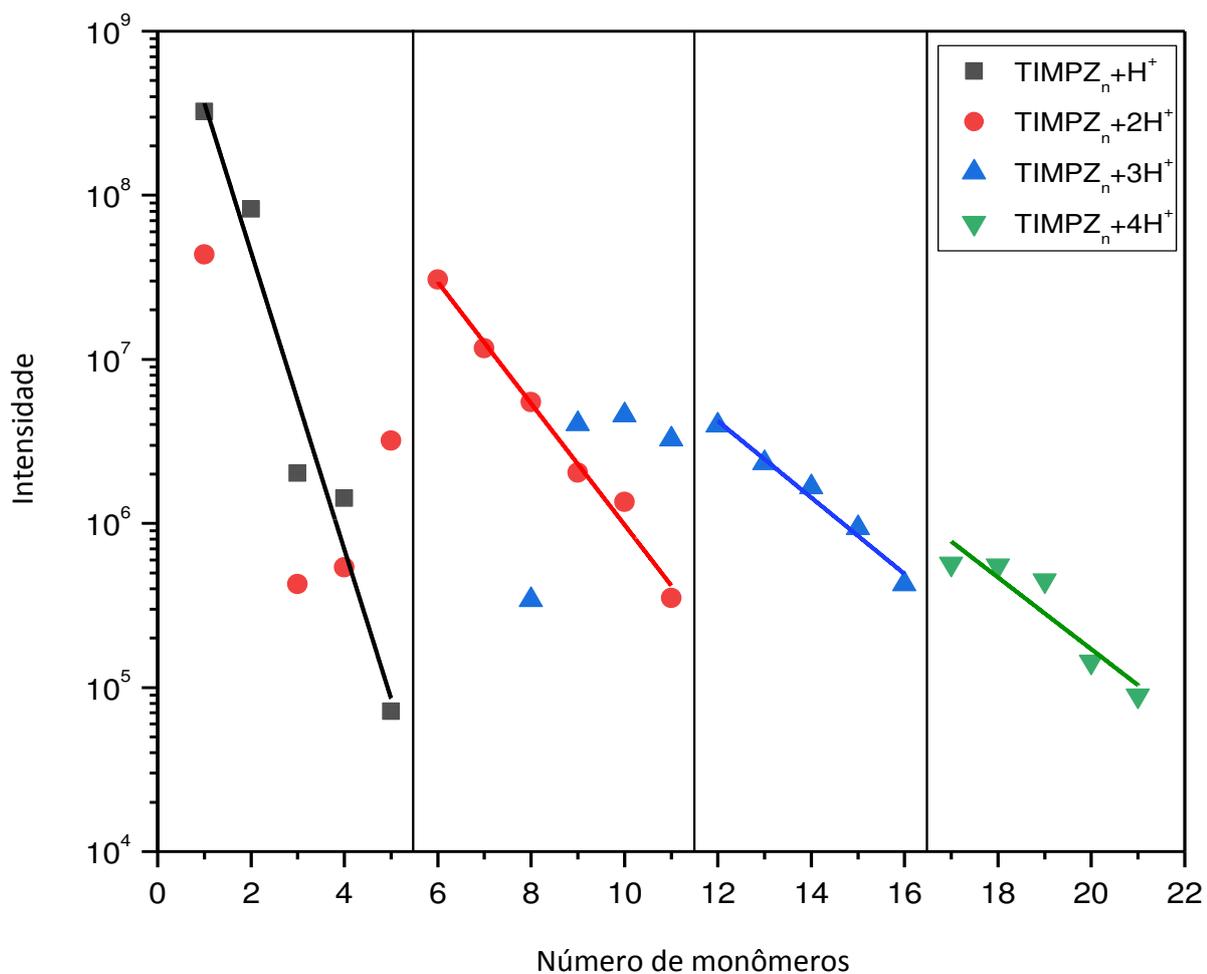


Figura 75. Gráfico para os arranjos supramoleculares do ligante TIMPZ obtidos por espectrometria de massa de alta resolução. $\text{TIMPZ}_n+\text{H}^+$ (preto), $\text{TIMPZ}_n+2\text{H}^+$ (vermelho), $\text{TIMPZ}_n+3\text{H}^+$ (azul), e $\text{TIMPZ}_n+4\text{H}^+$ (verde).

3.2 Complexos

3.2.1 $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$

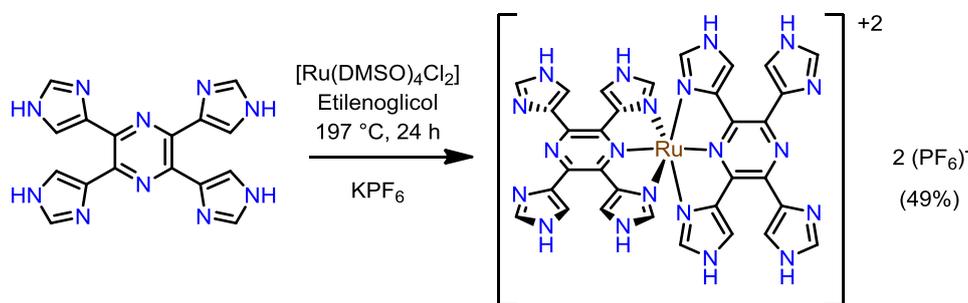


Figura 76. Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$.

O complexo de rutênio(II) pôde ser preparado a partir de duas metodologias. Na primeira, o sal de partida do metal foi cloreto de rutênio(III) (RuCl_3), enquanto que na segunda metodologia o sal de partida foi o diclorotetrakis(dimetilsulfóxido) rutênio(II) ($[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$). As sínteses foram executadas nas mesmas condições e em ambos os casos o estado de oxidação do rutênio no complexo obtido foi sempre +2. Visto que a utilização do RuCl_3 haveria a necessidade de redução do metal e poderia levar a misturas de espécies optou-se assim por partir diretamente do sal de rutênio(II).

O complexo é um sólido de coloração marrom e apresenta ponto de fusão superior a 330°C , pois alcançou o limite do equipamento utilizado e não exibiu nenhuma variação em sua estrutura física. Por espectroscopia na região do infravermelho através da Figura 77 verificamos que alguns sinais sofreram modificações quando comparado com o ligante TIMPZ. Os sinais abaixo de 1500 cm^{-1} sofreram pouca variação e não estão bem definidos como no ligante. O complexo apresentou dois novos sinais que estão relacionados ao estiramento e a deformação angular da ligação P-F em 835 e 563 cm^{-1} respectivamente (KOCK *et al.*, 2012; ANACONA, MAGO & CAMUS, 2018).

A grande modificação é a ausência dos sinais na região entre 2700 e 2600 cm^{-1} correspondentes às interações por ligação de hidrogênio. Isso se deve ao fato de que para que o complexo seja formado no ambiente octaédrico adequado os nitrogênios quelantes devem estar apontados para o “centro” onde estará orientado o metal.

Desta forma os nitrogênios responsáveis pela interação com os hidrogênios estão afastados e assim não efetivam a presença deste sinal no espectro.

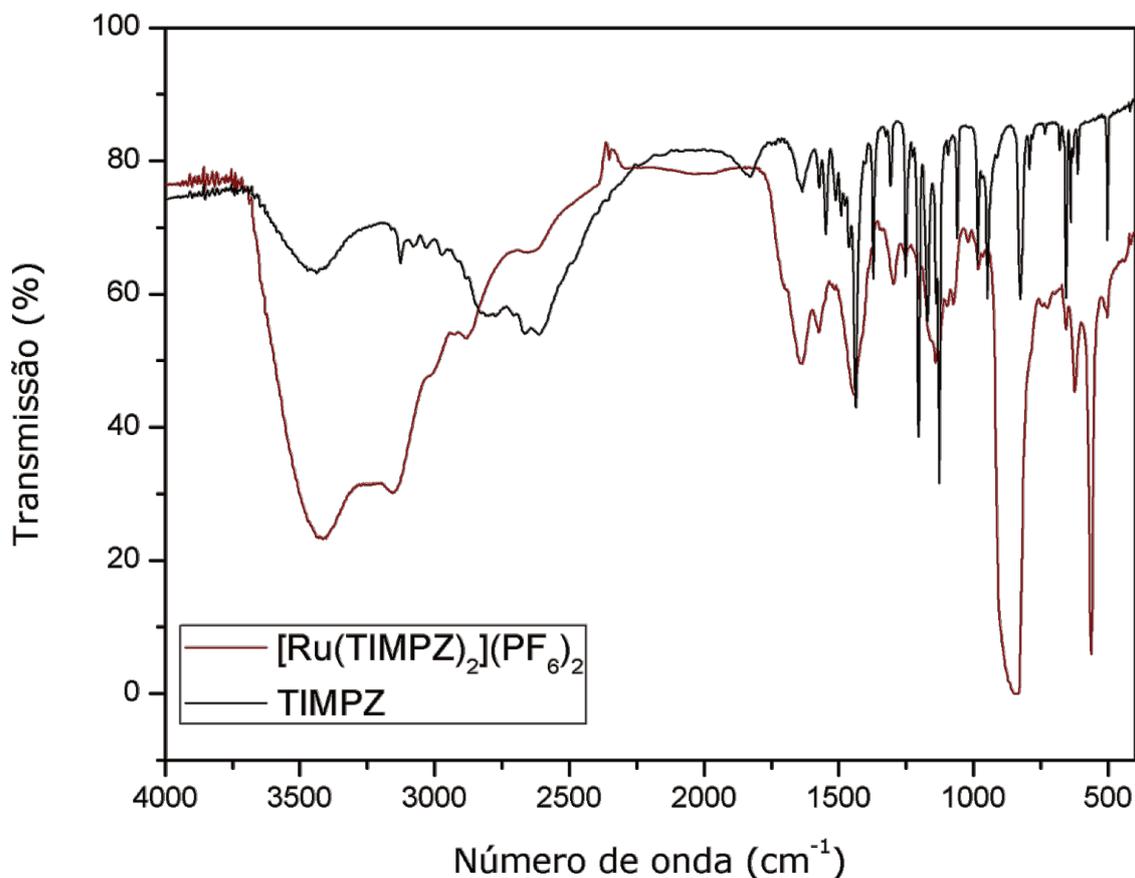


Figura 77. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo [Ru(TIMPZ)₂](PF₆)₂ (marrom) em pastilha de KBr.

O complexo foi analisado por RMN ¹H no qual pode ser observada a presença de um maior número de sinais quando comparado com os dois sinais presentes no ligante. Embora não sejam sinais bem definidos e simétricos, que seria esperado nota-se que existem três conjuntos de sinais distribuídos da seguinte forma: um sinal com integração para um hidrogênio em 7,32 ppm; sinais entre 7,99-8,24 ppm com integração para dois hidrogênios; um sinal em 8,95 ppm com integração para um hidrogênio e por fim um sinal largo em 12,6 ppm com valor de integração dois (Figura 78). Considerando o ambiente de coordenação simétrico para o complexo, seria esperado que os imidazóis ligados ao metal gerassem dois sinais (hidrogênios dos carbonos C2 e C5) e mais dois novos sinais para os imidazóis ligados ao centro metálico. Além disso, o sinal alargado em campo baixo pode ser atribuído aos

hidrogênios ligados ao nitrogênio do imidazol. A formação do complexo ocorre com a substituição dos ligantes DMSO e Cl no centro metálico de rutênio(II) e numa eventual não formação completa destas trocas poderiam gerar espécies fornecendo um espectro com mais sinais do que o desejado.

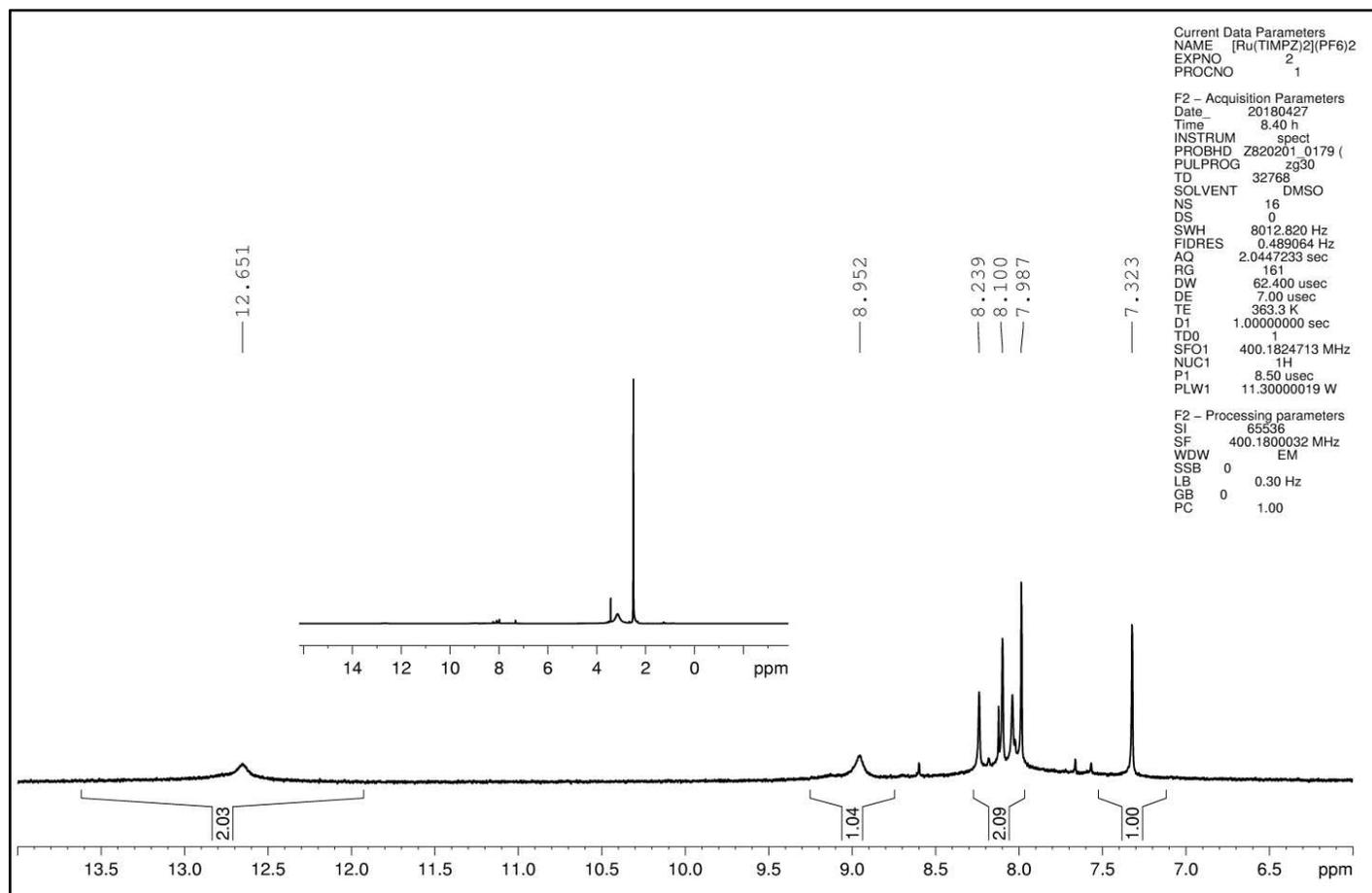
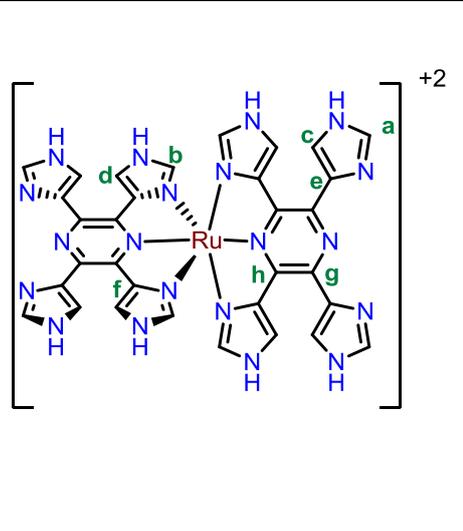


Figura 78. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (400 MHz, DMSO-d₆), do complexo [Ru(TIMPZ)₂](PF₆)₂.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou oito sinais para o complexo de Ru(II). Comparado com o ligante TIMPZ percebe-se que o número de sinais também é exatamente o dobro, tanto no RMN ^1H (dois sinais no ligante e quatro sinais no complexo) quanto no RMN ^{13}C (quatro sinais no ligante e oito sinais no complexo). Tal comportamento corrobora a estrutura proposta para o complexo com estequiometria ligante:metal (2:1) observado pela Tabela 9.

Tabela 9. Atribuição aos carbonos no complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)
a	121,8
b	128,6
c	136,8
d	138,6
e	139,0
f	139,5
g	140,6
h	142,9



Os sinais se apresentaram na mesma faixa de 120 a 150 ppm, comparado com o sal tetraprotonado, os carbonos foram atribuídos na ordem de menos blindado para mais blindado na seguinte sequência: carbono da pirazina, e carbonos do imidazol C4, C5 e C2. Entre os carbonos da mesma posição da pirazina e dos imidazóis em que estão coordenados ao centro metálico de rutênio(II) e livres, os coordenados apresentam sinais menos blindados. Desta forma os carbonos **h**, **f**, **d** e **b** são os da ordem listada anteriormente da pirazina e imidazol coordenados. Por sua vez os carbonos **g**, **e**, **c** e **a** são pertencentes a pirazina e imidazol livre. A Figura 79 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO-d_6 para o complexo de rutênio(II).

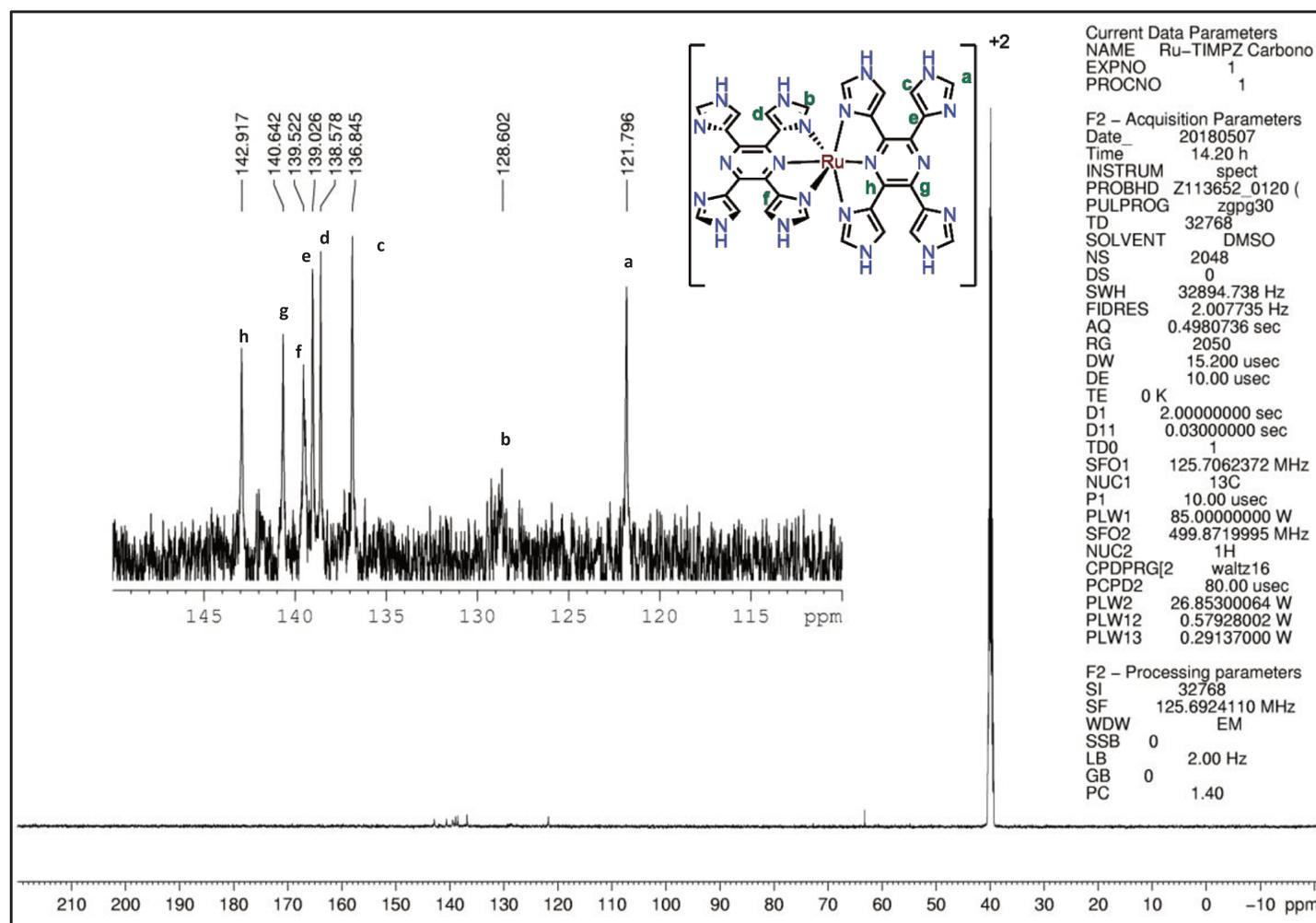


Figura 79. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[Ru(TIMPZ)_2](PF_6)_2$.

Os processos eletroquímicos para o complexo de rutênio foram analisados através da voltametria cíclica. O sistema foi montado com três eletrodos. O eletrodo de referência foi um eletrodo comercial de Ag|AgCl (Metrohm) com um potencial conhecido de 197 mV vs ENH (ELIAZ & GILEADI, 2018). O contraeletrodo foi um eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo. Mais uma vez a técnica utilizada foi a deposição sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O complexo foi solubilizado em acetona numa proporção de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e adicionaram-se $10 \text{ }\mu\text{L}$ sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Após evaporação do solvente uma fina camada do complexo ficou depositada e a análise foi feita. O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio no qual o complexo não é solúvel.

As primeiras medidas foram ajustadas em um faixa de varredura que pudesse verificar em qual extensão seria observado algum processo redox. Como no caso do ligante, valores acima da +1,20 V acabam por comprometer a estrutura do complexo promovendo sua degradação. A Figura 80 mostra como quatro ciclos, na mesma velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma faixa de varredura alta compromete o sinal do processo redox.

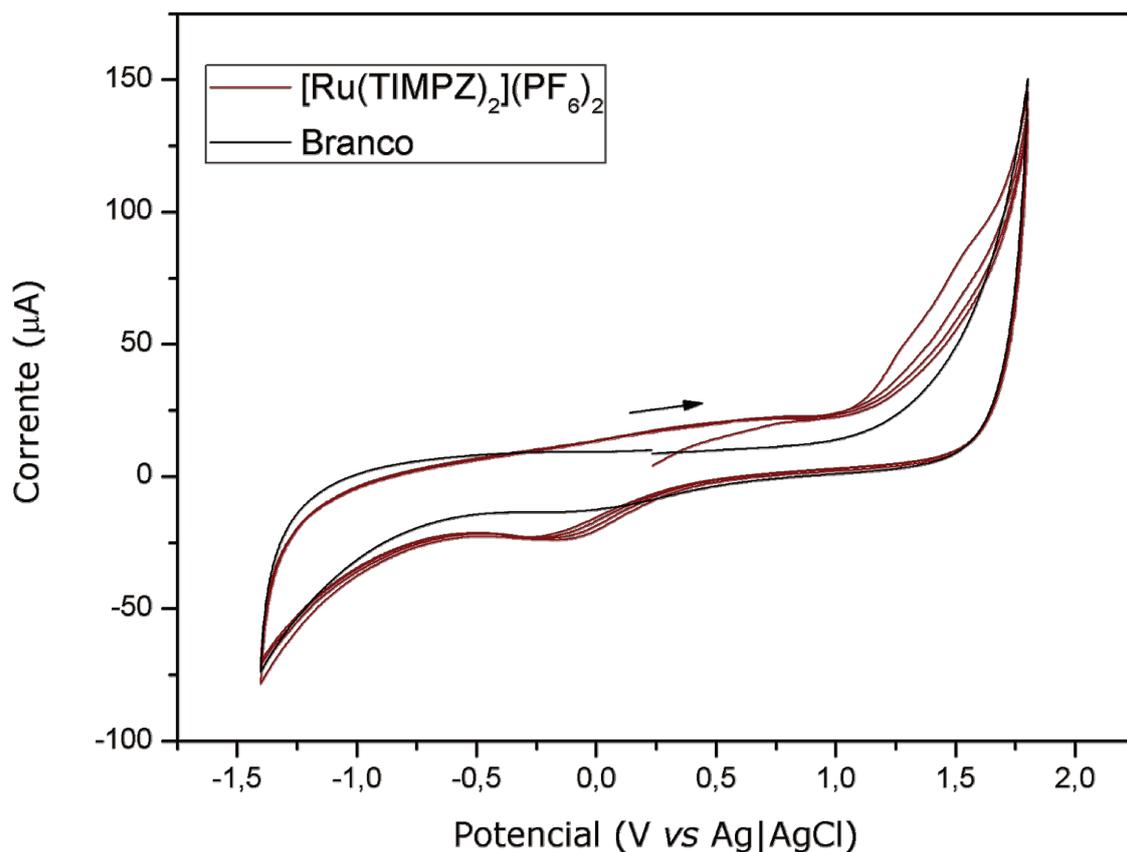


Figura 80. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados quatro ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para obter um melhor resultado do processo redox do complexo de rutênio(II) foi efetivada uma nova voltametria sob mesmas condições, contudo em uma faixa de potencial menor em que não provocasse possíveis decomposições das estruturas. Em uma primeira avaliação o complexo foi submetido a varreduras na mesma velocidade, assim como anteriormente, para verificar se haveria alguma degradação da amostra. O complexo foi então submetido a dez ciclos numa faixa de potencial entre $+0,2$ e $+1,1 \text{ V}$ e, como pode ser observado na Figura 81 (esquerda), não houve nenhuma variação no processo redox. Na Figura 82 um comparativo de um ciclo de varredura do complexo vs o branco, mostrando a intensidade do sinal e que a mesma não foi perdida.

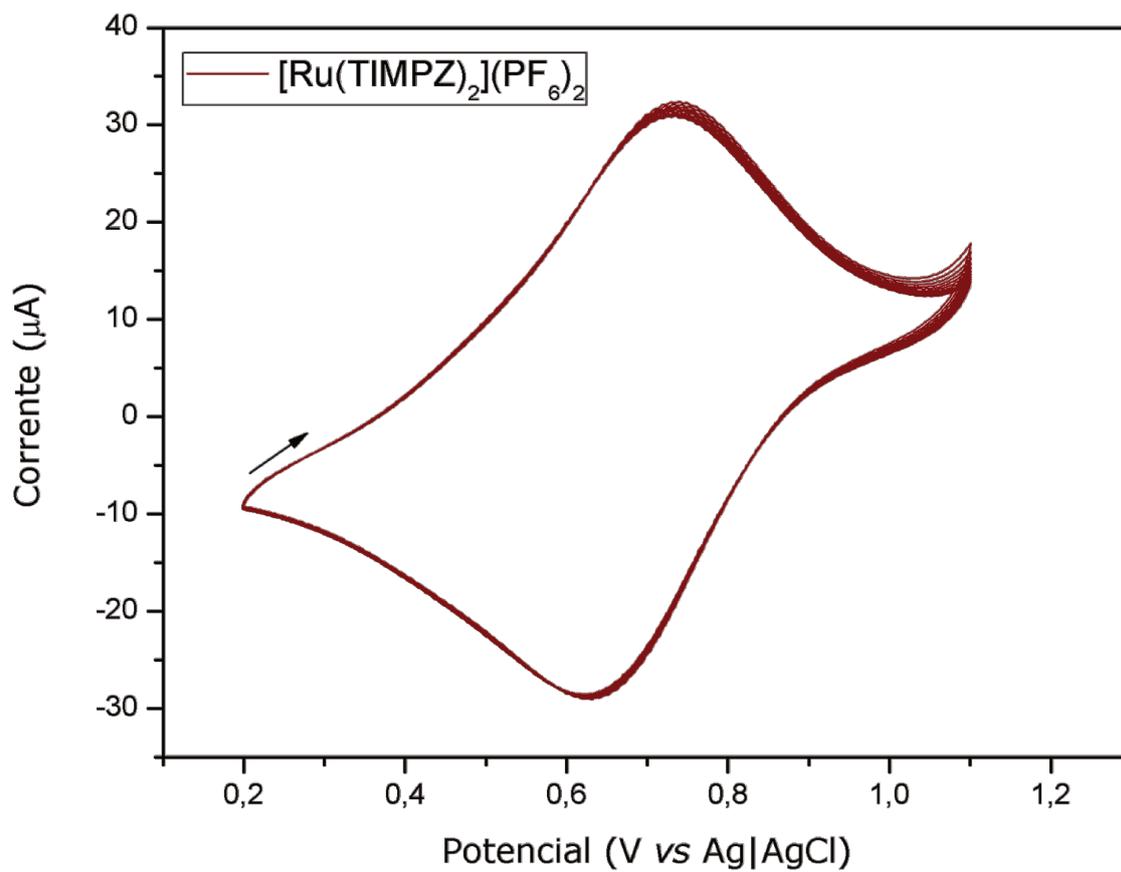


Figura 81. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (esquerda). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina.

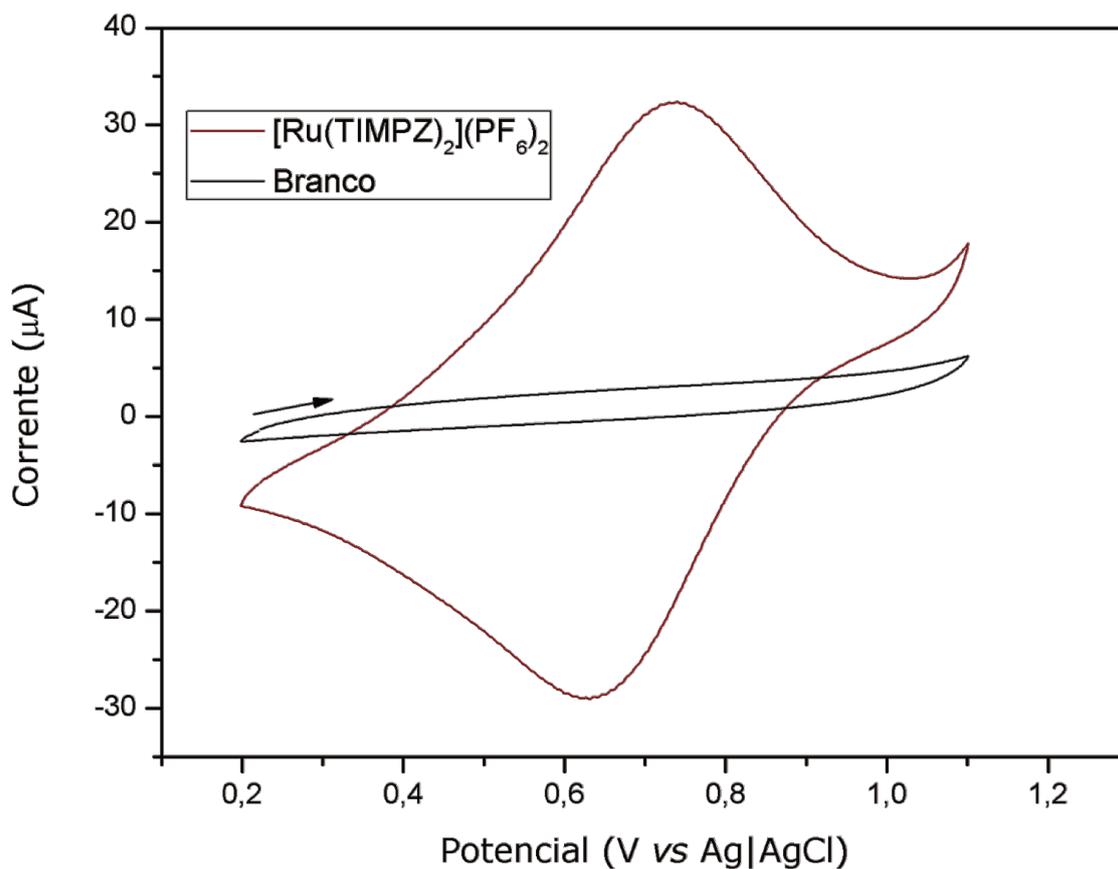


Figura 82. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial +0,2 e 1,1 V (direita). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo platina.

Definida a faixa de trabalho em que o processo redox seria melhor observado e sem sofrer degradações, o complexo então foi submetido a diferentes velocidades de varredura. A Figura 83 mostra como a velocidade influencia na intensidade do sinal obtido e possui comportamento linear.

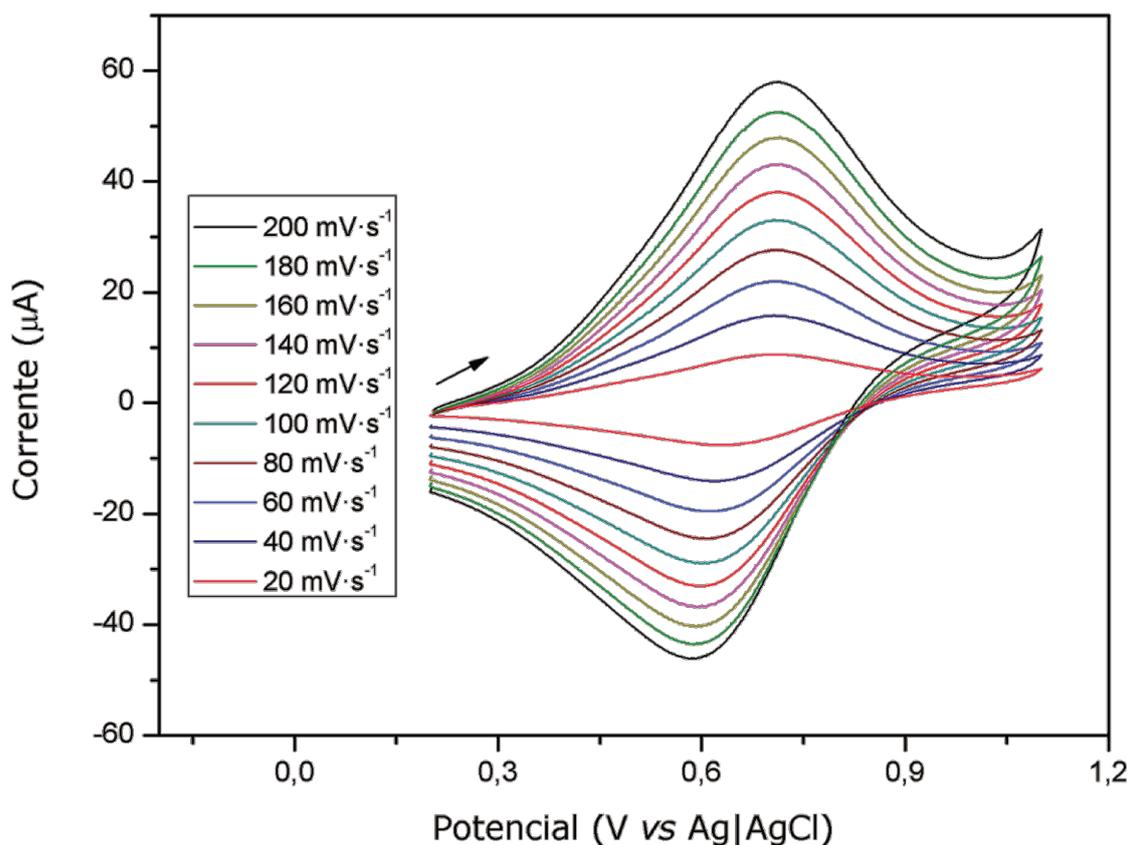


Figura 83. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio, complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo platina.

Os valores para os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}) para os processos redox observados foram respectivamente de + 0,711 e + 0,590 V. Para que um processo seja considerado reversível a diferença entre os potenciais deve ser igual a: $\Delta E_p = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 0,0592/n$ (onde n é o número de elétrons envolvido no processo) (SKOOG *et al.*, 2015). Para o processo envolvido, entre as espécies de Ru(II) e Ru(III) envolvendo um elétron o valor deveria ser de 59 mV. Estes valores podem exceder o previsto em função das cinéticas lentas de transferência de elétrons, que pode ser detectado ao efetuar diferentes velocidades de varredura. Uma maneira de verificar esta reversibilidade é através da equação de Randles-Sevick.

$$i_p = 0,4463nFAC^\circ \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} = \left[0,4463nFAC^\circ \left(\frac{nFD}{RT} \right)^{1/2} \right] v^{1/2}$$

Onde i_p : corrente de pico (A); n : número de elétrons; A : área da superfície do eletrodo (cm^2); C° : concentração do analito ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$); v : velocidade de varredura ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$); D : coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); F : constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$); R : constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T : temperatura (K).

Ao fazer um gráfico entre a corrente de pico vs o quadrado da velocidade de varredura é possível a determinação do coeficiente de difusão. No entanto a análise foi realizada diretamente sobre a superfície do eletrodo e desta forma ao reescrever a equação sem a dependência do coeficiente de difusão temos:

$$i_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4 RT} \right) v A \Gamma$$

Onde Γ : cobertura superficial das espécies adsorvidas ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A corrente responsável pela adsorção das espécies deveria variar linearmente em função da velocidade de varredura, ou seja, um gráfico da corrente vs a velocidade (Figura 84) nos fornece não apenas que o processo ocorre via adsorção, conforme o esperado, mas também nos fornece detalhes sobre o processo redox (ELGRISHI *et al.*, 2017).

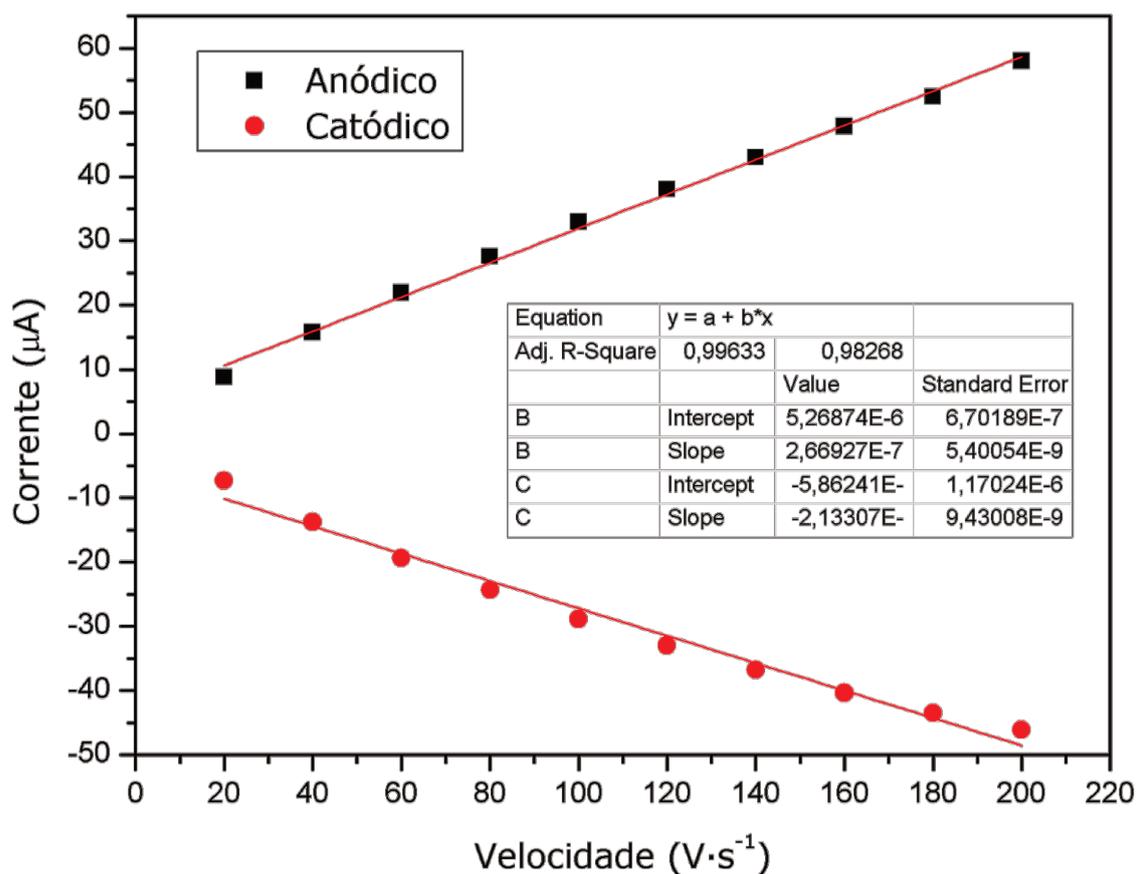


Figura 84. Gráfico da corrente em função da velocidade para o complexo de $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$.

Caso o comportamento linear fosse obtido com variações no potencial E_{pa} e E_{pc} à medida que as velocidades de varredura fossem modificadas teríamos um processo *quasi-reversível*. Dado que o comportamento visto pelo gráfico na Figura 77 é linear e que não há variação dos potenciais de pico a medida que as velocidades são alteradas podemos concluir que trata-se de um processo reversível (ELGRISHI *et al.*, 2017).

Comparando com estruturas similares, podemos perceber que há uma diferença entre os valores de oxidação do metal. Um complexo de rutênio(II) com o ligante bis(triazolil)carbazol $[\text{Ru}(\text{btc})_2]$, também do tipo *pincer*, descrito por Pryjomska-Ray (PRYJOMSKA-RAY *et al.*, 2018) apresenta três processos redox. O primeiro processo, referente ao ligante $[\text{Ru}(\text{btc}1)_2]$, é a oxidação do rutênio (II) a rutênio(III) em potencial de $-0,86$ V (Potencial vs Fc/Fc^+) enquanto que outras duas ondas redox com maiores potenciais são referentes aos processos relacionados ao ligante, discutidos pelo autor e observado na Figura 85 (acima). O mesmo sugere que as etapas de

transferência de elétrons ocorram conforme a Figura 85 (abaixo) indicando os três processos recorrentes ao complexo.

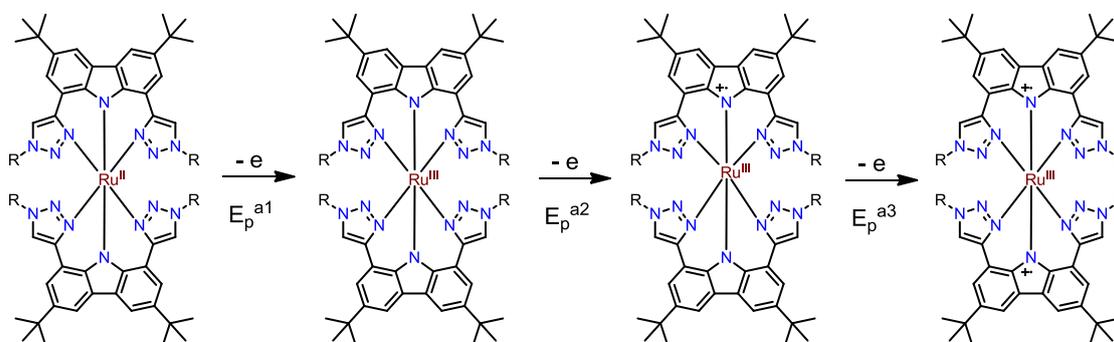
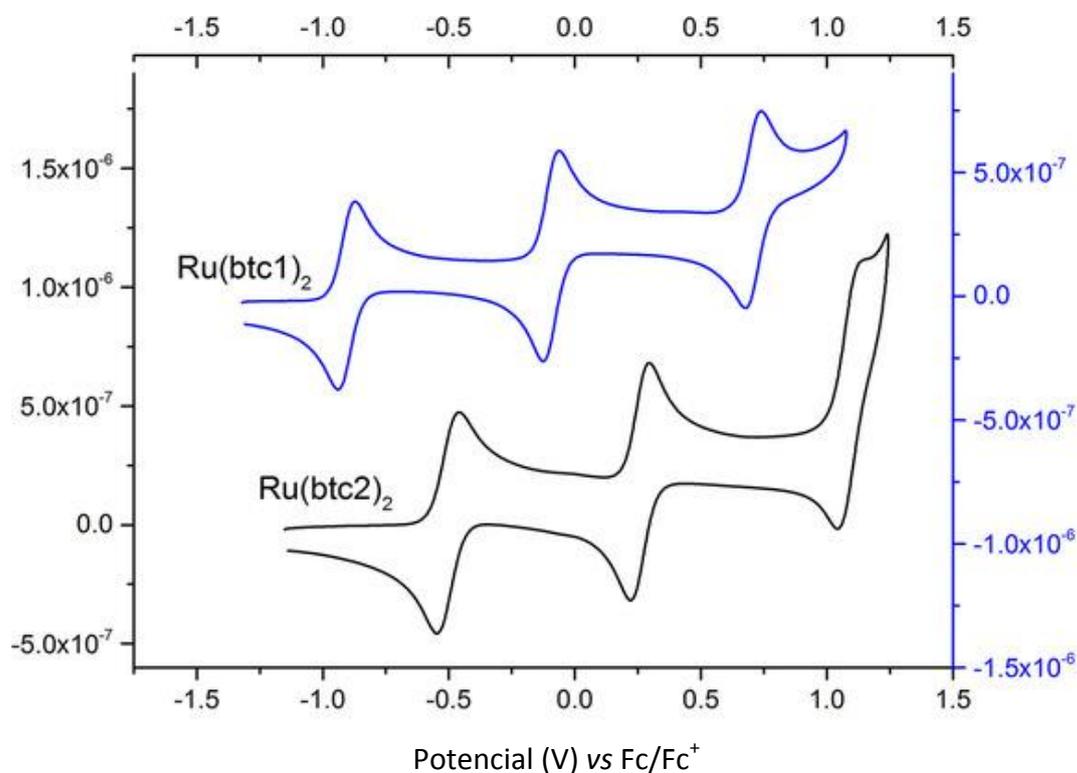


Figura 85. (Acima) Voltametria cíclica dos complexos $[\text{Ru}(\text{btc}1)_2]$ e $[\text{Ru}(\text{btc}2)_2]$ em diclorometano. (Abaixo) Processo de transferências de elétrons decorrentes da oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{btc}1)_2]$ (PRYJOMSKA-RAY *et al.*, 2018).

Se considerarmos algo similar ao proposto por Pryjomska-Ray, o processo superior a +1,2 V seria a oxidação do ligante TIMPZ, que deve sofrer algum processo de decomposição e acaba por perder intensidade de sinal. Comparando com um ligante similar, o complexo descrito por Arana e Flores-Torres apresenta um pico redox para a

oxidação do rutênio(II) a rutênio(III) em + 1,56 V vs Ag|AgCl (FLORES-TORRES *et al.*, 2006). Ou seja, a natureza do ligante é um fator importante para a determinação do potencial de oxidação do metal. Está relacionado entre suas interações π^* juntamente ao centro metálico. Ligantes doadores, como no caso do triazol e imidazol acabam por estabilizar um alto valor de oxidação por serem anéis ricos em elétrons. Ao mesmo tempo, esta propriedade também permite que o anel seja oxidado e pode manter certa estabilidade, como no caso dos complexos descritos por Pryjmoska-Ray. No caso de ligantes derivados de piridina, que são menos ricos em elétrons que os citados anteriormente, a estabilização de uma carga elevada é dificultada necessitando assim de potenciais mais elevados para a oxidação do metal.

A espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) nos mostra as transições eletrônicas. Para o complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ foram observadas quatro transições eletrônicas sendo estas em 262, 352, 463 e 566 nm. Ainda existe um ombro próximo à banda em 352 nm, porém com pouca definição. Conforme observado pela Figura 86, o comparativo entre o complexo de Ru(II) e o ligante TIMPZ indica que as bandas abaixo de 400 nm são relacionadas ao ligante e as banda em 463 e 566 nm ao metal.

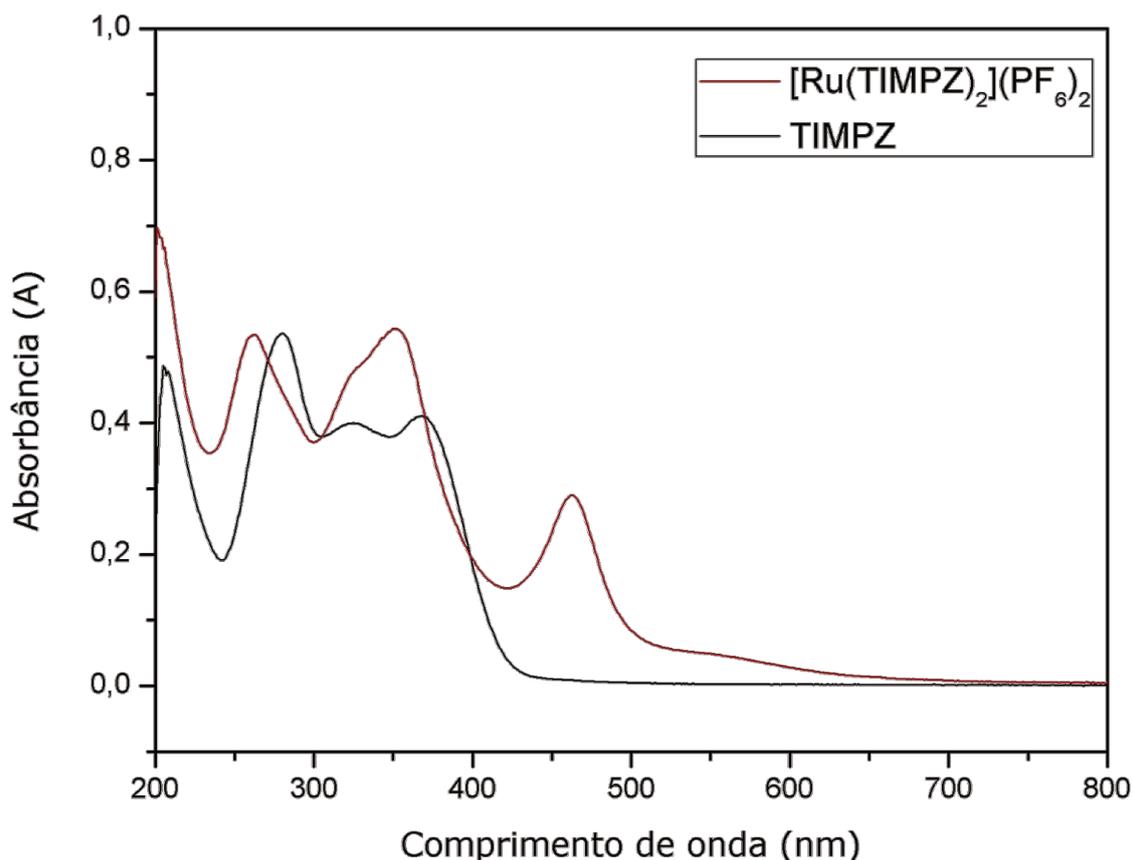


Figura 86. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de Ru(II) em etilenoglicol. Concentração do ligante $\sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o complexo $\sim 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

O espectro apresenta duas bandas localizadas em 262 e 352 nm que possuem seus coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de 16.444 e 16.780 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Estas absorções estão relacionadas com transferências de carga interna (ITC) dos anéis aromáticos imidazol e pirazina em transições eletrônicas do tipo transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$. (SWIDERSKI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018). Por conta da presença do metal, uma nova banda foi observada na região de 463 nm com ϵ de 8.883 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esta banda está relacionada com a transferência de carga do tipo metal-ligante (MLCT) dos orbitais d do metal para os orbitais antiligantes dos anéis aromáticos ($d\text{-}\pi^*$). Complexos contendo polipiridinas descritas por Carrone (CARRONE *et al.*, 2017), e terpiridinas descrita por Xiong (XIONG *et al.*, 2017) mostram complexos de rutênio(II) em que bandas na região de 440 – 505 nm são descritas com MLCT. O complexo aqui descrito apresenta-se nesta faixa e seus valores variam em razão da natureza do ligante, no entanto é condizente com o complexo formado. A Figura 87

abaixo mostra uma curva de calibração para do complexo de rutênio(II) para a determinação dos coeficientes de absorvidade molar.

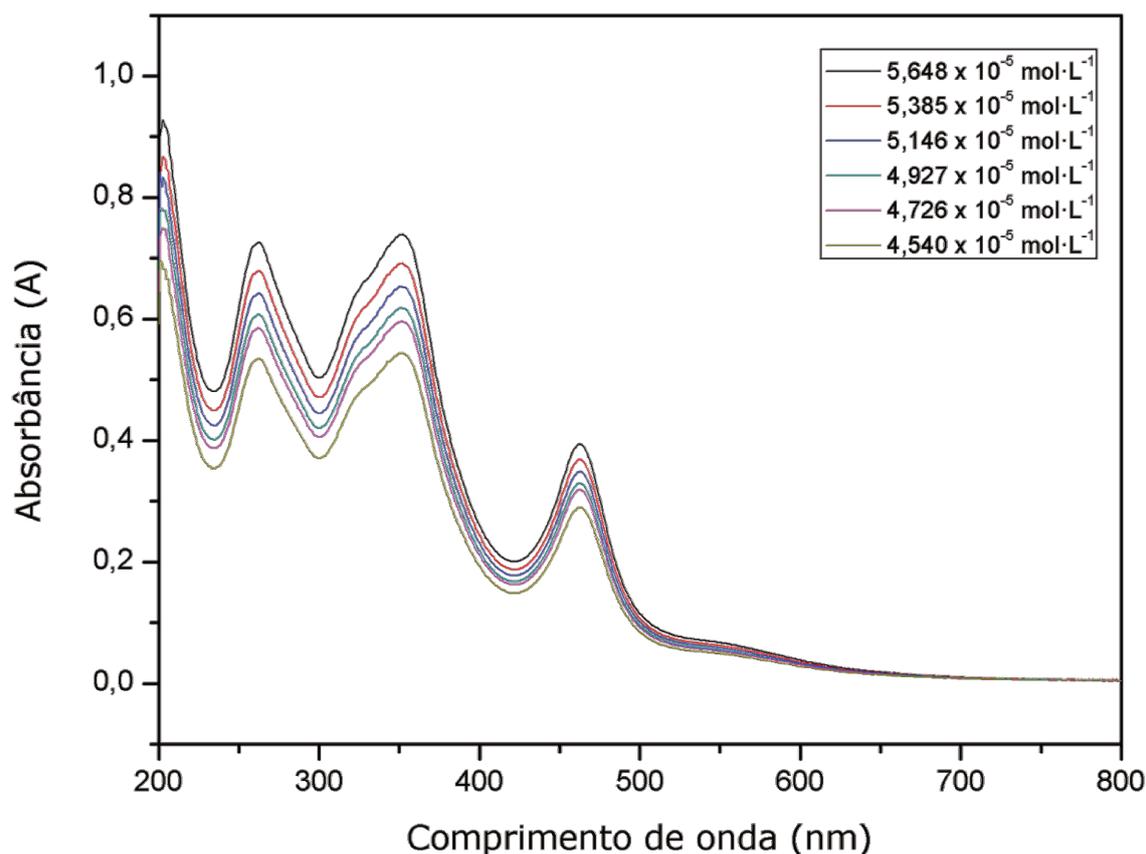


Figura 87. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Ru(II) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.

A condutimetria para o complexo de rutênio(II) apresentou valores em uma proporção de 1:2 complexo:contração. O complexo foi solubilizado em um solvente que fosse possível comparar com dados fornecidos por Geary (GEARY, 1971) na concentração de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao efetuar a primeira medida em metanol foi obtido um valor de $172 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ e quando medido em etanol o mesmo complexo apresentou um valor de $71 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tomando como base a tabela descrita por Geary, o complexo apresenta-se na estequiometria metal:ligante imaginada.

A análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi uma técnica utilizada que nos permite detectar espécies que contenham elétrons desemparelhados. Considerando que o complexo formado apresenta-se na forma de Ru(II), sendo um sistema d^6 , o mesmo não deveria apresentar sinal uma vez que é

diamagnético. A Figura 88 abaixo mostra que o espectro é caracterizado como silencioso indicando assim um sistema sem elétrons desemparelhados.

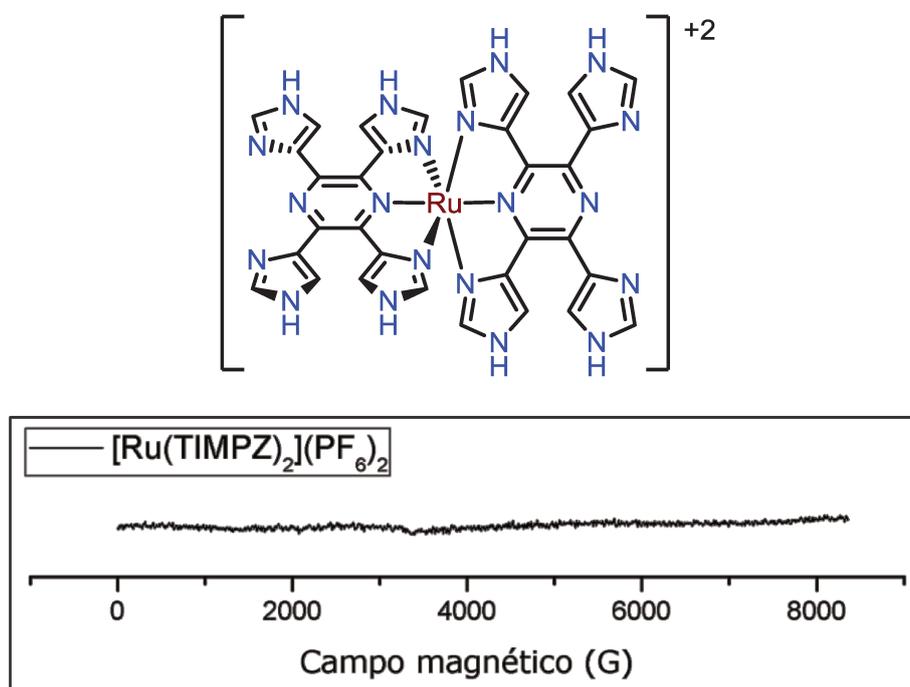


Figura 88. Espectro de EPR para o complexo de Ru(II) a 77 K.

Caso a síntese tivesse fornecido um complexo de Ru(III), um sistema d^5 que é paramagnético, haveria registro do sinal nesta técnica que poderia ser comparado com relatos da literatura. Isto foi o observado por Tang no qual desenvolveu uma série de complexos mistos que contém a espécie Ru(III) e que apresentam sinal por EPR (TANG *et al.*, 2016). Por sua vez, um complexo de Ru(II) sintetizado por Daniel nos mostra através do acoplamento das técnicas de EPR e voltametria cíclica que é possível distinguir os dois estados de oxidação. Em um primeiro momento é feita a medida de EPR para o complexo de Ru(II) no qual não apresenta nenhum sinal (linha preta, Figura 82) em seguida é aplicado um potencial redox conhecido para a oxidação do metal a Ru(III) e feito sua medida por EPR gerando sinais para a espécie paramagnética (linha vermelha, Figura 89) (DANIEL *et al.*, 2017).

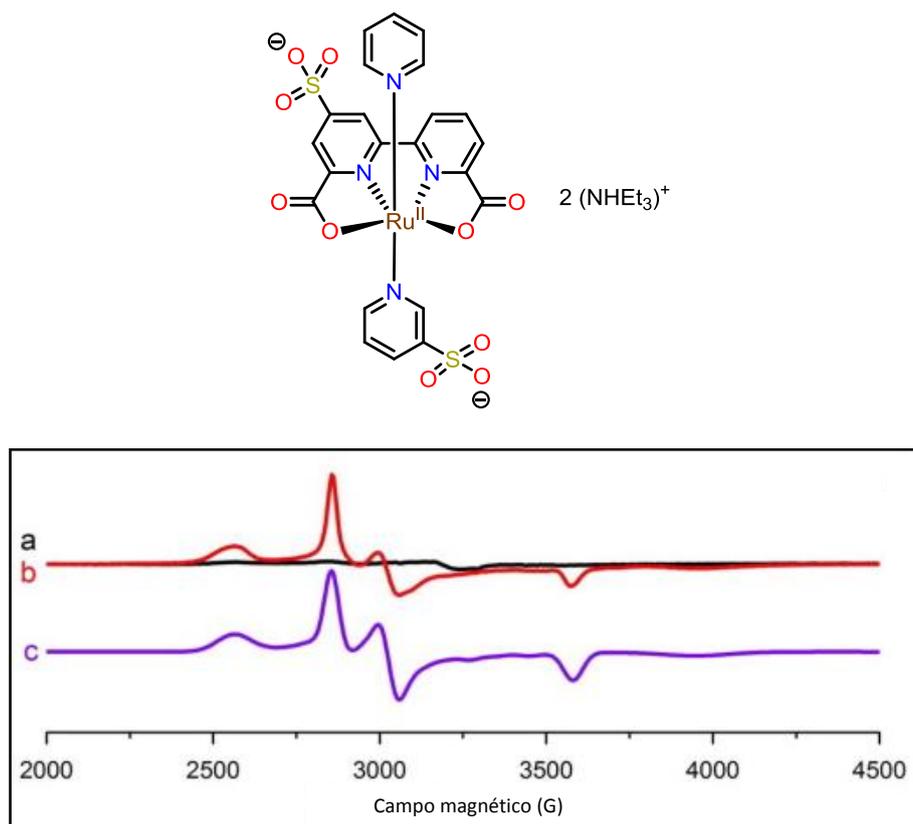


Figura 89. Espectro de EPR do complexo de Ru(II) (linha preta), espectro do mesmo complexo de Ru(II) quando submetido a potencial de oxidação definido para oxidação a Ru(III) (linha vermelha), espectro teórico para a espécie de Ru(III) (linha roxa) (DANIEL *et al.*, 2017).

Através da espectrometria de massas de alta resolução podemos observar sinais atribuídos ao complexo desejado. Quando utilizado o sal de RuCl_3 para a síntese do complexo percebemos três sinais mais intensos. O primeiro sinal em m/z 173,06969 foi relacionado com a espécie diprotonada do ligante TIMPZ ($\text{TIMPZ}+2\text{H}^+$)⁺². Esta espécie apresenta fórmula molecular $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_{10})^{+2}$ e seu valor de m/z teórico corresponde a 173,06960 com um erro em defeito de massa no valor de 0,520 ppm. O sinal em m/z 345,13165 corresponde ao ligante TIMPZ na forma monoprotônica ($\text{TIMPZ}+\text{H}^+$)⁺. Quando analisada a fórmula molecular desta espécie $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_{10})^+$ e comparado o valor experimental com o valor teórico de m/z 345,13192 temos que o erro associado está na ordem de 0,782 ppm. Por fim, o sinal em m/z 395,07629 foi atribuído ao complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$ cuja fórmula molecular é $(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_{20}\text{Ru})^{+2}$ e com um valor m/z teórico de 395,07627. Ao compararmos os valores percebemos que os

estes são muito próximos e possuem erro associado em 0,051 ppm. No entanto não verificamos a presença de nenhuma espécie de Ru(III) complexada ao ligante nem espécies com carga +3. De fato o complexo formado foi apenas com a espécie de Ru(II). A Figura 90 mostra o perfil de distribuição de massas da síntese feita a partir do sal de RuCl_3 com seus respectivos sinais m/z .

Ao repetir a síntese utilizando uma fonte de Ru(II), como no caso $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, os resultados obtidos foram muito similares. Novamente foram encontrados os sinais correspondentes ao ligante TIMPZ diprotonado e monoprotonado em m/z 173,06975 e 345,13181 e erro atribuído as análises são 0,866 e 0,319 ppm respectivamente. Para o sinal correspondente ao complexo, em m/z 395,07648 seu erro está associado em 0,532 ppm. Como esperado, não há nenhum sinal em que haja a espécie no estado de oxidação +3 coordenado ao metal conforme observado na Figura 91, indicando assim a preferência por sistemas do tipo d^6 .

A ampliação do sinal referente ao metal mostra que o metal possui um perfil isotópico bem característico. Ao comparar o dado obtido com um modelo teórico (Figura 92) vemos que são similares e que está de acordo com a presença do elemento rutênio em que suas abundâncias isotópicas relativas estão de acordo com o complexo formado.

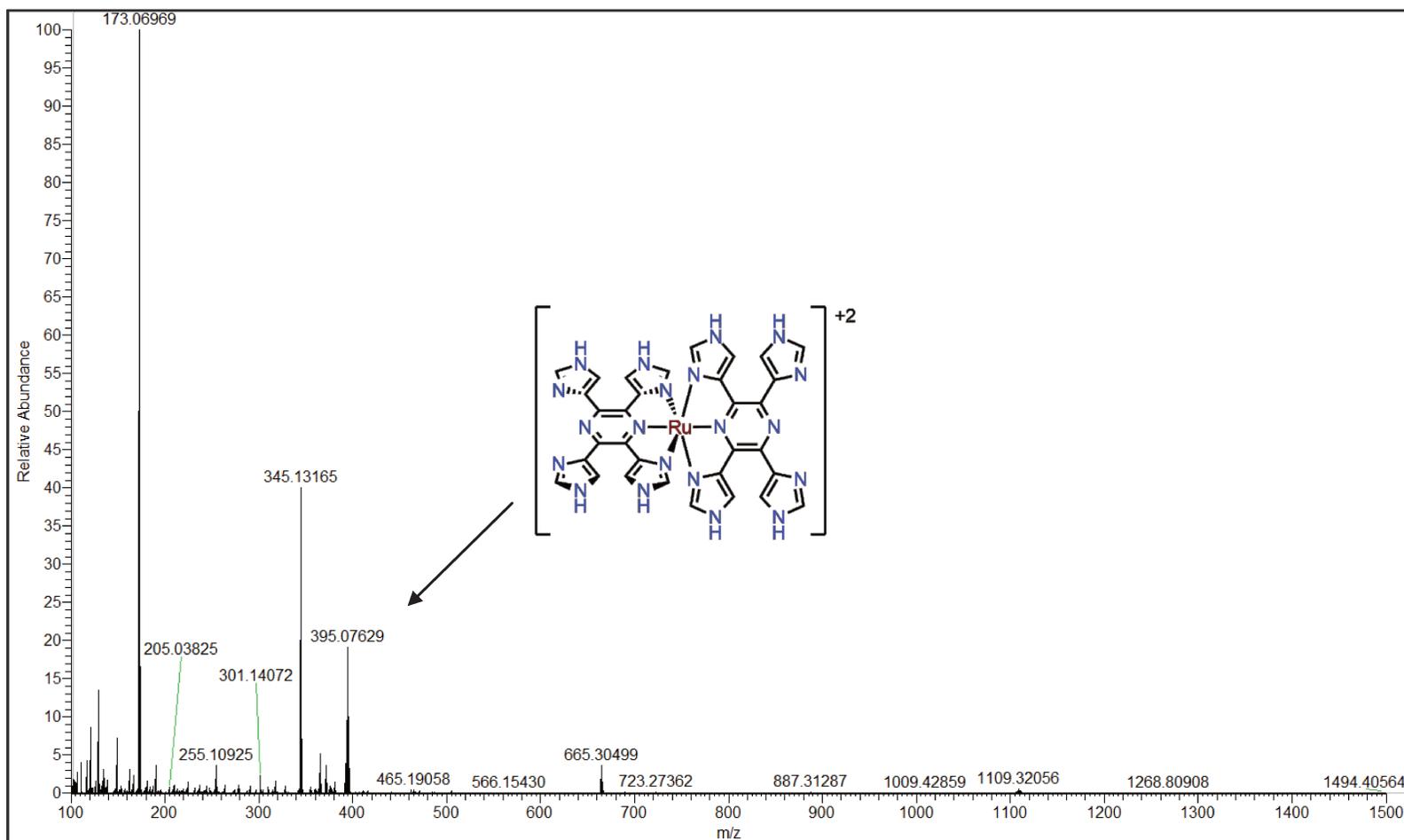


Figura 90. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Ru(II) empregando o RuCl_3 .

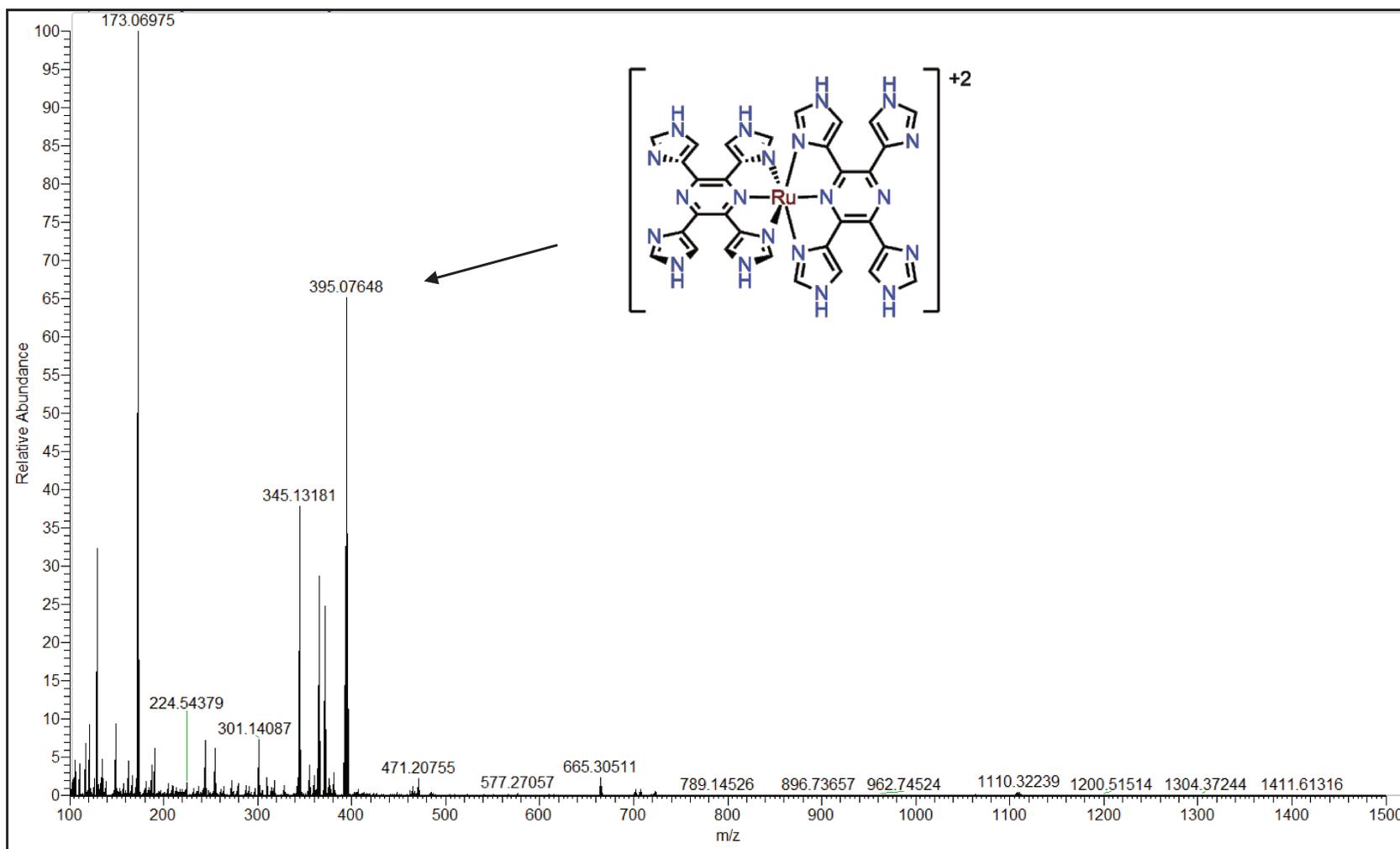


Figura 91. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Ru(II) a partir da síntese utilizando $[Ru(DMSO)_4Cl_2]$.

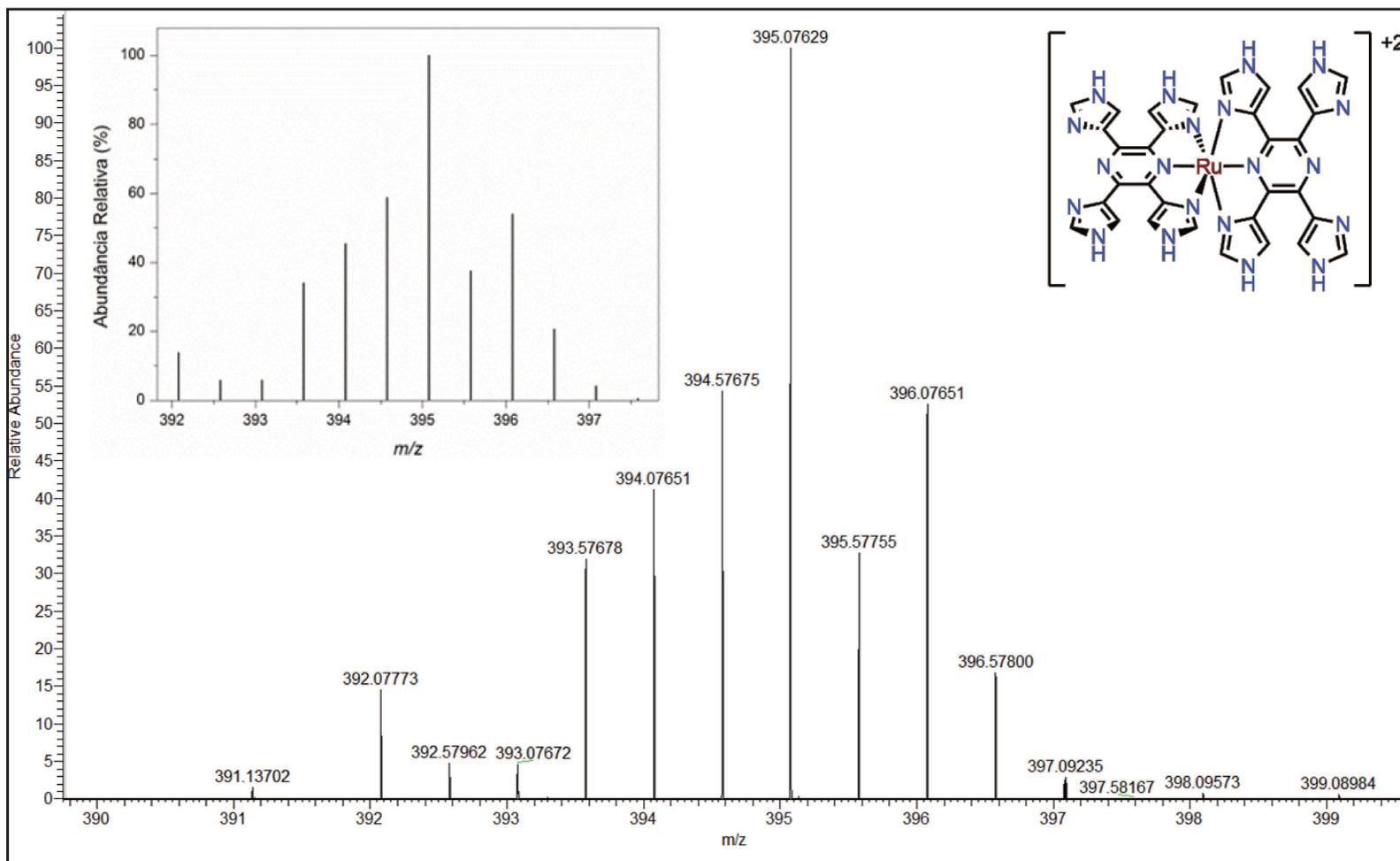


Figura 92. Espectro ampliado do complexo de rutênio(II) e distribuição do perfil isotópico para m/z 395,07629.

3.2.2 [Co(TIMPZ)₂](PF₆)₃

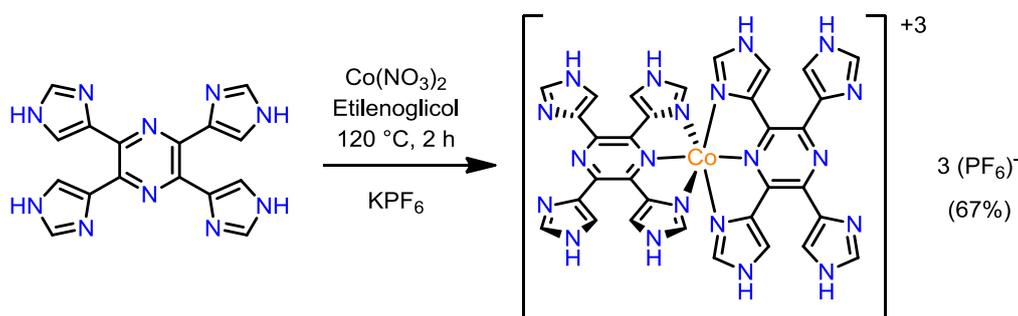


Figura 93. Síntese do complexo [Co(TIMPZ)₂](PF₆)₃.

A síntese do complexo de cobalto(III) foi possível a partir do sal de nitrato de cobalto(II) (Co(NO₃)₂). Ao iniciar a síntese rapidamente se forma uma solução que, em agitação em frasco aberto por algumas horas, leva à formação do complexo no estado de oxidação +3 do cobalto. Embora a oxidação do cobalto(II) a cobalto (III) necessite, de modo geral, de agentes oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (WILLIAMS, OLMSTED III & BRESKA III, 1989), no nosso caso aparentemente a presença do oxigênio atmosférico foi suficiente para promover a oxidação observada. O fato do ligante nitrogenado TIMPZ estabilizar elevados estados de oxidação parece ter sido fundamental para que a oxidação pelo oxigênio atmosférico tivesse sido possível (NORKUS *et al.*, 2001).

O complexo se apresenta na forma de um sólido alaranjado e seu ponto de fusão é superior a 330°C, pois alcançou o limite do equipamento utilizado sem percepção de qualquer variação física. Por espectroscopia na região do infravermelho através da Figura 94 verificamos que alguns sinais sofreram modificações quando comparados com o ligante TIMPZ. Os sinais abaixo de 1500 cm⁻¹ sofreram pouca variação e não estão bem definidos. O complexo apresentou dois novos sinais que estão relacionados ao estiramento e a deformação angular da ligação P-F em 839 e 563 cm⁻¹ respectivamente (KOCK *et al.*, 2012; ANACONA, MAGO & CAMUS, 2018). A grande modificação no espectro de IV é a ausência dos sinais na região entre 2700 e 2600 cm⁻¹ correspondentes às interações por ligação de hidrogênio, da mesma forma que o observado para os outros complexos.

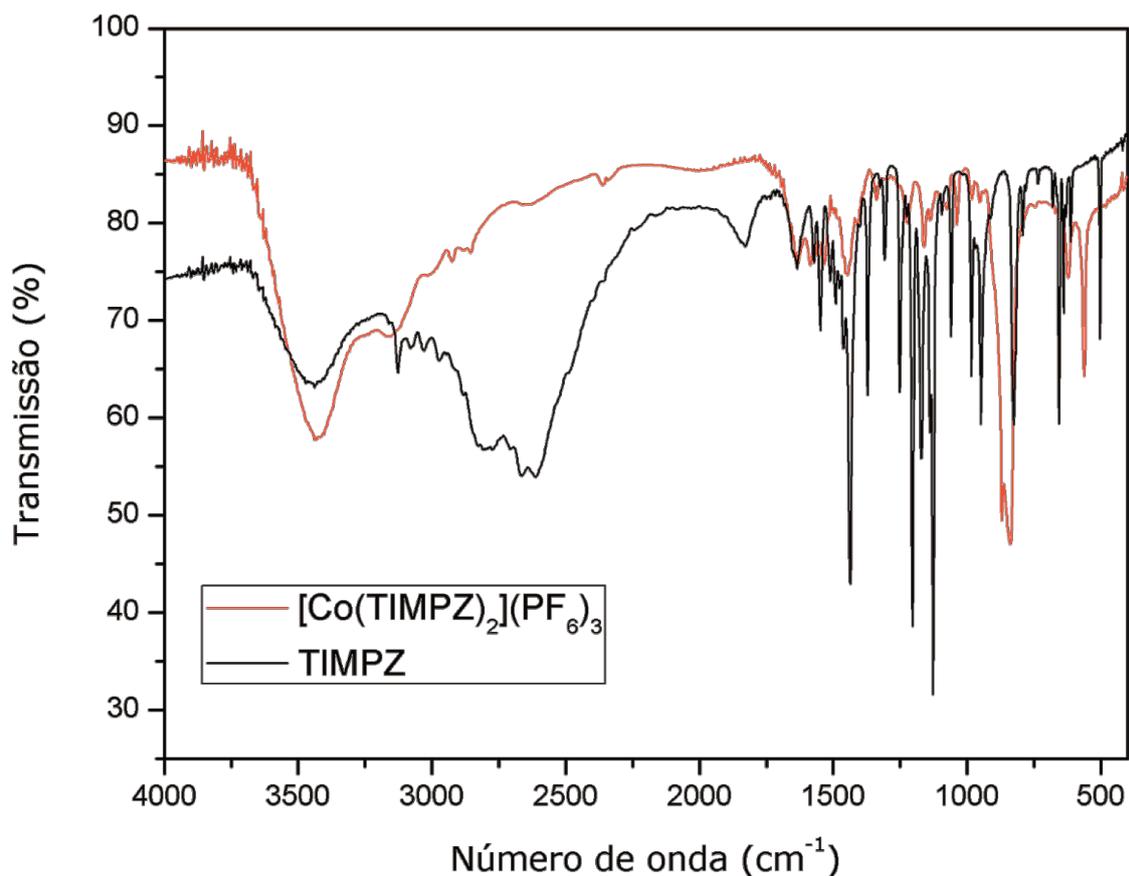


Figura 94. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo [Co(TIMPZ)₂](PF₆)₃ (laranja) em pastilha de KBr.

O complexo foi analisado por RMN ¹H no qual podem ser observados cinco sinais. Destes, quatro integram para a mesma quantidade de hidrogênios enquanto que o mais afastado de todos tem integração de aproximadamente o dobro da intensidade. Os quatro sinais entre 9,20 e 7,00 ppm são hidrogênios ligados ao carbonos dos imidazóis que foram atribuídos conforme dados demonstrados na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10. Atribuição aos hidrogênios no complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	
a	7,87	Singleto	4	
b	8,10	Singleto	4	
c	8,50	Singleto	4	
d	9,33	Singleto	4	
e	13,0	Singleto	4	

Uma característica diferente quando comparado com os sinais obtidos no complexo de rutênio(II) foram que todos os sinais foram deslocados para campo mais baixo se tornaram menos blindados. Isso pode ser decorrência da acidez do metal devido ao seu maior estado de oxidação. O sinal menos blindado (hidrogênio **e**) foi atribuído ao hidrogênio pertencente ao nitrogênio do imidazol. Neste complexo, o sinal não possui um sinal alargado e sua integração não atinge o valor de duas vezes a dos demais sinais. Novamente, a acidez do metal pode interferir em trocas com o solvente, mudando o tempo de relaxação, aumentando a velocidade de troca, e ocasionar valores afastados da integração ideal. Os sinais dos hidrogênios na posição C2 são menos blindados que os da posição C5, portanto foi atribuído que o hidrogênio **d** está na posição C2 do imidazol complexado ao centro metálico enquanto que o hidrogênio **c** está com o imidazol livre. O mesmo ocorre para os hidrogênios na posição C5 sendo o hidrogênio **b** pertencente ao C5 do imidazol complexado e o hidrogênio **a**, como mais blindado, estando no imidazol não coordenado. Alguns sinais correspondentes a solventes residuais foram identificados e assim atribuídos: 4,03; 2,11 e 1,17 ppm são referentes a acetato de etila; 3,57 ppm ao etanol e 3,33 e 2,50 ppm referentes a água e DMSO, respectivamente, presentes no solvente deuterado (GOTTLIEB, KOTLYAR & NUDELMAN, 1997). A Figura 95 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO-d_6 para o complexo de cobalto(III).

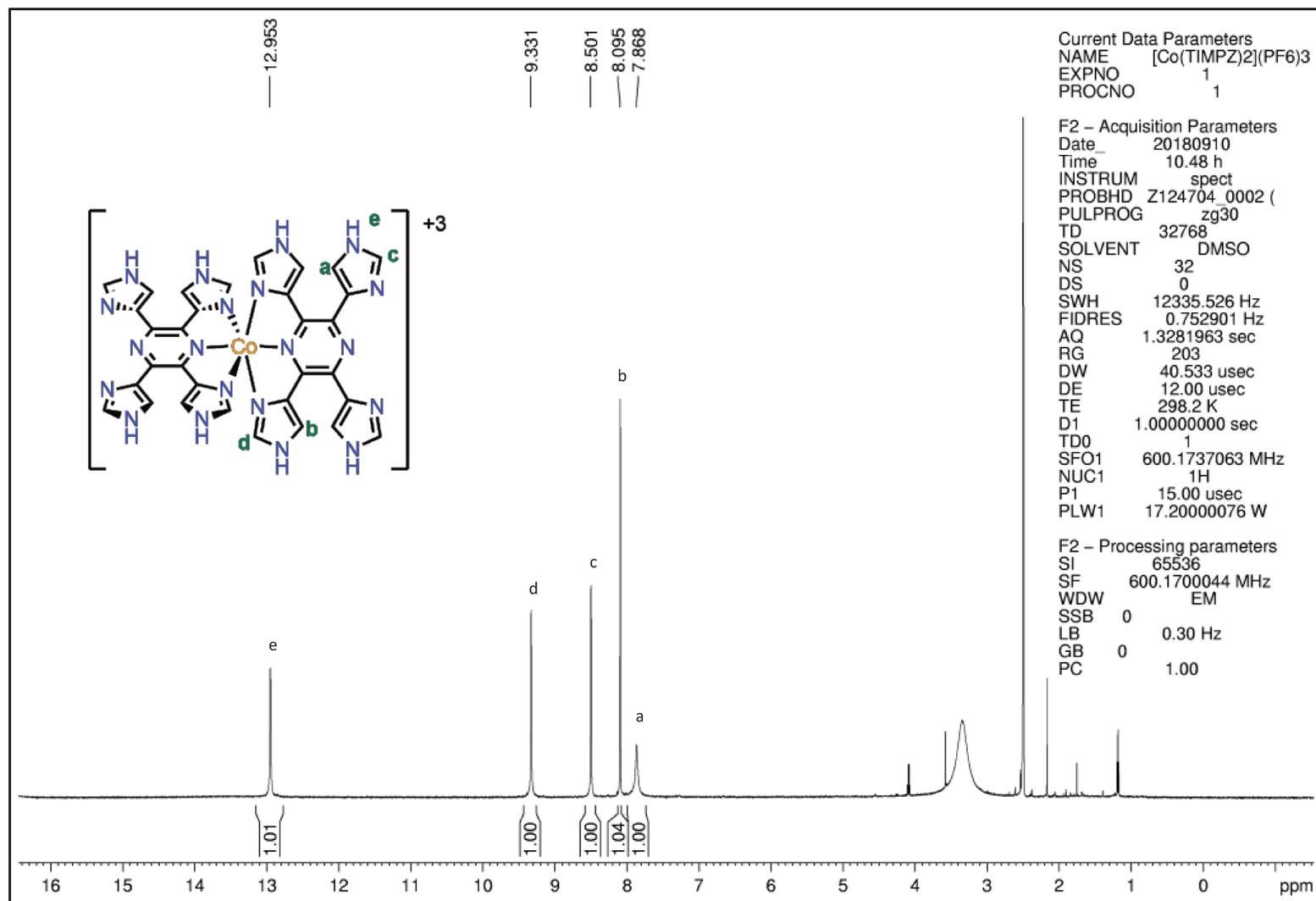
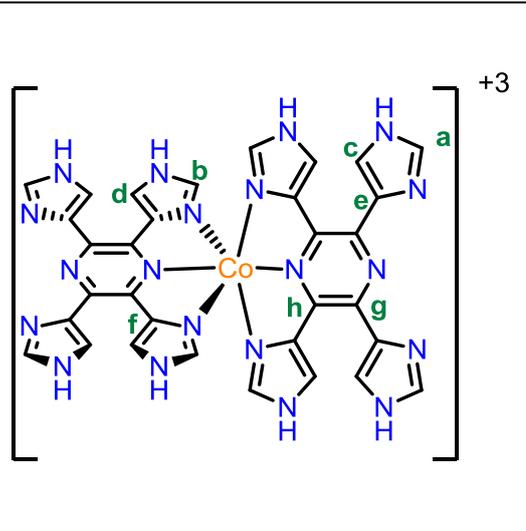


Figura 95. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (600 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou oito sinais para o complexo de Co(III). Comparando com o ligante TIMPZ percebe-se que o número de sinais é exatamente o dobro, assim como no caso do complexo de rutênio. A Tabela 11 mostra os valores dos deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos do complexo de Co(III).

Tabela 11. Atribuição aos carbonos no complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)
a	121,9
b	128,5
c	136,9
d	138,6
e	139,0
f	139,4
g	140,5
h	143,1



Pequenas variações no deslocamento químico foram observadas quando comparado com o complexo de rutênio(II), porém os sinais se apresentaram na mesma faixa: entre 110 e 150 ppm. Comparando com o sal tetraprotonado e com o complexo de rutênio(II) os carbonos foram atribuídos na ordem de menos blindado para mais blindado na seguinte ordem: carbono da pirazina, e carbonos do imidazol C4, C5 e C2. Entre os carbonos da mesma posição dos imidazóis que estão coordenados ao centro metálico de cobalto(III) e dos imidazóis não coordenados, os coordenados apresentam sinais menos blindados. Desta forma os carbonos **h**, **f**, **d** e **b** são os da ordem listada anteriormente da pirazina e imidazol coordenados. Por sua vez os carbonos **g**, **e**, **c** e **a** são pertencentes à pirazina e ao imidazol livre. Os sinais residuais em em 56 e 18 ppm são referentes ao etanol (GOTTLIEB, KOTLYAR & NUDELMAN, 1997). A Figura 96 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO-d_6 para o complexo de cobalto(III).

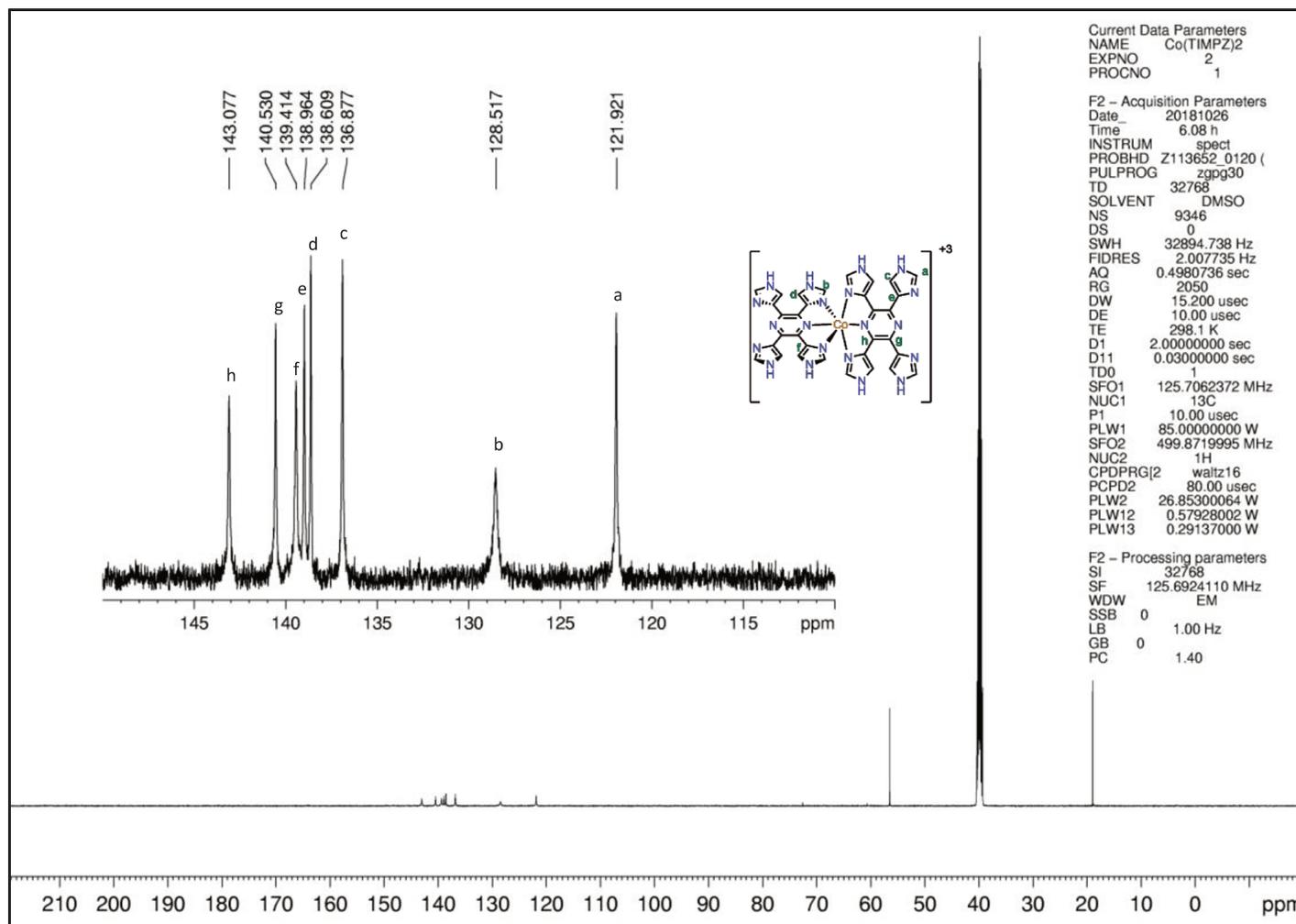


Figura 96. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO-d₆), do complexo [Co(TIMPZ)₂](PF₆)₃.

A voltametria cíclica para o complexo de cobalto(III) foi medida para avaliar os processos redox do complexo. Foi montado um sistema com base em três eletrodos sendo eles: um eletrodo de referência Ag|AgCl (Metrohm) com valor conhecido de 197 mV vs ENH (ELIAZ & GILEADI, 2018); o contraeletrodo (um eletrodo de platina) e o eletrodo de trabalho (um eletrodo de carbono vítreo). A técnica utilizada foi a deposição sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O complexo foi solubilizado em acetona na concentração de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e 10 μL foram adicionados sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Após a evaporação do solvente uma fina camada do complexo ficou depositada e assim realizou-se análise. O solvente utilizado na medida foi uma solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio na qual o complexo não é solúvel.

Para este complexo a medida foi obtida fazendo-se varreduras no sentido catódico ao invés do sentido anódico como realizado para o ligante e para o complexo de rutênio(II). Considerou-se que para obter um processo redox que levasse a oxidação do cobalto(III) a cobalto(IV) seria necessário valores de potenciais na ordem de +1,65 a +1,8 V conforme descrito por Khenkin (KHENKIN *et al.*, 2018) e que potenciais tão elevados levam à degradação do complexo e/ou do ligante. Em uma primeira abordagem foi realizada uma varredura em uma faixa de potencial ampla no sentido catódico para que pudesse verificar em qual extensão seria observado algum processo redox, em especial a redução a cobalto(II). A Figura 97 mostra como a repetição de três ciclos, na mesma velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma faixa ampla de potencial que compromete o sinal do processo redox.

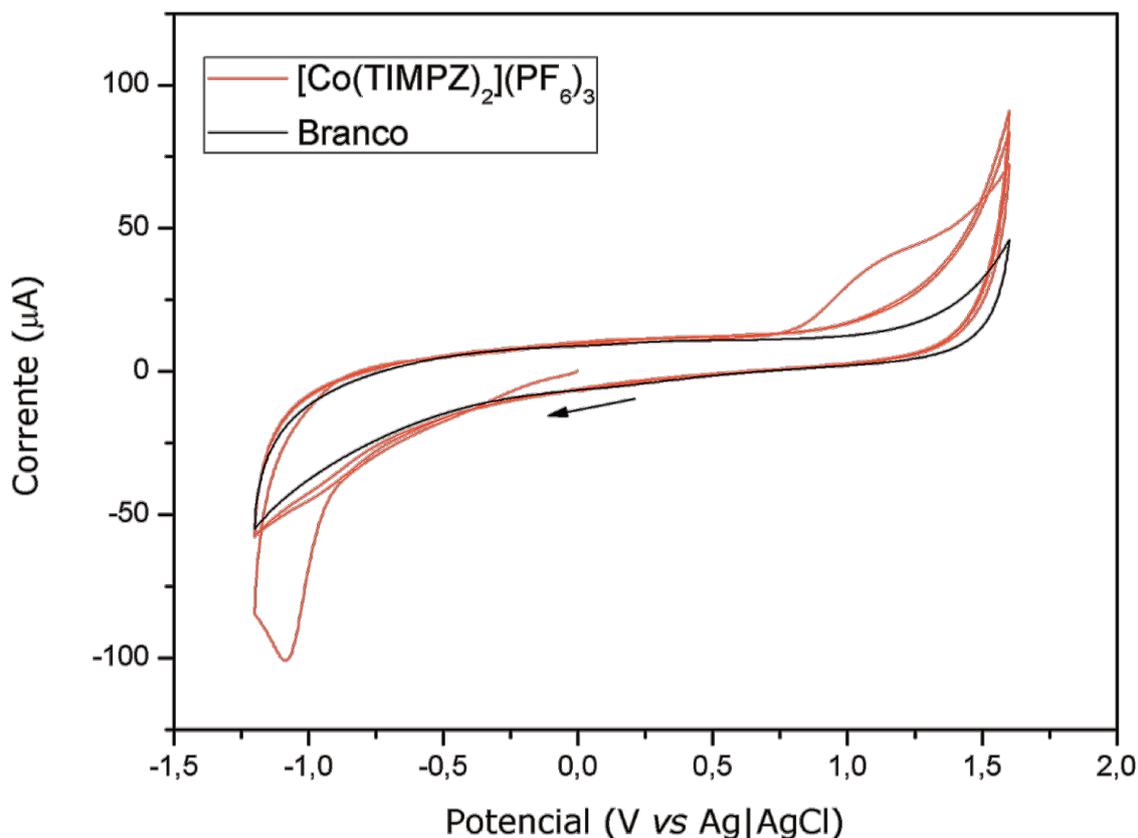


Figura 97. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na tentativa de obter um melhor resultado do processo de redução do complexo de cobalto(III) foi realizada uma segunda voltametria sob mesmas condições, porém em uma faixa de potencial menor. Nesta nova faixa de potencial um processo irreversível em $-1,08 \text{ V}$ surgiu e a curva foi perdendo intensidade à medida que cada ciclo era reiniciado (Figura 98). Esperava-se que este processo fosse a redução do cobalto(III) a cobalto(II), no entanto quando comparado com estruturas da literatura, como as descritas por Benazzi e Wang, processos contendo cobalto em potenciais tão negativos são decorrência de espécies de cobalto(I) (BENAZZI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018). Não há outro processo de redução anterior que levasse à formação da espécie cobalto(II) e em seguida uma nova redução. Neste caso temos a possibilidade da redução de Co(III)-Co(II) e Co(II)-Co(I) ocorrerem em potenciais muito próximos

mostrando apenas um processo. Independente do ocorrido, o processo é irreversível, pois para retornar novamente ao cobalto(III) há necessidade de potenciais elevados, que na faixa de varredura usada não há possibilidade para isso e mesmo que aplicado um potencial tão elevado o mesmo acabaria por degradar.

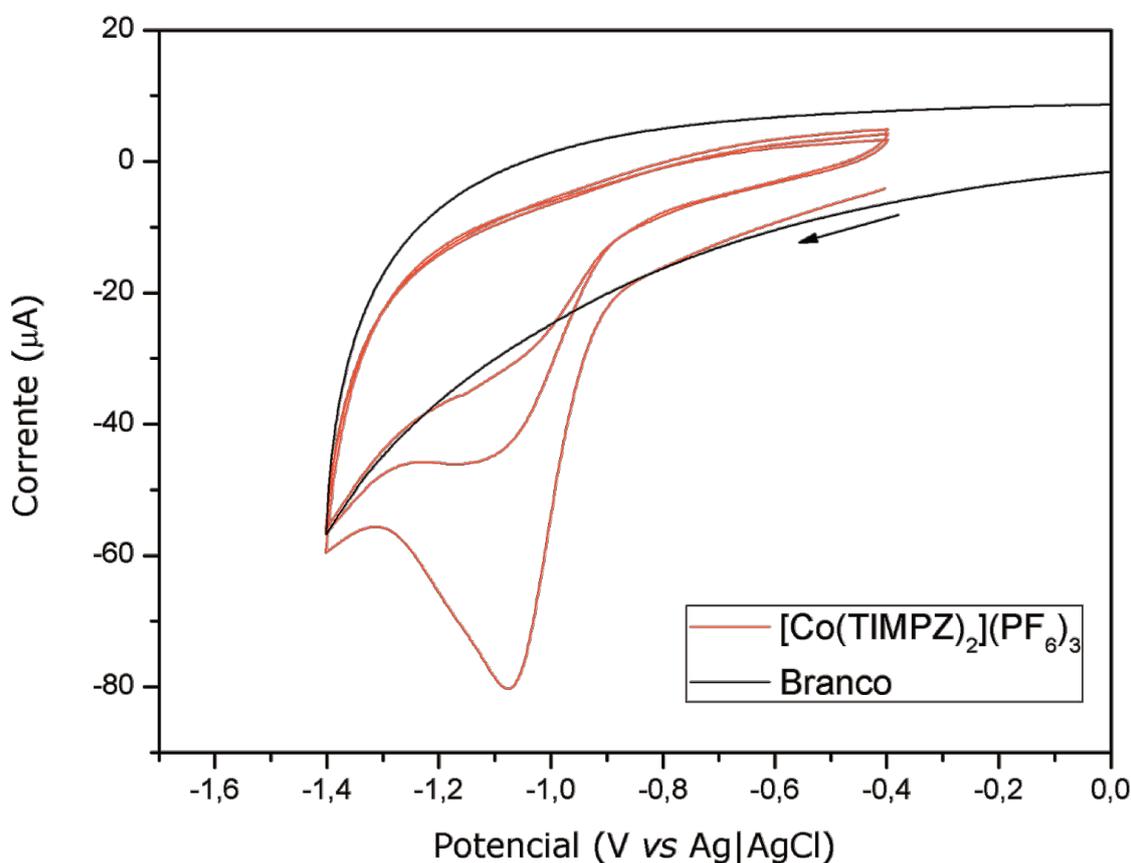


Figura 98. Voltametria cíclica em potenciais de redução comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível nos mostram as transições eletrônicas relacionadas entre o ligante e metal. Para o complexo $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ foram observadas três transições eletrônicas sendo estas em 288, 352 e 427 nm. Conforme observado pela Figura 99, o comparativo entre o complexo de $\text{Co}(\text{III})$ e o ligante TIMPZ indica que as bandas abaixo de 400 nm sejam relacionadas ao ligante e a banda em 546 nm ao metal.

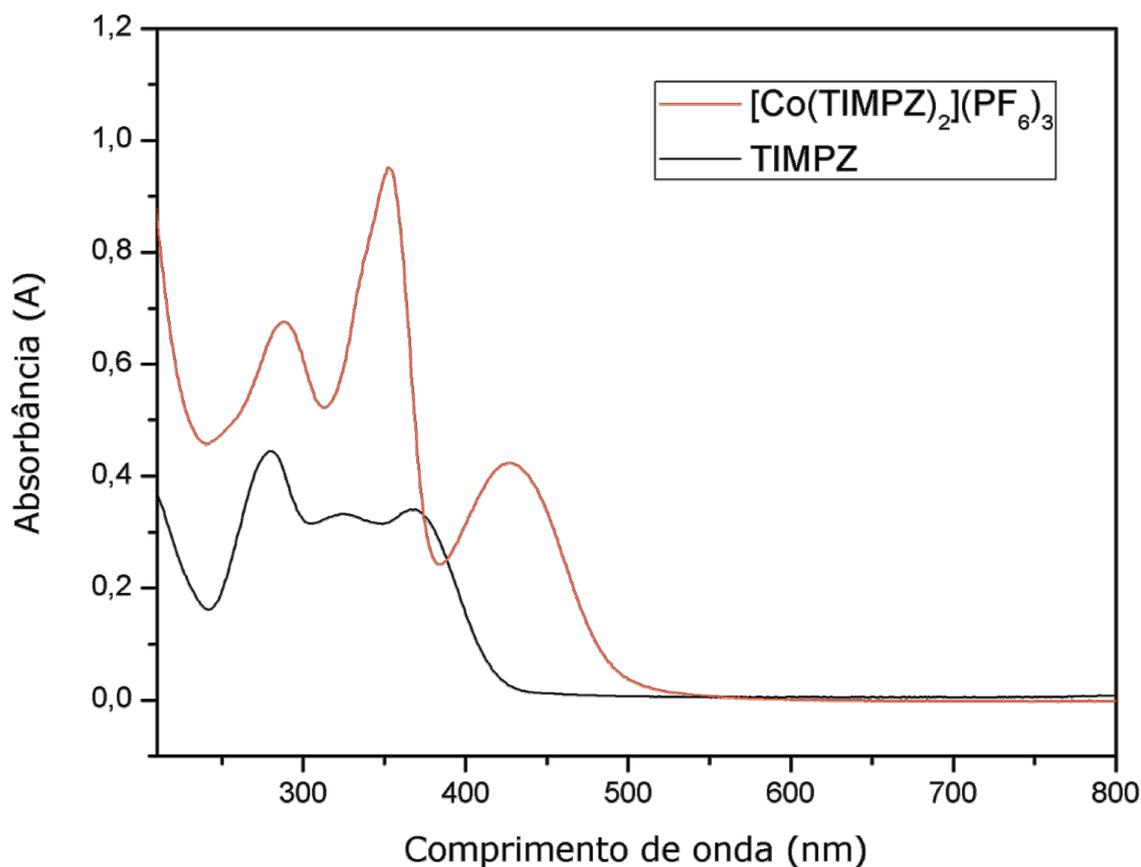


Figura 99. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de Co(III) em etilenoglicol com concentração $\sim 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos.

As bandas abaixo de 400 nm estão relacionadas a interações do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$ de transferências de carga interna dos anéis aromáticos imidazol e pirazina (SWIDERSKI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018). Comparado com o ligante apenas duas bandas foram observadas, sendo possível que uma delas pode ter sido encoberta por outra mais próxima. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ estão localizados em 288 e 352 e possuem seus coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de 37.074 e 53.463 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Por conta da presença do metal uma nova banda foi observada em 427 nm com coeficiente de absorvidade molar de 23.548 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e está relacionada com a transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT). Complexos contendo derivados de hidrazona descritos por Mathews (MATHEWS, JOSE & KURUP, 2018) apresentam o cobalto(III) no ambiente de coordenação octaédrico com bandas tipicamente nestas regiões, por volta de 415 nm, e com ϵ entre

23.000 – 25.000 mol·L⁻¹·cm⁻¹. A elas são atribuídas também a transferências do ligante ao metal. A Figura 100 abaixo mostra o perfil da curva de calibração para o complexo de Co(III).

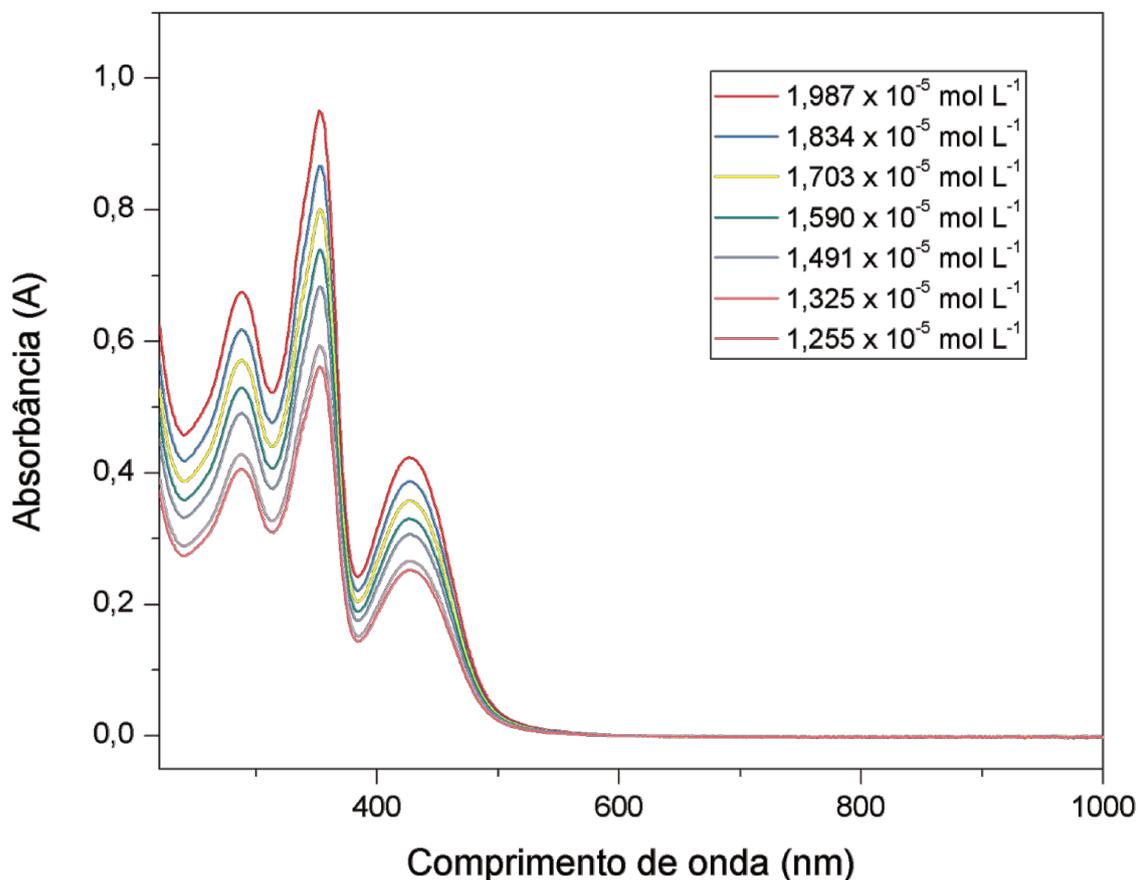


Figura 100. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Co(III) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.

A condutimetria para o complexo de cobalto(III) apresentou valores na proporção de 1:3 complexo:contraíon, como o esperado. O complexo foi solubilizado em um solvente que fosse possível comparar com dados fornecidos por Geary (GEARY, 1971) na concentração de 1,0 mmol·L⁻¹. Ao efetuar a primeira medida em metanol foi obtido um valor de 291 S·cm²·mol⁻¹ e quando medido em etanol o mesmo complexo apresentou um valor de 126 S·cm²·mol⁻¹. Tomando como base a tabela descrita por Geary o complexo apresenta-se com a estequiometria desejada, o que no conjunto de todas as técnicas indicam a presença da espécie de Co(III).

Novamente, a análise por EPR foi utilizada para a confirmação do sistema d⁶ que corresponde de fato ao cobalto(III). Considerando que o sal utilizado era de

cobalto(II), que é d^7 , a técnica por EPR nos permitiria distinguir entre estas espécies. Sendo o complexo formado apenas no estado de oxidação +3 o mesmo não deveria apresentar sinal uma vez que é diamagnético. A Figura 101 abaixo mostra que o espectro também é caracterizado como silencioso indicando assim um sistema sem elétrons desemparelhados.

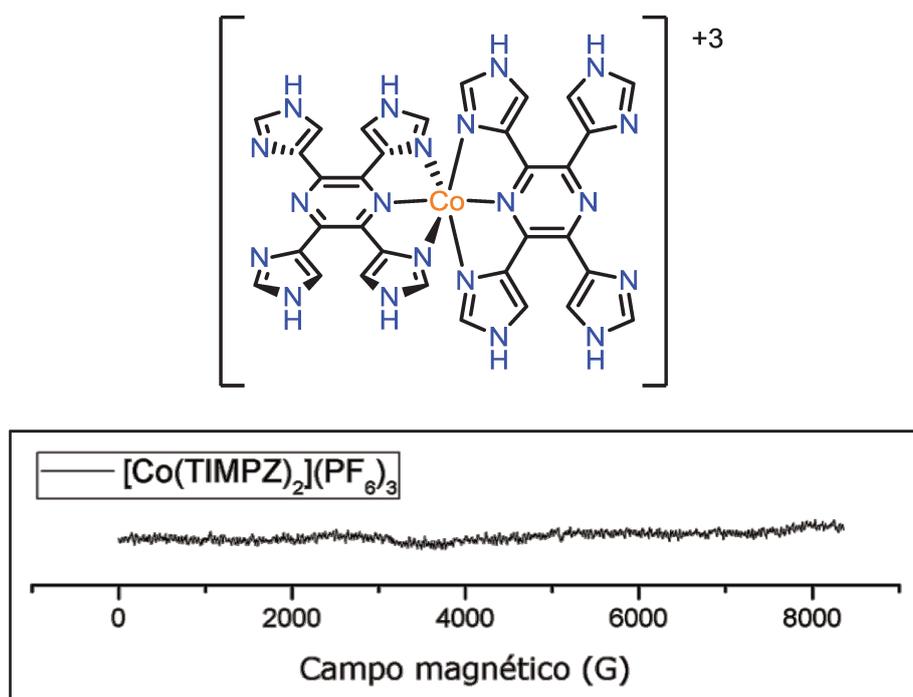


Figura 101. Espectro de EPR para o complexo de Co(III) a 77 K.

O complexo de cobalto apresentaria algum sinal por EPR se o cobalto estivesse no estado de oxidação +2, visto que este é d^7 e portanto paramagnético. Complexos contendo Co(II) descritos por Watering (WATERING *et al.*, 2018) mostra, através de dados de EPR, como este sistema paramagnético possui linhas características e definidas. Sinais entre 3000 e 3500 G evidenciam a presença do cátion no seu estado de oxidação +2 como pode ser visto pela Figura 102. Tomando como base os espectros da Figura 101 e 102 podemos verificar a distinção entre os mesmos apontando de fato a formação do complexo com o metal no estado de oxidação +3.

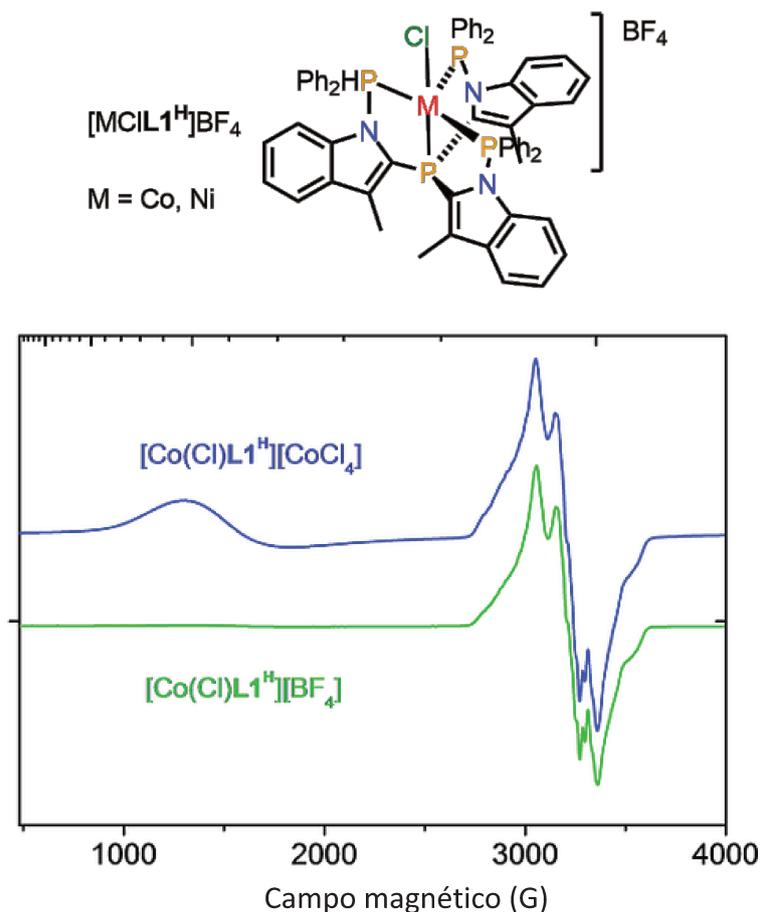


Figura 102. Espectro de EPR para o complexo de cobalto(II) $[\text{Co}(\text{Cl})\text{L1}^{\text{H}}]\text{BF}_4$ (linha verde) medido em THF a 20 K.

A espectrometria de massas de alta resolução nos permitiu observar sinais atribuídos ao complexo de cobalto(III). Observaram-se dois sinais mais intensos que estão destacados na Figura 103.

O primeiro sinal em m/z 249,06038 possui uma diferença entre os picos em 1/3 de unidade, indicando que a espécie deve ter carga +3. Analisando as estruturas possíveis, foi atribuído a este sinal a uma espécie de Co(III) sendo o complexo desejado $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2]^{+3}$ com fórmula molecular $(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CoN}_{20})^{+3}$. Esta espécie possui um valor teórico de m/z 249,06028 e comparando os valores teórico e experimental para esta espécie, chegamos a um erro de defeito de massas de 0,402 ppm. A Figura 104 mostra uma ampliação deste pico bem como a distribuição de seu perfil isotópico.

O sinal em m/z 373,08710 possui diferença entre os picos de $\frac{1}{2}$ indicando uma espécie com carga +2. Considerando que o metal em seu estado de oxidação +3 possui uma acidez maior que os cátions em estado +2, como o caso do ferro(II) e rutênio(II),

espécies desprotonadas poderiam ser geradas fornecendo outra razão m/z para o mesmo complexo. O complexo verificado no sinal m/z em 249 ao perder um hidrogênio gera uma espécie com carga +2 e como novo valor de m/z teórico 373,08678 que é um valor próximo a um dos sinais que obtemos no espectro. Comparando os valores entre estes dois sinais temos um erro de 0,858 ppm e deste modo o atribuímos à espécie $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2-1\text{H}]^{+2}$ com fórmula molecular $(\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{CoN}_{20})^{+2}$, que pode ser visto através da Figura 105.

Um pequeno sinal de m/z em 745,16614 possui distância entre os sinais de seu perfil isotópico de 1 unidade de massas, sugerindo uma carga +1 para a espécie identificada. Foi atribuído outra espécie de Co(III) com a perda de dois hidrogênios, na forma de $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2-2\text{H}]^+$. Este íon possui fórmula molecular $(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CoN}_{20})^+$ e razão m/z de 745,16628 (Figura 106). Relacionando os valores teórico e experimental para esta espécie, o erro da medida é de 0,188 ppm.

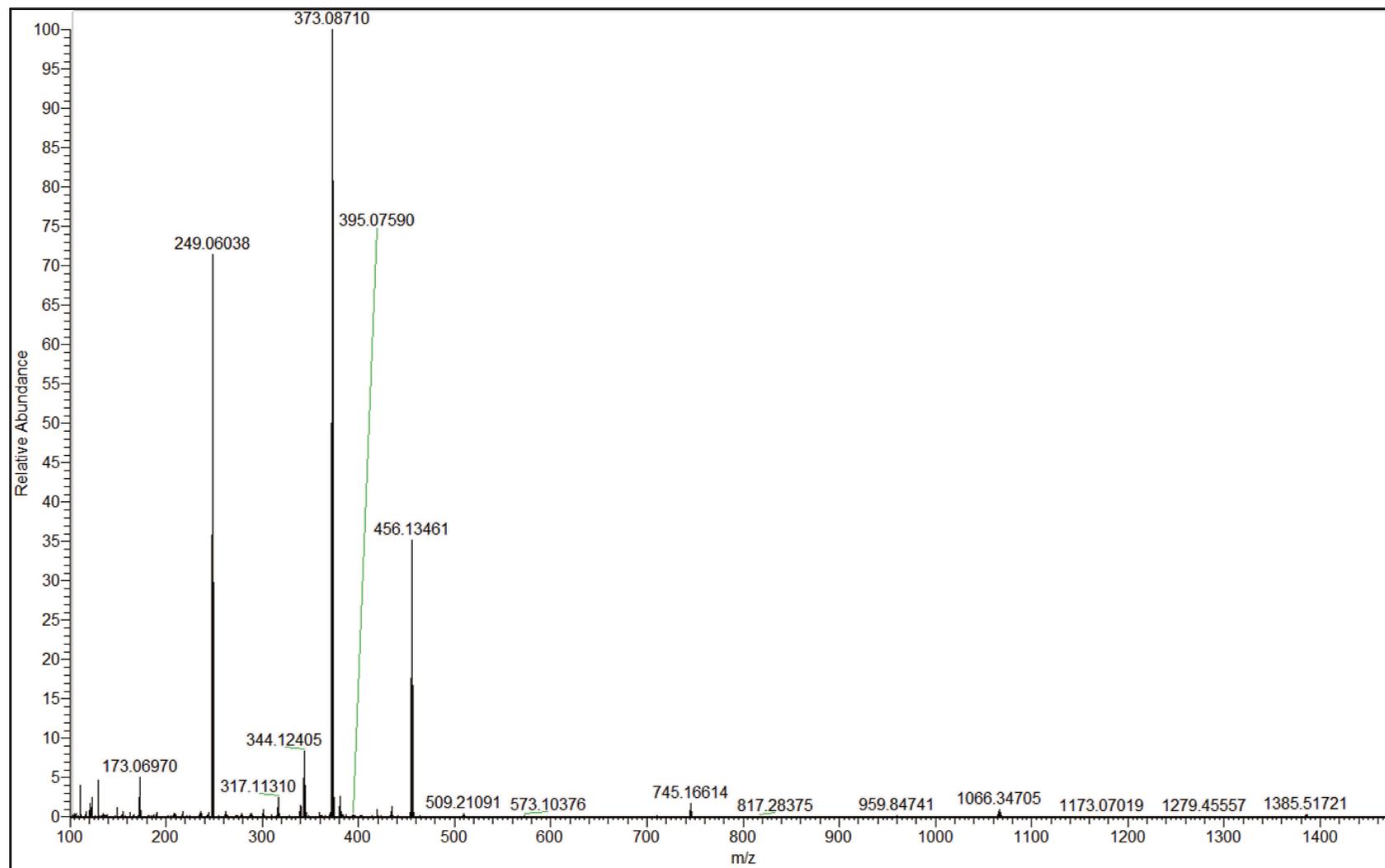


Figura 103. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Co(III).

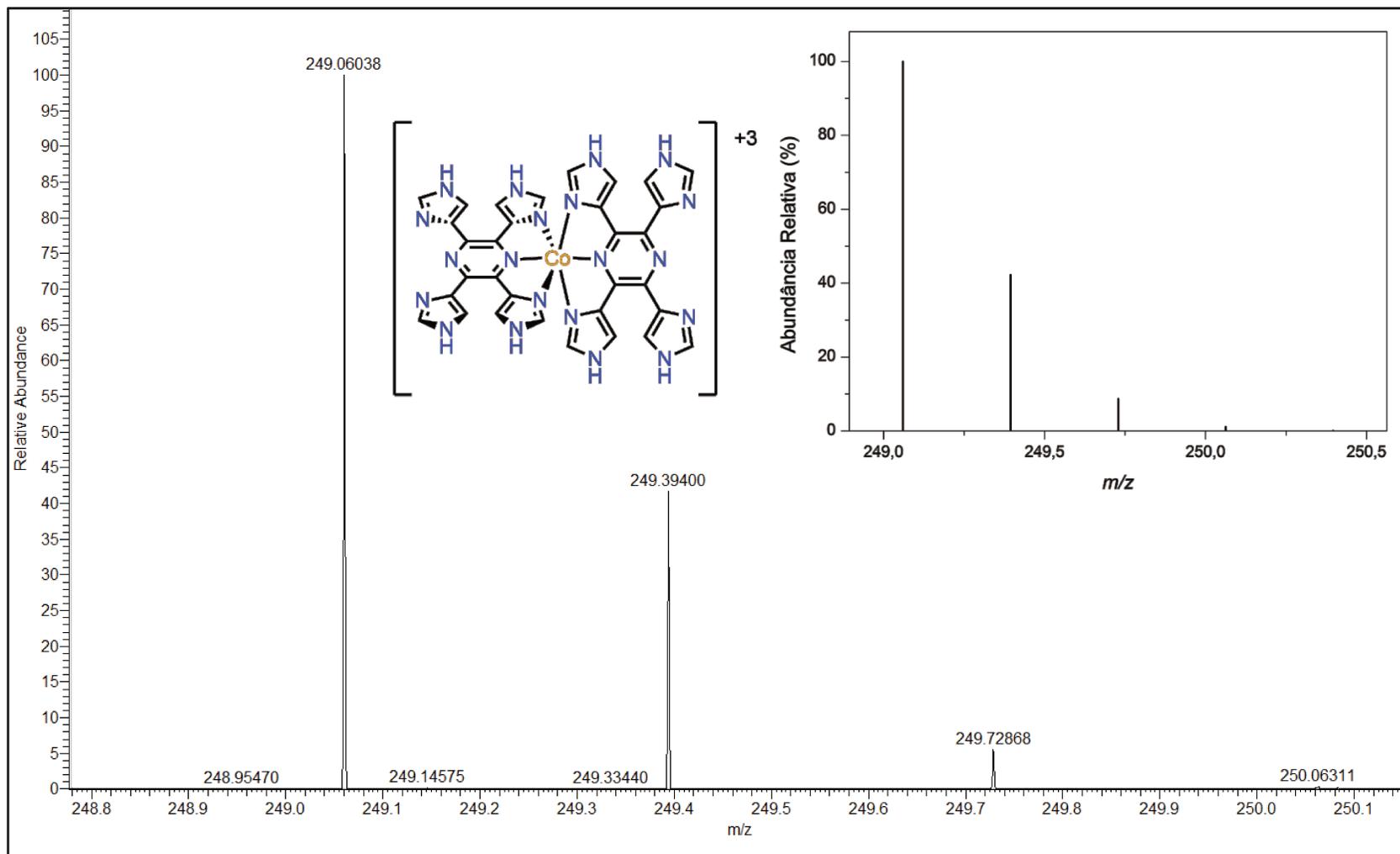


Figura 104. Espectro ampliado e perfil isotópico teórico da espécie de Co(III) em m/z 249,06038.

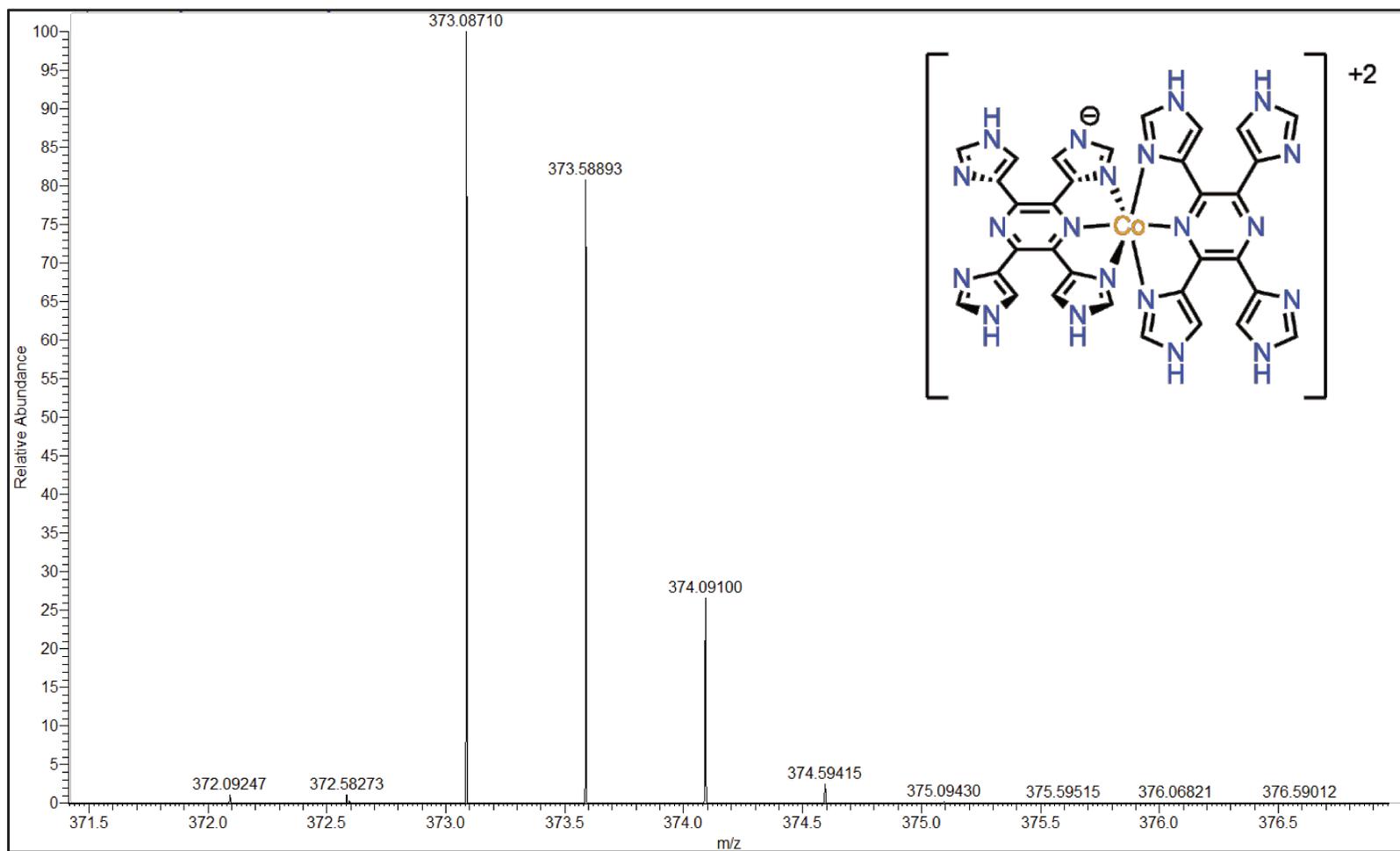


Figura 105. Espectro de massas de alta resolução do referente à espécie atribuída $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2\text{-1H}]^{+2}$ em m/z 373,08710.

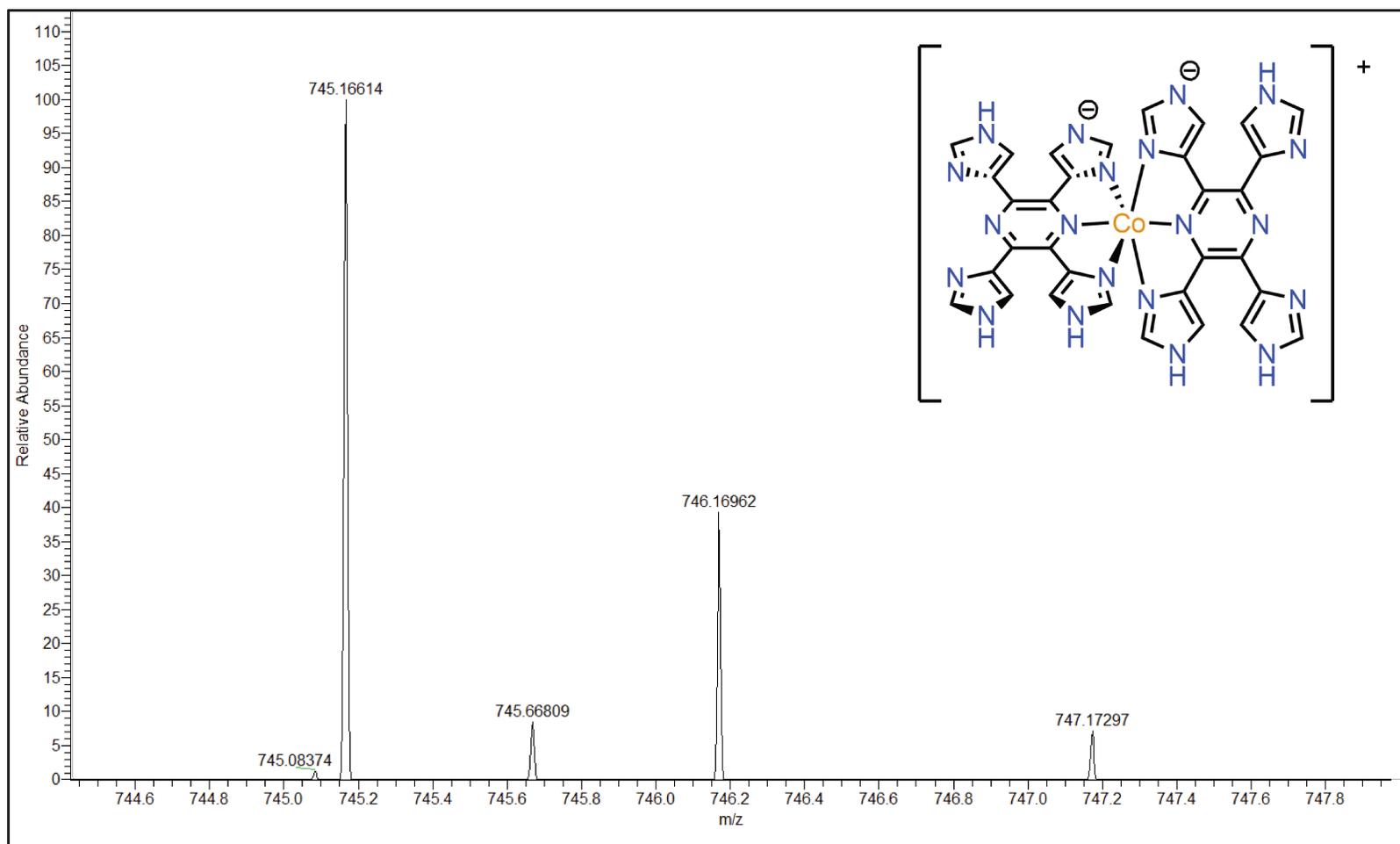


Figura **106.** Espectro ampliado e perfil isotópico da espécie de Co(III) em m/z 745,16614.

3.2.3 $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$

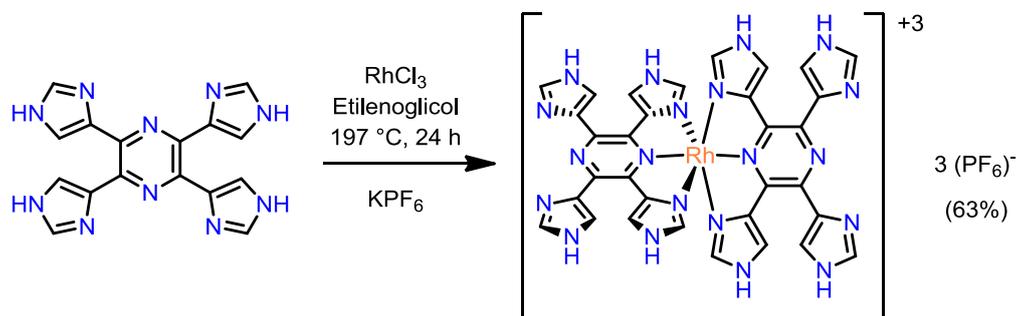


Figura 107. Síntese do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$.

A síntese do complexo de ródio(III) foi realizada a partir do sal de cloreto de ródio(III) (RhCl_3). Considerando o fato de termos um sal metálico relativamente inerte, a síntese foi mantida sobre refluxo em etilenoglicol. Ao iniciar o refluxo, rapidamente uma solução laranja foi formada, no entanto, após precipitação com hexafluorofosfato, o complexo apresenta-se na forma de um sólido alaranjado. Seu ponto de fusão é superior a $330\text{ }^\circ\text{C}$, pois alcançou o limite do equipamento utilizado sem percepção de qualquer variação física em sua estrutura. Por espectroscopia na região do infravermelho através da Figura 108 verificamos que alguns sinais sofreram modificações quando comparados com o ligante TIMPZ. Os sinais abaixo de 1500 cm^{-1} sofreram pouca variação e não estão bem definidos. O complexo apresentou dois novos sinais que estão relacionados ao estiramento e deformação angular da ligação P-F em 837 e 563 cm^{-1} respectivamente (KOCK *et al.*, 2012; ANACONA, MAGO & CAMUS, 2018). A grande modificação é referente à ausência dos sinais na região entre 2700 e 2600 cm^{-1} correspondentes às interações por ligação de hidrogênio. Uma vez que os nitrogênios ao formarem a ligação com o metal deixam de formar esta interação e, portanto se torna ausente no espectro.

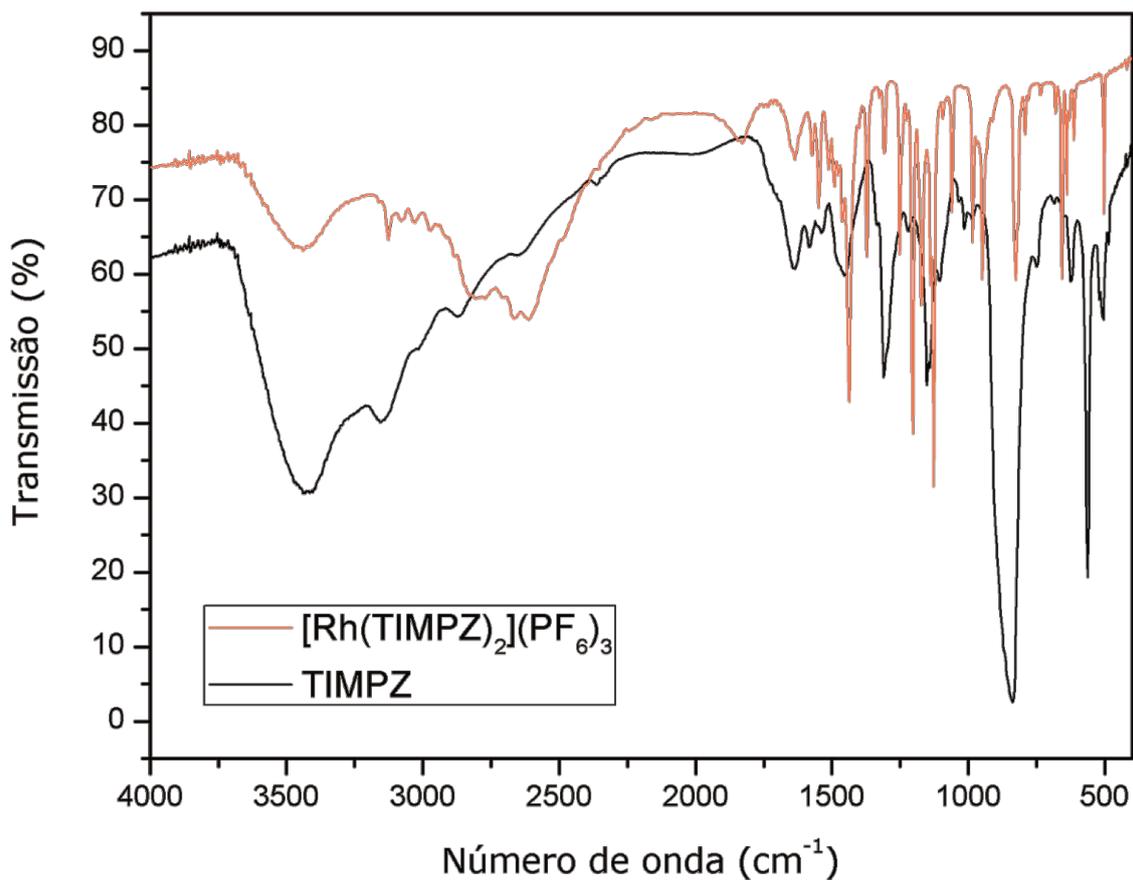
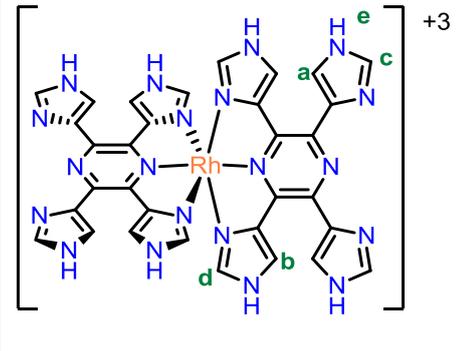


Figura 108. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ (laranja) em pastilha de KBr.

O complexo foi analisado por RMN ¹H no qual pode ser observada a presença de cinco sinais. Todos os sinais integram para a mesma quantidade de hidrogênios. Os quatro sinais entre 9,60 e 8,00 ppm são hidrogênios ligados aos carbonos dos imidazóis, enquanto que o sinal mais afastado é o hidrogênio ligado ao nitrogênio. Os sinais foram atribuídos conforme dados demonstrados na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12. Atribuição aos hidrogênios no complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração
a	8,11	Singleto	4
b	8,37	Singleto	4
c	8,50	Singleto	4
d	9,57	Singleto	4
e	13,0	Singleto	4



Assim como no caso do complexo de cobalto(III) todos os sinais foram deslocados para campo mais baixo. Mais uma vez, isso pode estar em decorrência da acidez do metal devido ao seu maior estado de oxidação. O sinal menos blindado (hidrogênio **e**) foi atribuído ao hidrogênio pertencente ao nitrogênio do imidazol. Neste complexo, este sinal não está alargado e seu valor não se aproxima de uma integração com o dobro da intensidade dos demais sinais. Novamente, a acidez do metal pode interferir em trocas com o solvente e ocasionar em valores distintos. Os sinais dos hidrogênios na posição C2 são menos blindados que os da posição C5, portanto foi atribuído que o hidrogênio **d** está na posição C2 do imidazol complexado ao centro metálico enquanto que o hidrogênio **c** está com o imidazol livre. O mesmo ocorre para os hidrogênios na posição C5 sendo o hidrogênio **b** pertencente ao C5 do imidazol complexado e o hidrogênio **a**, como mais blindado, estando no imidazol livre. Alguns sinais correspondentes a solventes residuais foram identificados em 3,33 e 2,50 ppm referentes a água e DMSO, respectivamente, presentes no solvente deuterado. Sinais em 3,57 e 1,12 ppm referente ao etanol residual (GOTTLIEB, KOTLYAR & NUDELMAN, 1997). A Figura 109 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO-d_6 para o complexo de ródio(III).

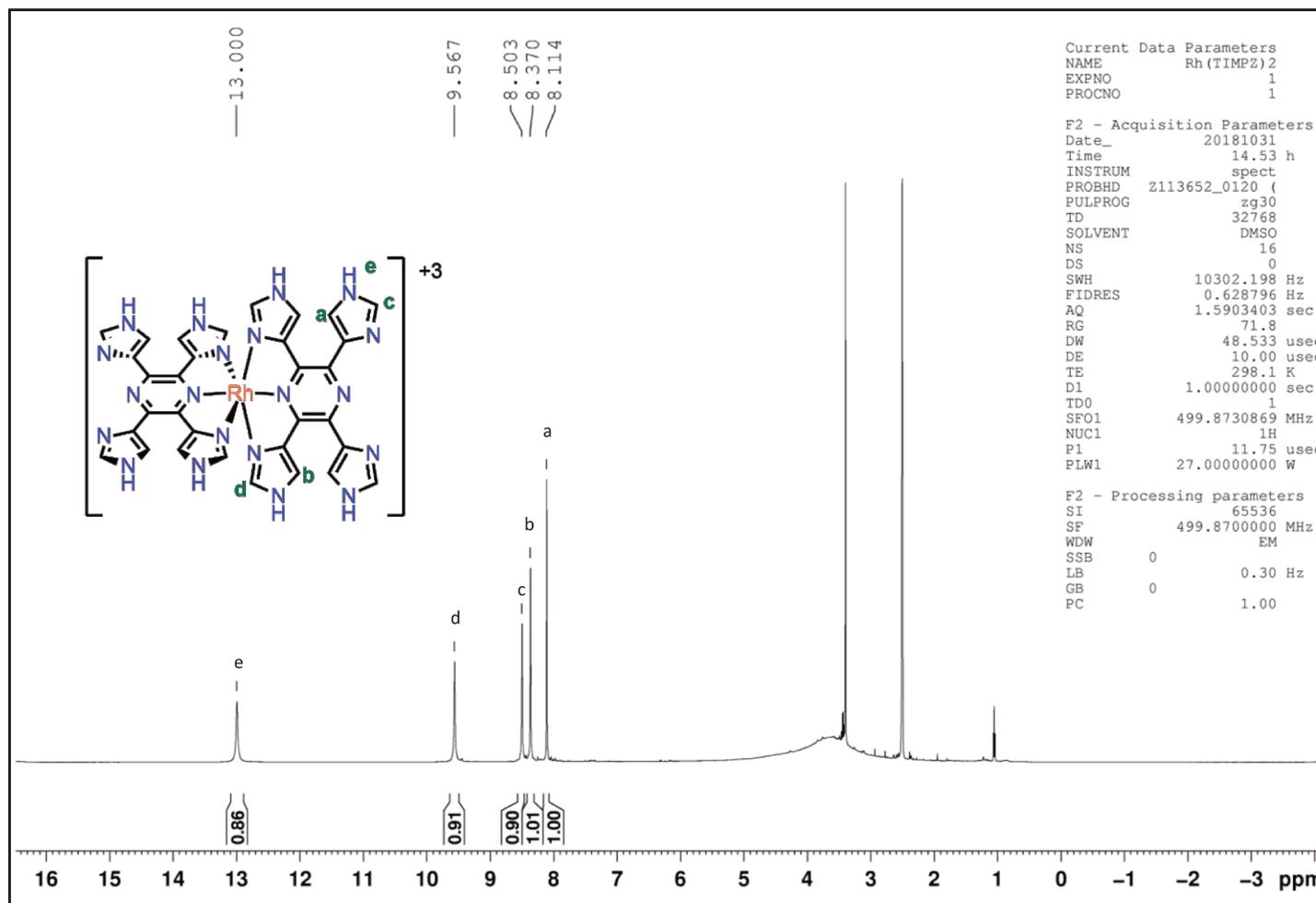
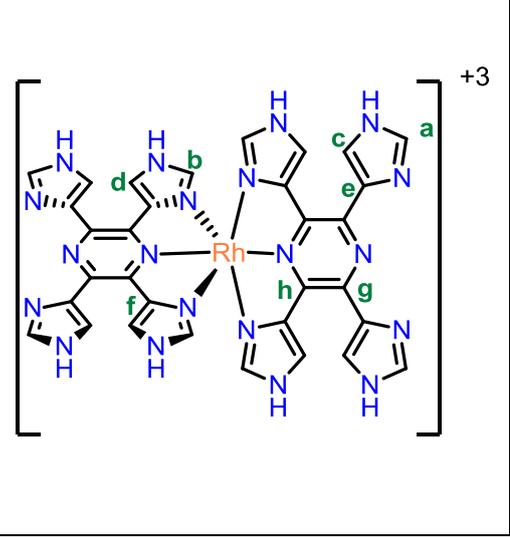


Figura 109. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (500 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[Rh(TIMPZ)_2](PF_6)_3$.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou sete sinais para o complexo de Rh(III). Comparado com os complexos de Ru(II) e Co(III) apresenta um sinal a menos. A Tabela 13 mostra os valores dos deslocamentos químico atribuídos aos carbonos do complexo de Rh(III).

Tabela 13. Atribuição aos carbonos no complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)
a	122,6
b	126,8
c	137,0
d	138,6
e	138,9
f	139,6
g	-
h	144,0



Quando comparado com o complexo de Co(III) vemos que os sete sinais são muito similares e com pouca variação nos deslocamentos químicos. No entanto um sinal, em aproximadamente 140 ppm, não foi verificado no complexo de ródio. Este sinal, correspondente a **g** no complexo de Co(III), é atribuído a um carbono quaternário. Os demais sinais são correlacionados da mesma maneira que no complexo de Co(III). O sinal em 63 ppm é referente ao etilenoglicol residual e em 56 e 18 ppm referente ao etanol (GOTTLIEB, KOTLYAR & NUDELMAN, 1997). A Figura 110 apresenta o espectro de carbono para o complexo de ródio(III).

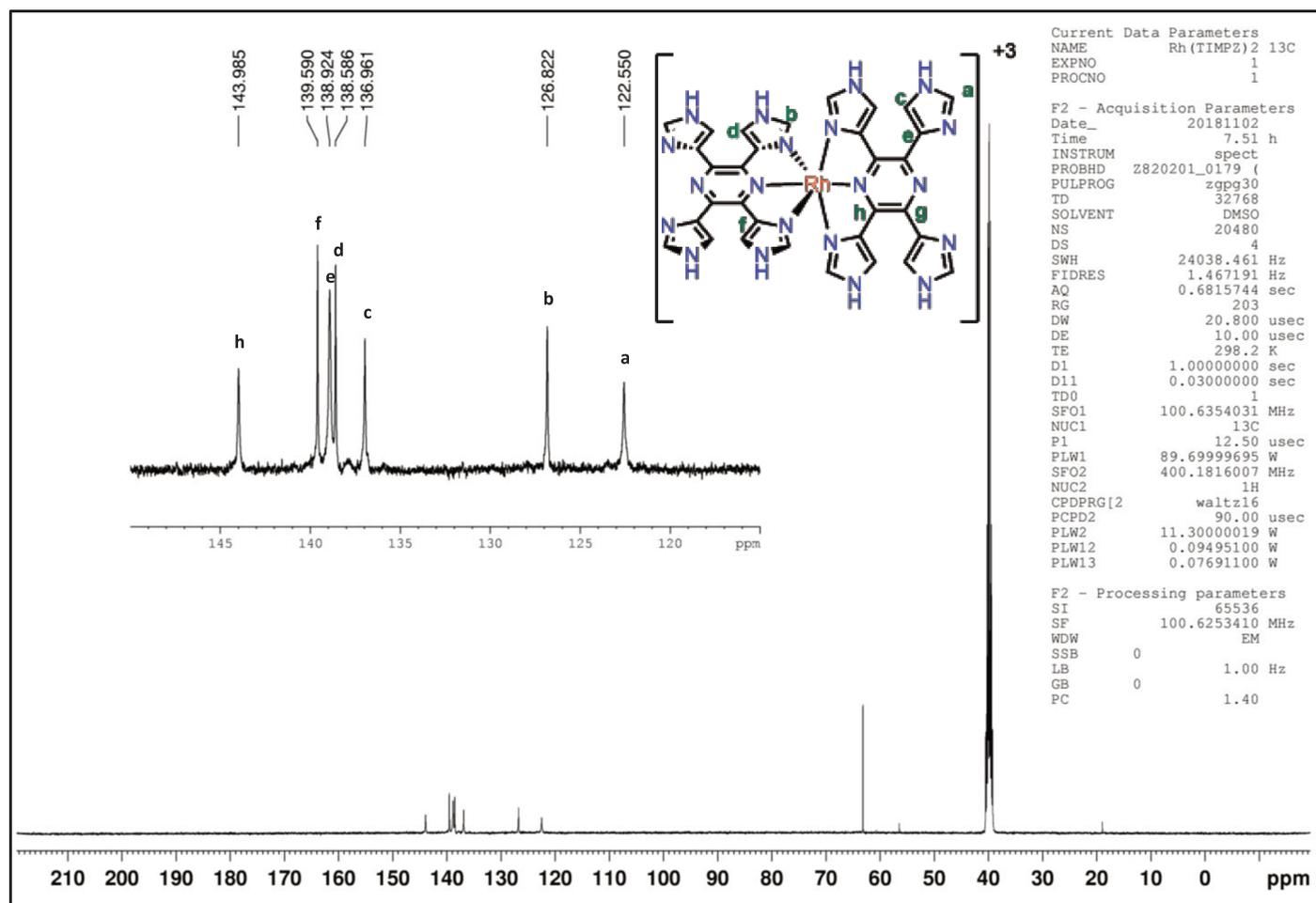


Figura 110. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (400 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$.

A voltametria cíclica para o complexo de ródio(III) foi medida a fim de avaliar os processos redox envolvidos. Foi montado um sistema com três eletrodos sendo eles: um eletrodo de referência (Ag|AgCl, Metrohm) com valor conhecido de 197 mV vs ENH (ELIAZ & GILEADI, 2018); um contraeletrodo (um eletrodo de platina), e o eletrodo de trabalho (um eletrodo de carbono vítreo). A técnica utilizada foi a deposição sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O complexo foi solubilizado em acetona em uma concentração de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e foram adicionados 10 μL sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Após evaporação do solvente uma fina camada do complexo ficou depositada e posteriormente submetida à análise. O eletrólito de suporte utilizado na análise foi uma solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio no qual o complexo não é solúvel.

Para este complexo a medida foi obtida fazendo-se varreduras no sentido catódico similar ao ocorrido para o complexo de cobalto(III). Considerou-se que para obter um processo redox que levasse à oxidação do ródio(III) a ródio(IV) seria necessário valores de potenciais na ordem de +1,77 V conforme descrito por Adinarayana (ADINARAYANA *et al.*, 2018), potenciais tão elevados poderiam levar à degradação do complexo e/ou ligante. Neste caso não se repetiu corridas em potenciais elevados e partiu-se para potencial negativo para a obtenção dos processos de redução. A Figura 111 mostra como a repetição de três ciclos, na mesma velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

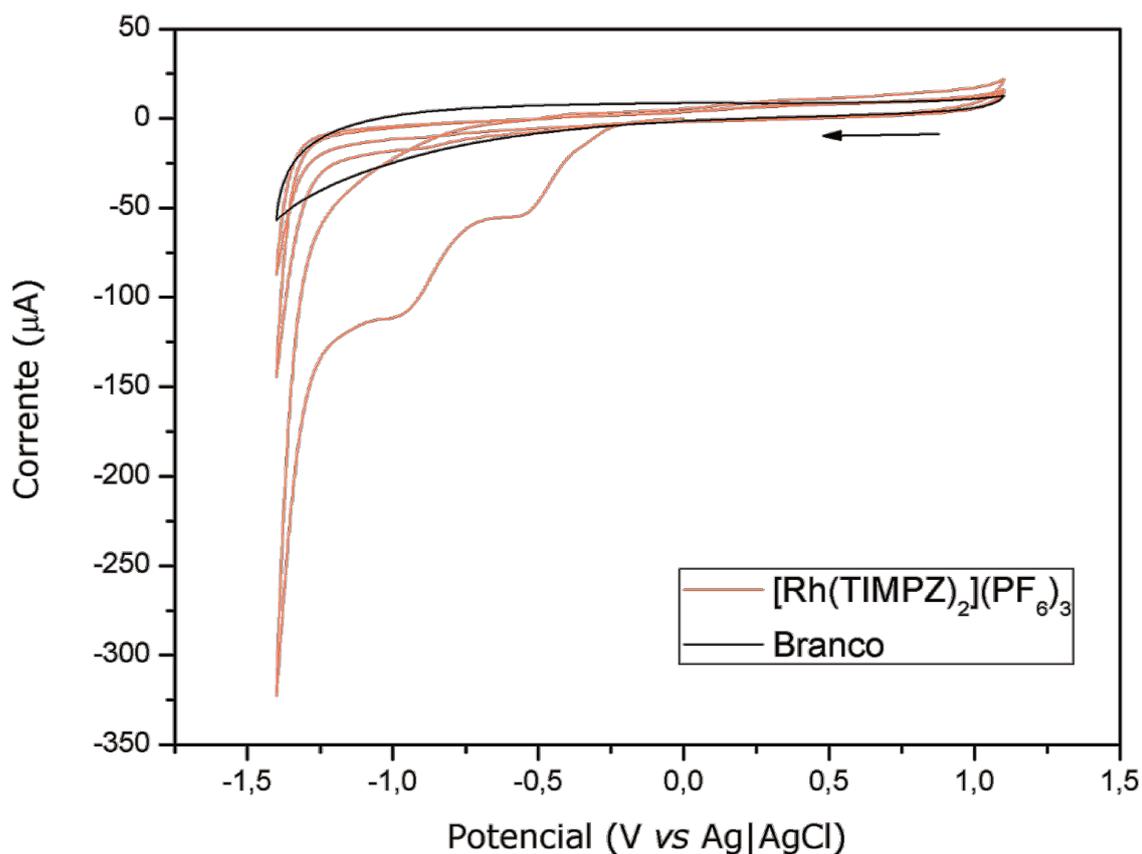


Figura 111. Voltametria cíclica comparativa entre o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) e do complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados três ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nesta faixa de potencial dois processos irreversíveis foram observados. O primeiro em $-0,580 \text{ V}$ e o segundo em $-0,981 \text{ V}$. Notou-se a redução da intensidade da onda a cada repetição de ciclo. O primeiro processo está relacionado com a redução do ródio(III) a ródio(II) e o segundo processo a redução do ródio(II) a ródio(I). O mesmo ocorre para um complexo de ródio(III), em ambiente octaédrico contendo um ligante do tipo difenilpirazoil, descrito por Jackson (JACKSON *et al.*, 2018) apresentando dois processos: um em $-0,421 \text{ V}$ e o outro em $-0,923 \text{ V}$.

No espectro de UV-Vis, as bandas abaixo de 400 nm estão relacionadas a transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$ dos anéis aromáticos imidazol e pirazina (SWIDERSKI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018). Comparando com o ligante, apenas duas bandas foram observadas sendo que uma delas pode ter sido encoberta por outra próxima. Os $\lambda_{\text{máx}}$

destas transições estão localizadas em 285 e 328 nm e possuem seus coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de 31.048 e 33.581 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Há uma banda que não está bem definida, formando um ombro em 380 nm. Por conta da presença do metal uma nova banda foi observada na região de 534 nm com coeficiente de absorvidade molar de 3.649 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ relacionada à transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT). Complexos contendo derivados de diaminoazobenzenos descritos por Roy (ROY *et al.*, 2018) contendo ródio(III) no ambiente de coordenação têm bandas na região de 572 nm também atribuídas à transição eletrônica dos ligantes ao metal. A Figura 112 abaixo mostra o perfil da curva de calibração para o complexo de Rh(III) e a Figura 113 a ampliação da banda na região de 500 nm.

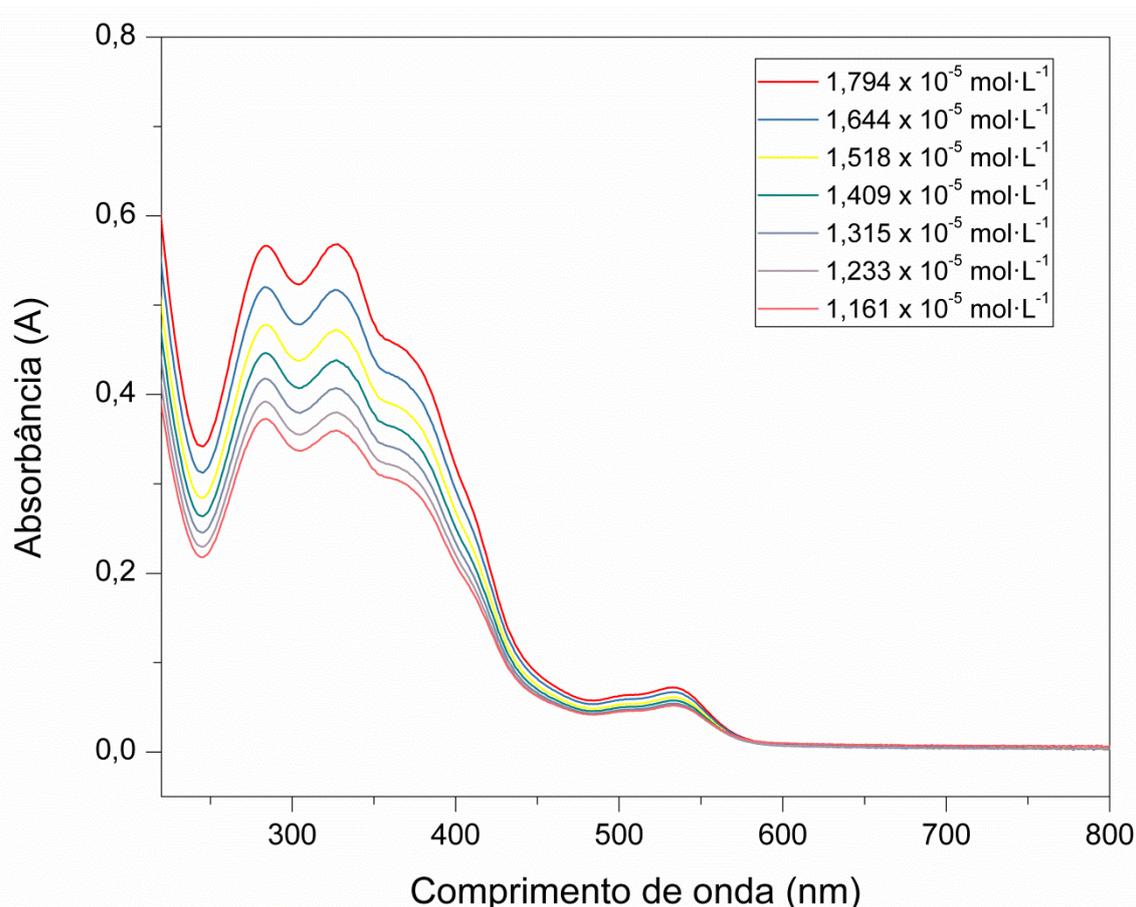


Figura 112. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Rh(III) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvidade molar.

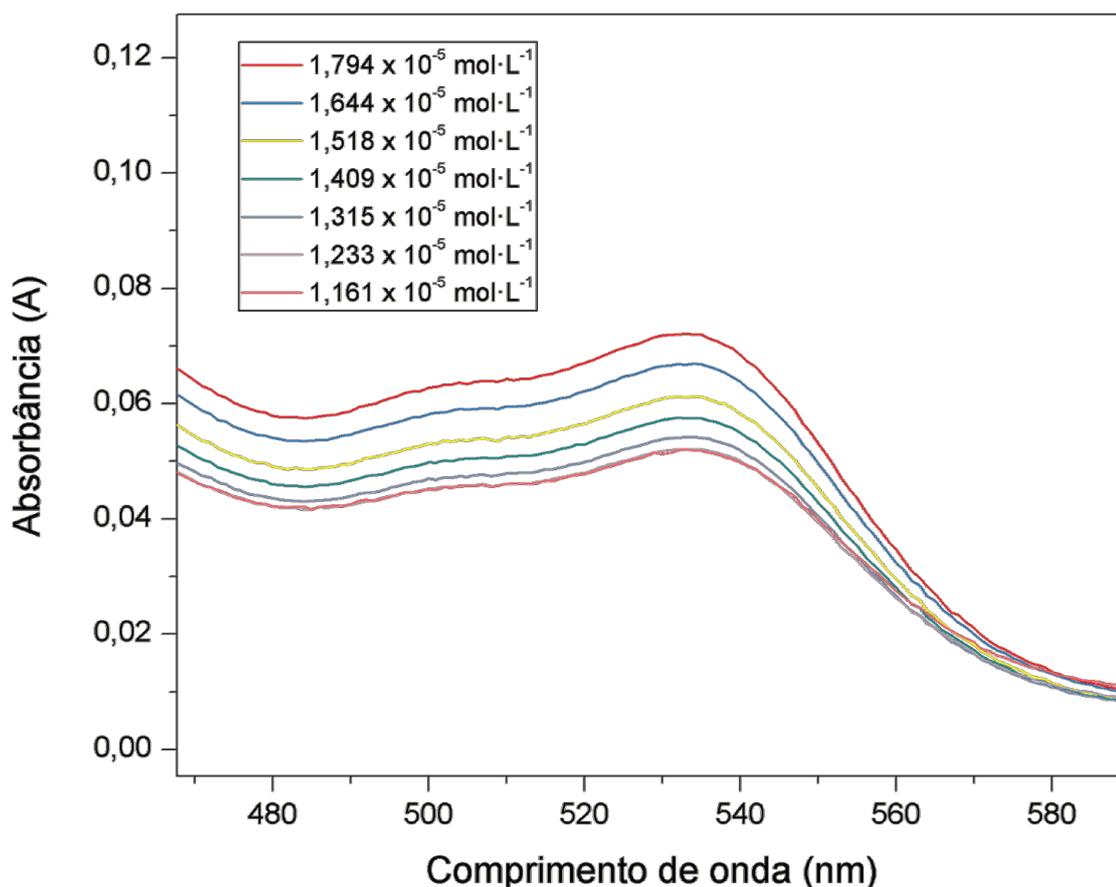


Figura 113. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Rh(III) na região de 500 nm.

A condutimetria para o complexo de ródio(III) apresentou valores numa proporção de 1:3 complexo:contraíon. O complexo foi solubilizado em um solvente que fosse possível comparar com dados fornecidos por Geary (GEARY, 1971) em uma concentração de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao efetuar a primeira medida em metanol foi obtido um valor de $301 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, e quando medido em etanol o mesmo complexo apresentou um valor de $139 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tomando como base a tabela descrita por Geary o complexo apresenta-se na proporção desejada, o que no conjunto de todas as técnicas confirmam a presença da espécie de Rh(III).

A análise por EPR foi utilizada para a confirmação do sistema d^6 que corresponde de fato ao ródio (III). Sendo o complexo formado apenas no estado de oxidação +3 o mesmo não deveria apresentar sinal uma vez que é diamagnético. A Figura 114 abaixo mostra que o espectro também é caracterizado como silencioso indicando assim um sistema sem elétrons desemparelhados.

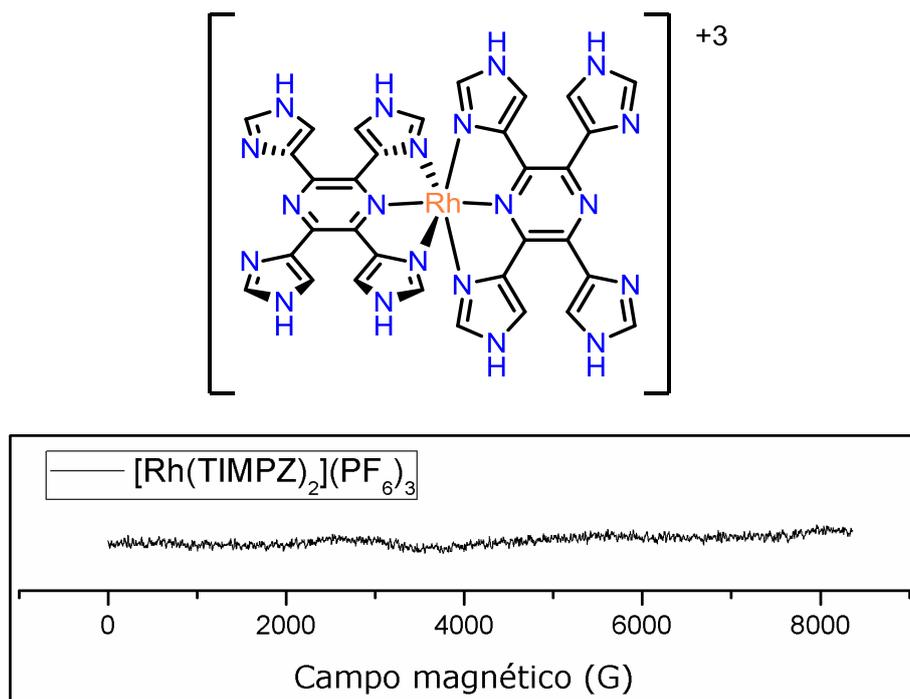


Figura 114. Espectro de EPR para o complexo de Rh(III) a 77 K.

O complexo de ródio apresentaria algum sinal por EPR quando no estado de oxidação +2, pois seria um sistema d^7 que é paramagnético. Complexos contendo Rh(II) descritos por Fuchigami e colaboradores (2017) mostra, através de dados de EPR, como este sistema paramagnético possui linhas características e definidas evidenciando a presença do cátion no seu estado de oxidação +2 conforme observado pela Figura 115.

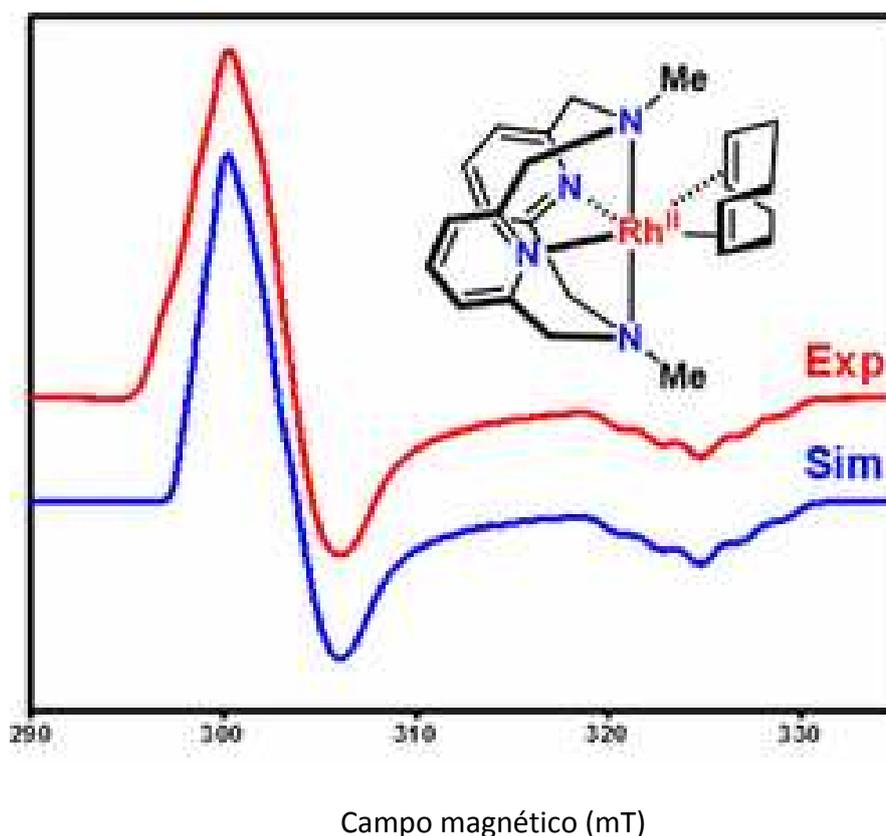


Figura 115. Espectro simulado (linha azul) e espectro experimental (linha vermelha) de um complexo de Rh(II) (FUCHIGAMI *et al.*, 2017).

A espectrometria de massas de alta resolução nos permite observar sinais atribuídos ao complexo de ródio(III). Observaram-se dois sinais mais importantes que podem ser observados pela Figura 116.

O primeiro sinal em m/z 263,7122 possui uma diferença entre os picos em $1/3$ de unidade, indicando que a espécie deve ter carga +3. Analisando as estruturas possíveis, foi atribuído a este sinal o complexo $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2]^{+3}$, que possui fórmula molecular $(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_{20}\text{Rh})^{+3}$. Esta espécie possui um valor teórico de razão m/z 263,7177 e comparando os valores teórico e experimental chegamos a um erro de massas de 2,086 ppm. O sinal em m/z 395,0669 possui diferença entre os picos de $1/2$ indicando uma espécie com carga +2. Considerando que o metal em seu estado de oxidação +3 possui uma acidez maior que os metais com número de oxidação +2, assim como no caso do cobalto(III), espécies desprotonadas poderiam ser geradas permitindo outras razões m/z para diferentes graus de desprotonação. O complexo observado no sinal m/z em 263 ao perder um hidrogênio gera uma espécie com carga total +2 e com o

novo valor de m/z teórico 395,0730 que é um valor próximo a um dos sinais que obtemos no espectro. Comparando os valores, teórico e experimental, destes dois sinais temos um erro de 1,544 ppm e, desta forma, o atribuímos à espécie $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2\text{-1H}]^{+2}$ com fórmula molecular $(\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_{20}\text{Rh})^{+2}$.

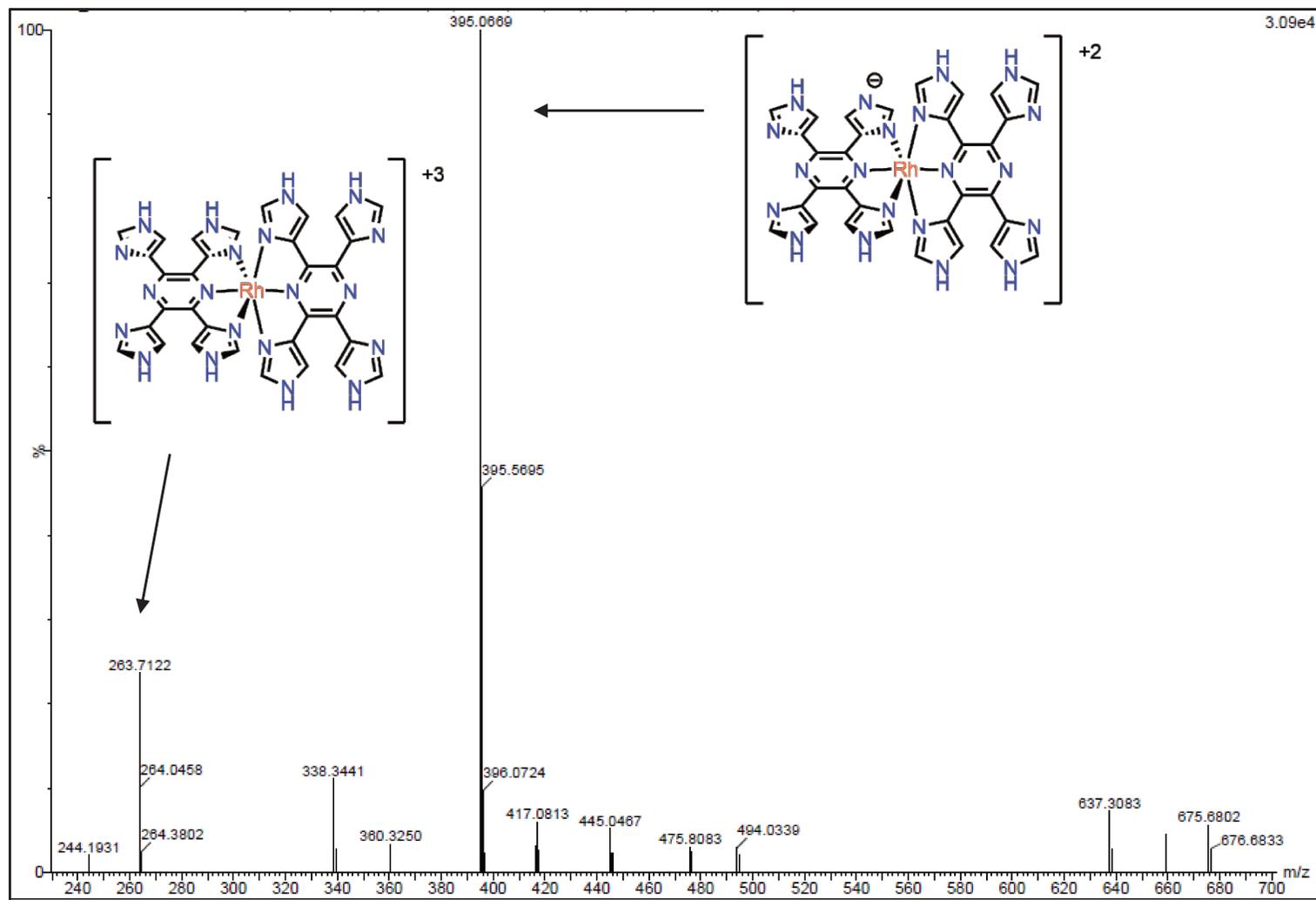


Figura 116. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Rh(III).

3.2.4 [Fe(TIMPZ)₂](PF₆)₂

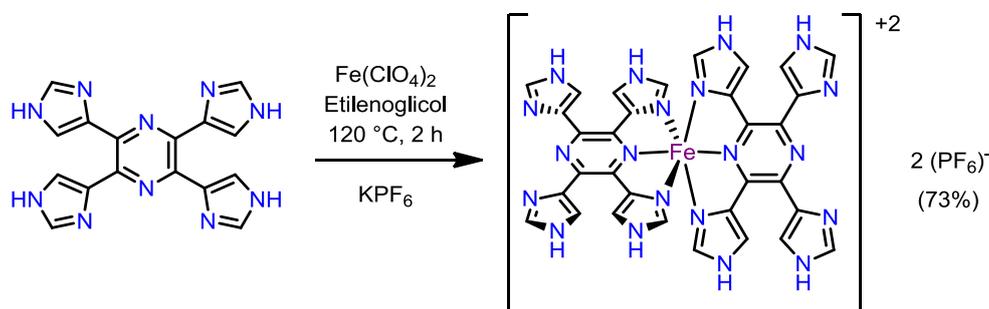


Figura 117. Síntese do complexo [Fe(TIMPZ)₂](PF₆)₂.

A síntese do complexo de ferro(II) foi possível através de duas metodologias distintas: uma a partir do sal de cloreto de ferro(III) (FeCl₃) e outra a partir do perclorato de ferro(II) (Fe(ClO₄)₂). Em ambos os casos o complexo obtido foi o mesmo, todavia algumas análises geraram resultados interessantes para serem discutidos. Optou-se, portanto, na utilização direta do sal de ferro(II) para que não houvessem problemas posteriores.

O complexo [Fe(TIMPZ)₂](PF₆)₂ apresenta-se na forma de um sólido roxo escuro e seu ponto de fusão é superior a 330°C, pois alcançou o limite do equipamento utilizado sem percepção de qualquer variação física em sua estrutura. Por espectroscopia na região do infravermelho, colocada na Figura 118, verificamos que alguns sinais sofreram modificações quando comparado com o ligante TIMPZ. Os sinais abaixo de 1500 cm⁻¹ sofreram pouca variação e não estão tão bem definidos como no ligante. O complexo apresentou dois novos sinais que estão relacionados aos de estiramento e deformação angular da ligação P-F em 837 e 563 cm⁻¹ respectivamente (KOCK *et al.*, 2012; ANACONA, MAGO & CAMUS, 2018).

A grande modificação no espectro é a ausência dos sinais na região entre 2700 e 2600 cm⁻¹ correspondentes às interações por ligação de hidrogênio. Novamente, a ligação dos nitrogênios com o metal muda a conformação dos anéis imidazólicos e ocupa parte dos nitrogênios passíveis de aceitar uma ligação hidrogênio. Portanto, a ausência destes sinais como observado pelo IV é coerente com a formação do complexo.

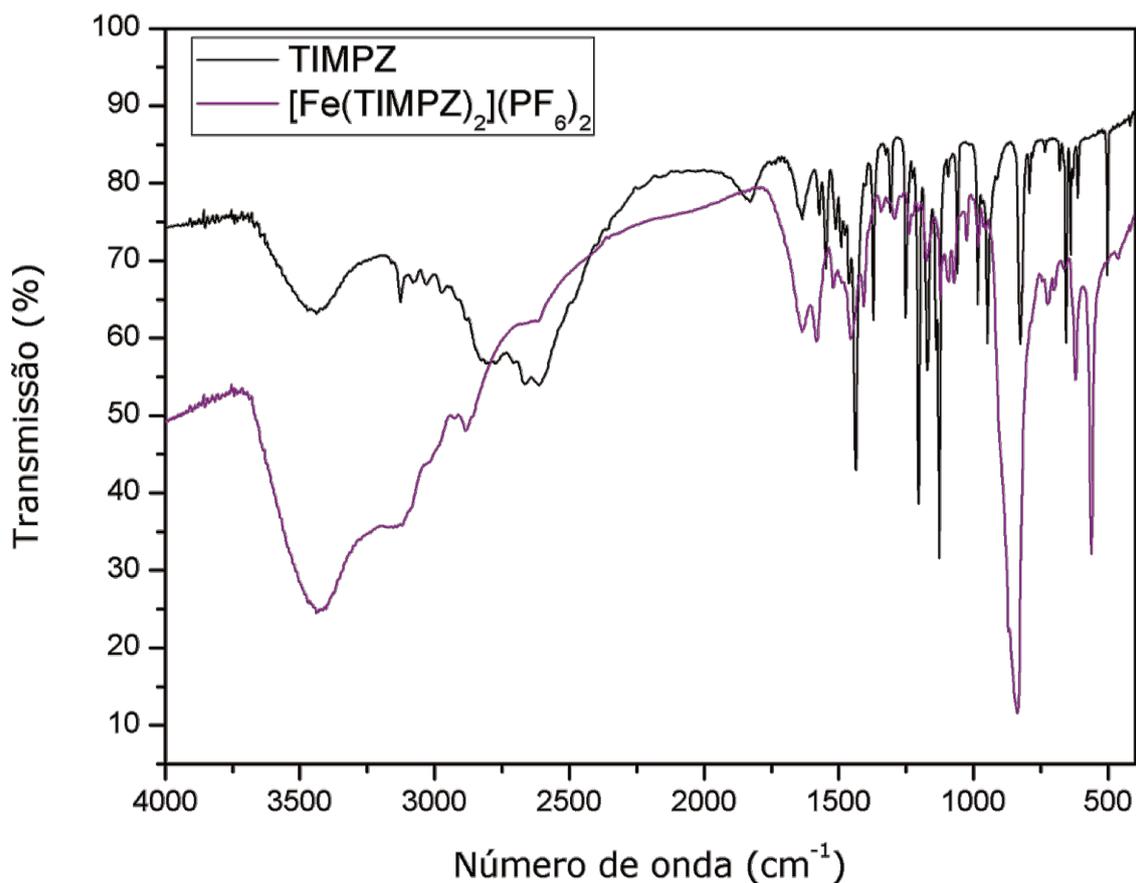
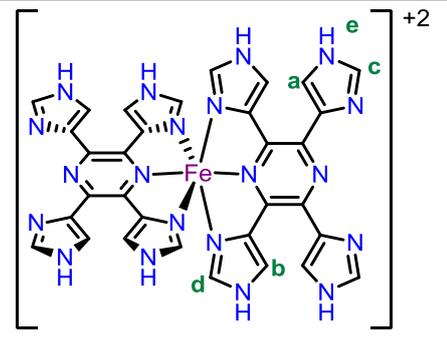


Figura 118. Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o ligante TIMPZ (preto) e o complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ (roxo) em pastilha de KBr.

O complexo foi submetido à análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio no qual pode ser observada a presença de cinco sinais. Destes sinais, quatro integram para a mesma quantidade de hidrogênios, enquanto que o mais afastado de todos tem integração com aproximadamente o dobro da intensidade. Os quatro sinais entre 9,20 e 7,00 ppm são hidrogênios ligados aos carbonos dos imidazóis que foram atribuídos conforme dados demonstrados na Tabela 14 abaixo.

Tabela 14. Atribuição aos hidrogênios no complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em DMSO-d_6 .

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração
a	7,06	Singleto	4
b	8,00	Singleto	4
c	8,25	Singleto	4
d	9,15	Singleto	4
e	12,6	Singleto	8



O sinal menos blindado (hidrogênio **e**) foi atribuído aos hidrogênios pertencentes aos nitrogênios do imidazol. Este é um sinal alargado e seu valor se aproxima ao dobro do valor dos demais sinais. Pelo fato destes hidrogênios serem ácidos pode haver trocas com o solvente e/ou água contida ocasionando em valores fracionados de integração. Os sinais dos hidrogênios na posição C2 são menos blindados que os da posição C5, portanto foi atribuído ao hidrogênio **d**, que está na posição C2 do imidazol complexado ao centro metálico enquanto que o hidrogênio **c** está na mesma posição do imidazol livre. O mesmo ocorre para os hidrogênios na posição C5 sendo o hidrogênio **b** pertencente ao C5 do imidazol complexado e o hidrogênio **a**, como mais blindado, estando na posição C5 do imidazol livre. Alguns sinais correspondentes a solventes residuais foram identificados em 3,33 e 2,50 ppm referentes a água e DMSO, respectivamente, presentes no solvente deuterado. Sinais em 3,57 e 1,12 ppm referente ao etanol residual (GOTTLIEB, KOTLYAR & NUDELMAN, 1997). A Figura 119 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO-d_6 para o complexo de ferro(II).

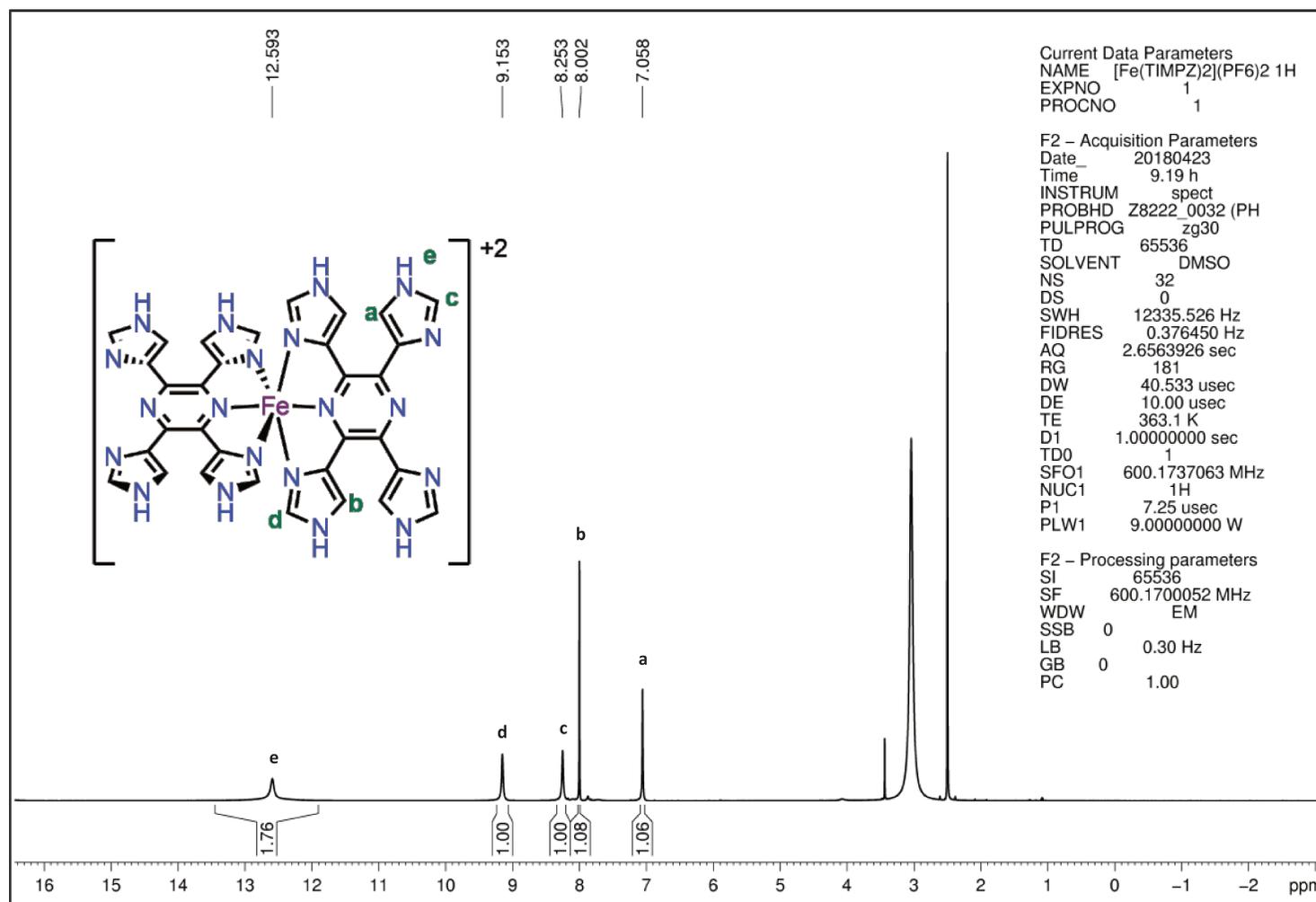
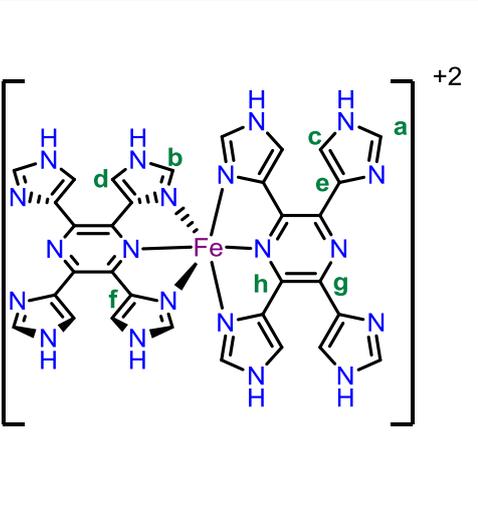


Figura 119. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, (600 MHz, DMSO- d_6), do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou oito sinais para o complexo de Fe(II). Comparando com o ligante TIMPZ percebe-se que o número de sinais é exatamente o dobro, o que mostra que o complexo apresenta simetria e como a natureza *pincer* do ligante se manifesta. A Tabela 15 mostra os valores dos deslocamentos químico atribuídos aos carbonos do complexo de Fe(II).

Tabela 15. Atribuição aos carbonos no complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em DMSO- d_6 .

Atribuição	δ (ppm)
a	120,6
b	123,4
c	135,8
d	137,2
e	139,4
f	140,0
g	141,1
h	145,5



Na forma de sal tetraprotonado todos os imidazóis possuíam seu nitrogênio da posição 3 coordenado a uma espécie (H^+) gerando quatro sinais por RMN ^{13}C . Quando complexado, apenas metade dos nitrogênios da posição 3 estão coordenados ao centro metálico e passou assim a diferenciar metade da estrutura, gerando o dobro de sinais. Comparando com o sal tetraprotonado, os carbonos foram atribuídos na ordem de menos blindado para mais blindado na seguinte ordem: carbono da pirazina, e carbonos do imidazol C4, C5 e C2. Entre os carbonos da mesma posição da pirazina e dos imidazóis que estão coordenados ao centro metálico de ferro(II) ou livres, os coordenados apresentam sinais menos blindados. Desta forma os carbonos **h**, **f**, **d** e **b** estão na ordem listada anteriormente para a pirazina (carbono adjacente ao nitrogênio coordenado ao metal) e o imidazol coordenado. Por sua vez os carbonos **g**, **e**, **c** e **a** são pertencentes à pirazina (carbono afastado ao nitrogênio coordenado ao metal) e ao imidazol livre. O sinal em 63 ppm é referente ao etilenoglicol residual. A Figura 120 abaixo mostra o espectro, feito em DMSO- d_6 para o complexo de ferro(II).

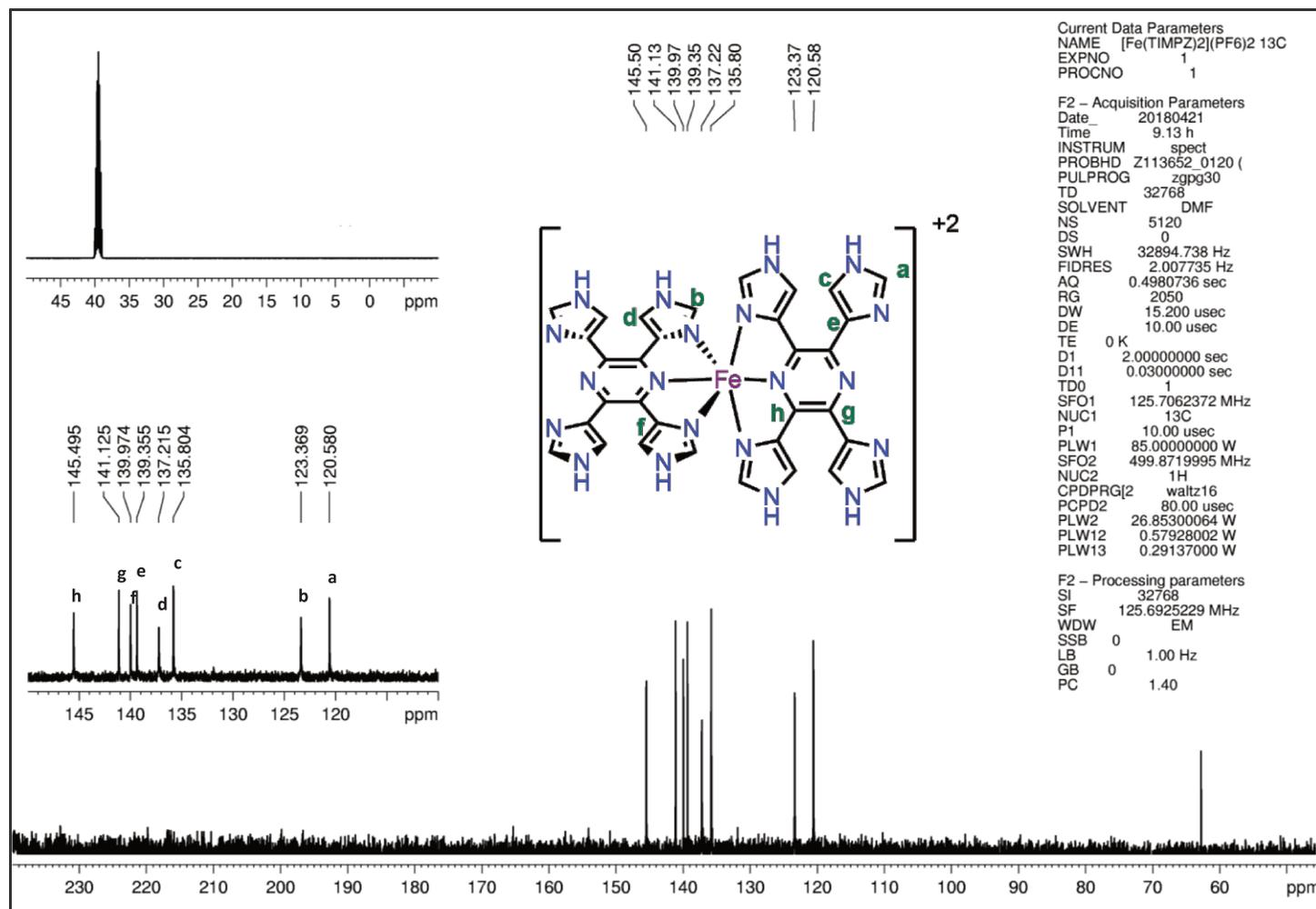


Figura 120. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono, (500 MHz, DMSO-d₆), do complexo [Fe(TIMPZ)₂](PF₆)₂.

A voltametria cíclica para o complexo de ferro(II) foi medida a fim de avaliar os processos redox envolvidos. Foi montado sistema de três eletrodos sendo eles: um eletrodo de referência (Ag|AgCl, Metrohm) com valor conhecido de 197 mV vs ENH (ELIAZ & GILEADI, 2018); um contraeletrodo (um eletrodo de platina), e o eletrodo de trabalho (um eletrodo de carbono vítreo). A técnica utilizada foi a deposição sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O complexo foi solubilizado em acetona na proporção de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e foram adicionados $10 \mu\text{L}$ sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Após a evaporação do solvente uma fina camada do complexo ficou depositada que foi submetida à análise. O eletrólito de suporte utilizado na análise foi uma solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio, na qual o complexo não é solúvel.

Foi feita uma primeira medida em um faixa de potencial extensa para que pudesse verificar em qual extensão seria observado algum processo redox. A Figura 121 mostra como a repetição de quatorze ciclos, na mesma velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma faixa ampla de potencial compromete o sinal do processo redox. À medida que os ciclos vão decorrendo o sinal perde intensidade e deve estar relacionado com degradações do ligante e/ou complexo.

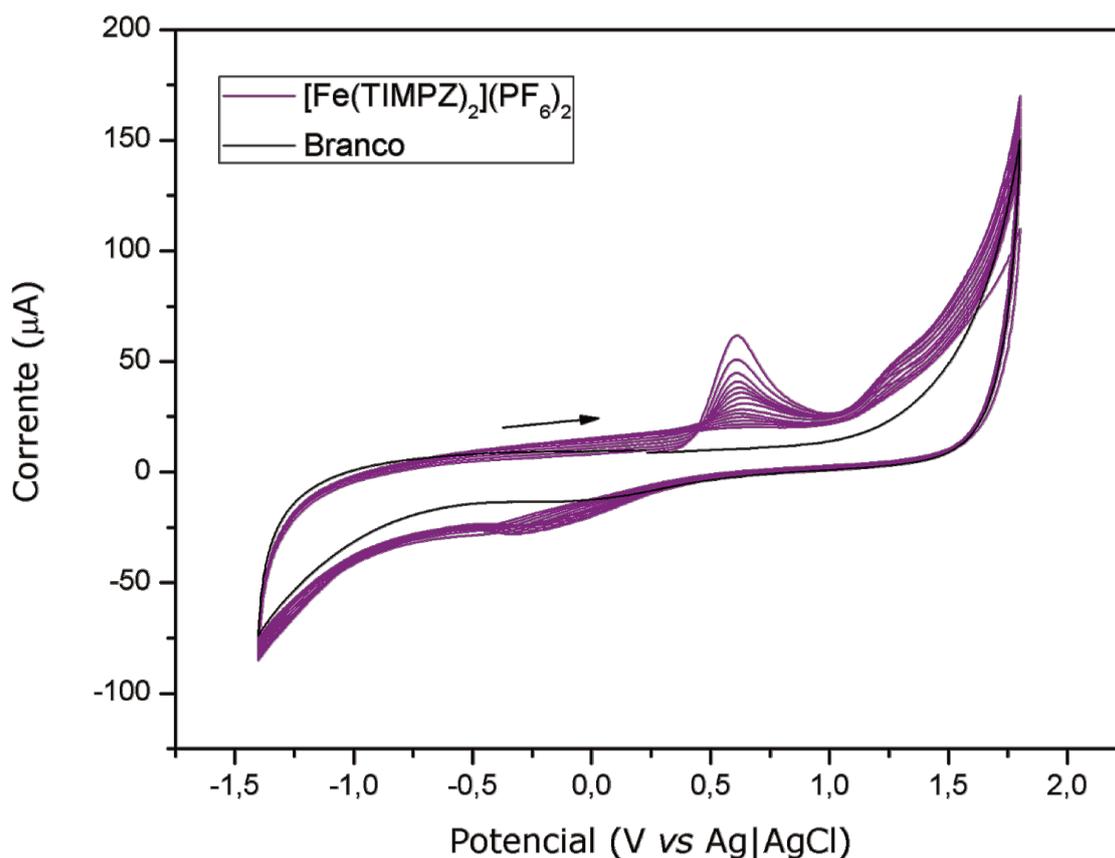


Figura 121. Voltametria cíclica comparativa entre a solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio (branco) e do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e contraeletrodo platina. Realizados quatorze ciclos para o complexo na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ampliação do mesmo espectro na região redox mostrando a queda na intensidade a cada ciclo.

Para que fosse obtido uma melhor compreensão do processo redox do complexo de ferro(II) foi realizada uma nova voltametria sob as mesmas condições, porém em uma faixa de potencial menor. Na intenção de verificar se o complexo apresentaria degradação no processo redox, uma voltametria cíclica foi obtida tomando-se dez ciclos, na mesma velocidade, em uma faixa de potencial entre $0,0 \text{ V}$ e $+0,9 \text{ V}$. Como pode ser observado na Figura 122 (esquerda) não houve nenhuma variação no processo redox, inclusive perda significativa da intensidade, durante o decorrer dos dez ciclos. Já a Figura 123, um comparativo de um ciclo do complexo vs o branco, mostrando a intensidade do sinal e que o mesmo não foi perdida.

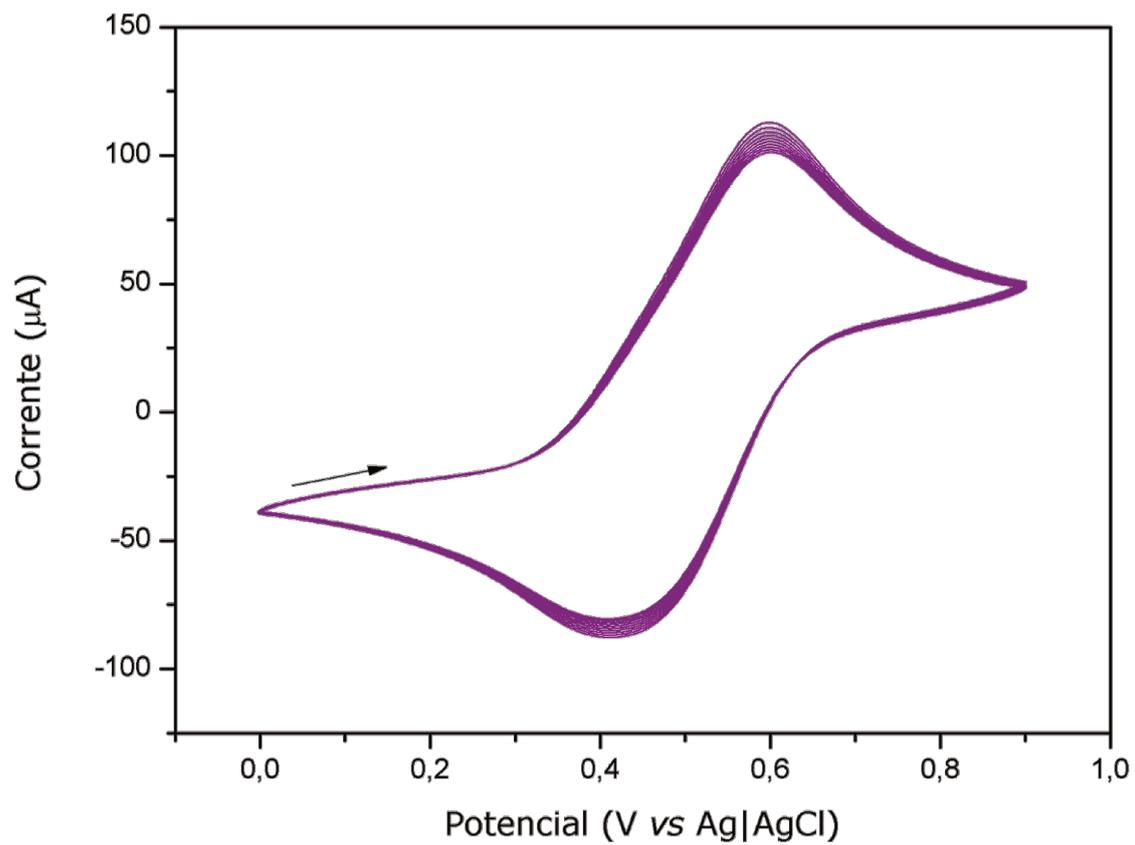


Figura 122. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (esquerda). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo platina.

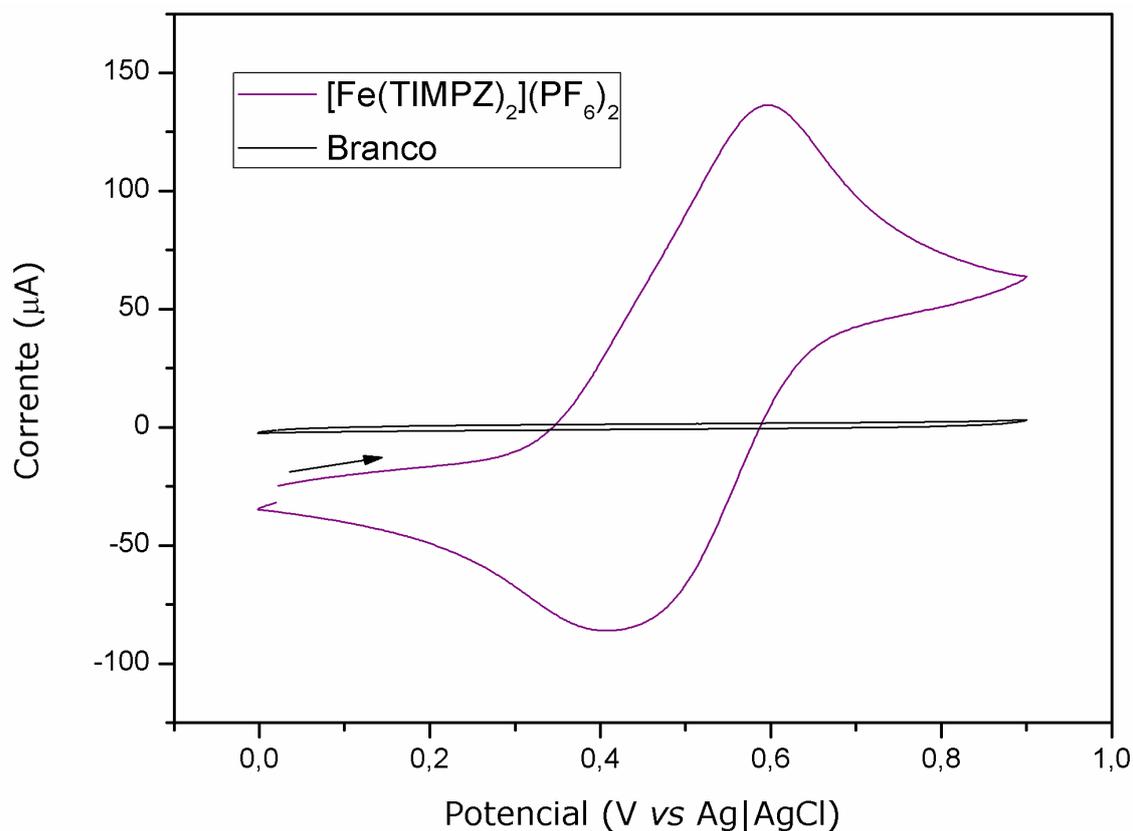


Figura 123. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V (direita). Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo platina.

Após determinação da melhor faixa de potencial para que fosse melhor observado o processo redox do complexo de ferro(II), um estudo com diferentes velocidades de varredura foi executado. A Figura 124 mostra como a velocidade altera a intensidade do sinal.

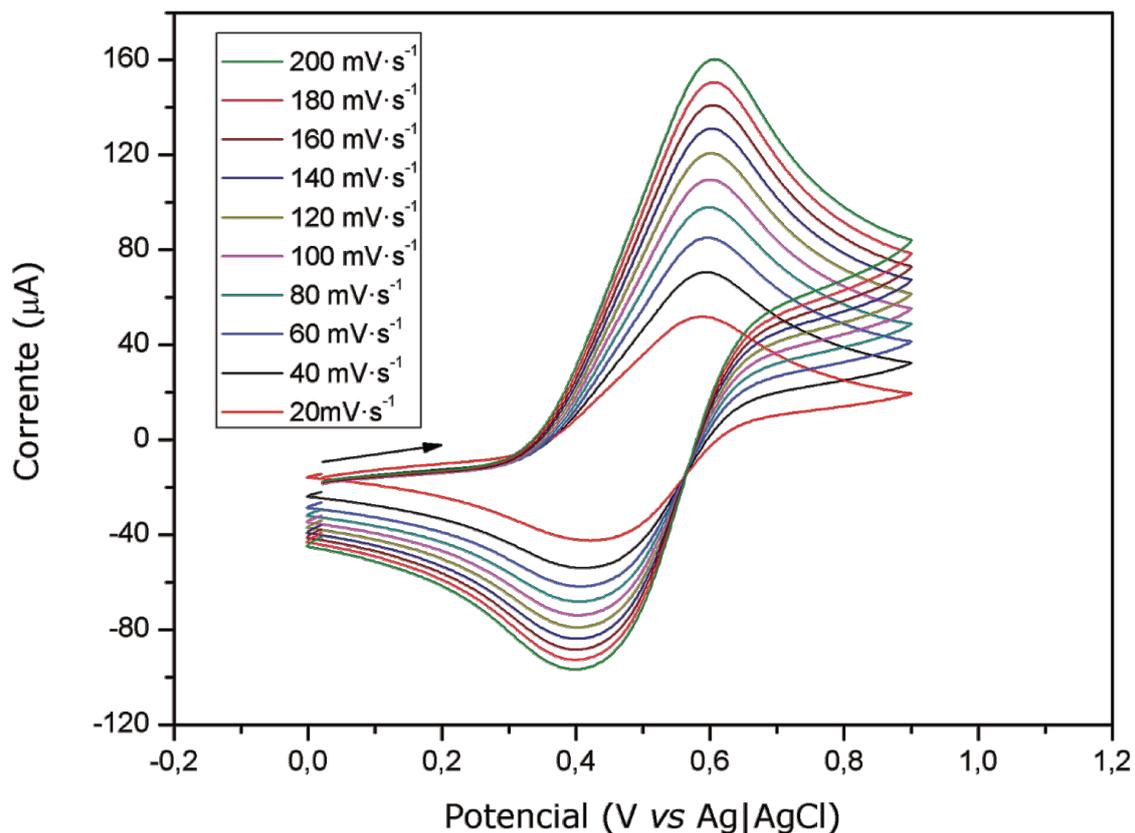


Figura 124. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio, complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo platina.

Os valores de E_{pa} e E_{pc} , para o processo redox observado, foram de + 0,609 e +0,415 V respectivamente apresentando assim uma diferença de 194 mV. Empregando o mesmo procedimento e mesma abordagem usada no caso do complexo de rutênio(II), observa-se que a corrente responsável pela adsorção das espécies varia linearmente em função da velocidade de varredura, o gráfico da Figura 125 nos fornece que o processo é decorrente da adsorção diretamente no eletrodo. Podemos considerar, por estes fatores, que temos um processo reversível para o processo Fe(II)/Fe(III).

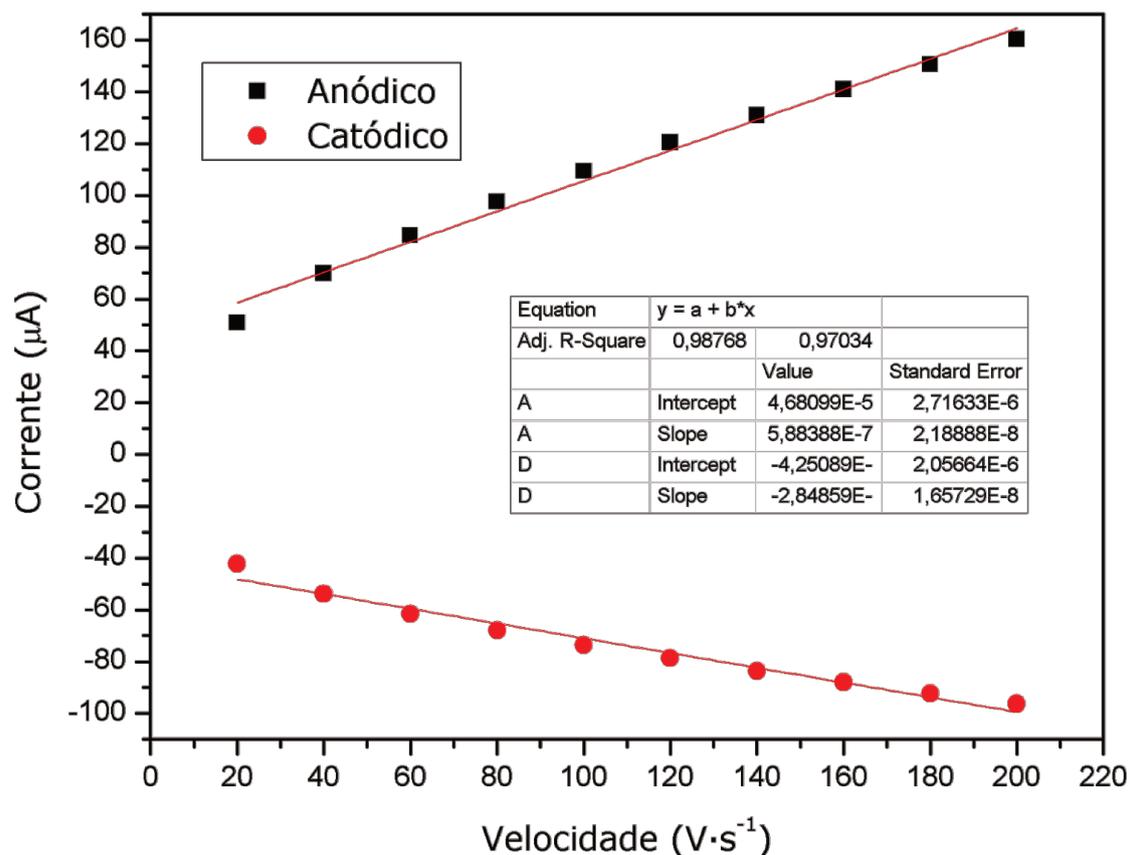


Figura 125. Gráfico da corrente em função da velocidade para o complexo de $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$.

Comparando com dados da literatura notamos que o processo observado para o complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$ está próximo a valores obtidos na maioria dos casos. Vemos que um complexo octaédrico de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+2}$, descrito por Mun (MUN *et al.*, 2018), apresenta um processo redox em +0,67 V (vs Ag|AgCl), como observado na Figura 126. Outra classe de ligantes contendo carbenos em sistemas tetracíclicos formando também complexos de ferro(II) apresentam valores para o processo redox entre +0,20 e +0,74 V (ANNESER *et al.*, 2015).

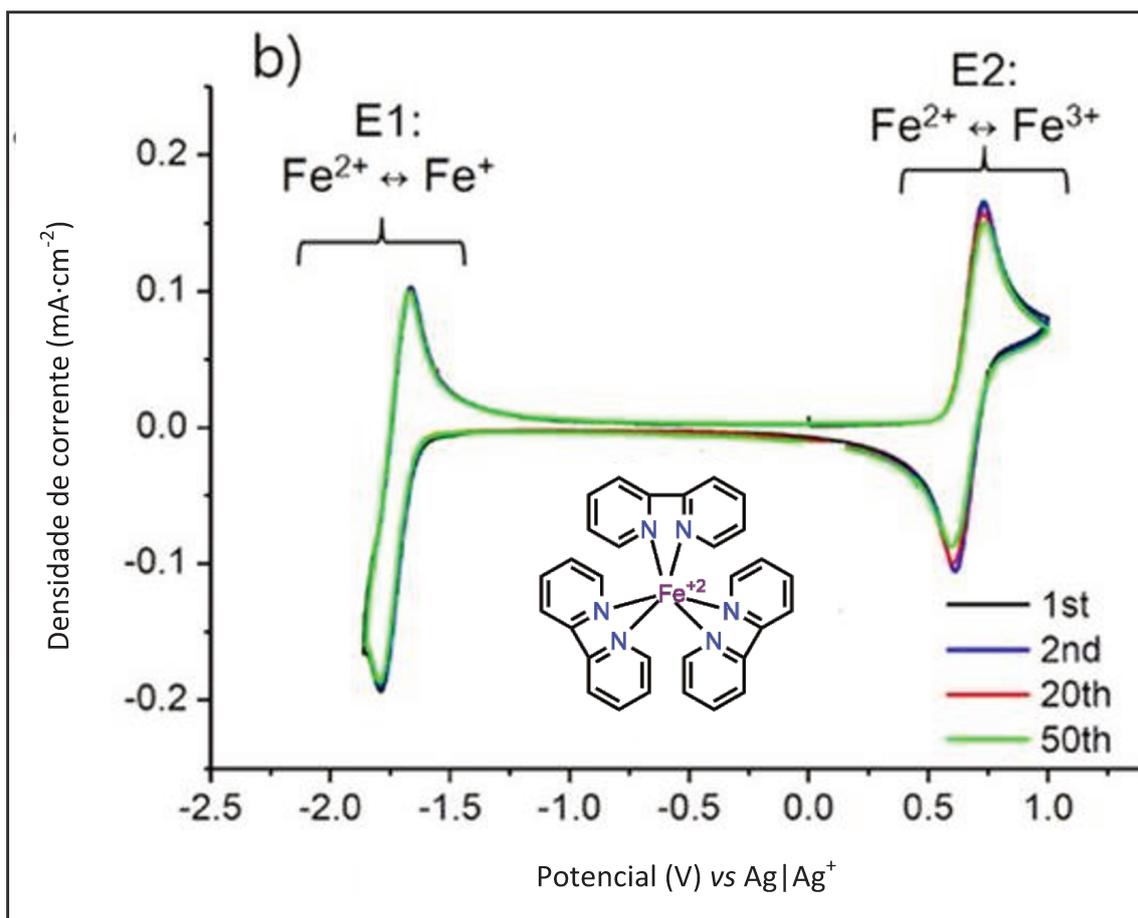


Figura 126. Voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+2}$. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo, eletrodo de referência $\text{Ag}|\text{Ag}^+$; eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEABF₄; velocidade de varredura $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente (MUN *et al.*, 2018).

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis nos mostra as transições eletrônicas relacionadas entre o ligante e metal. Para o complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$ foram observadas quatro transições eletrônicas sendo estas em 269, 331, 377 e 546 nm. Conforme observado pela Figura 127, o comparativo entre o complexo de Fe(II) e o ligante TIMPZ indica que a bandas abaixo de 400 nm sejam relacionadas ao ligante e a banda em 546 nm ao metal.

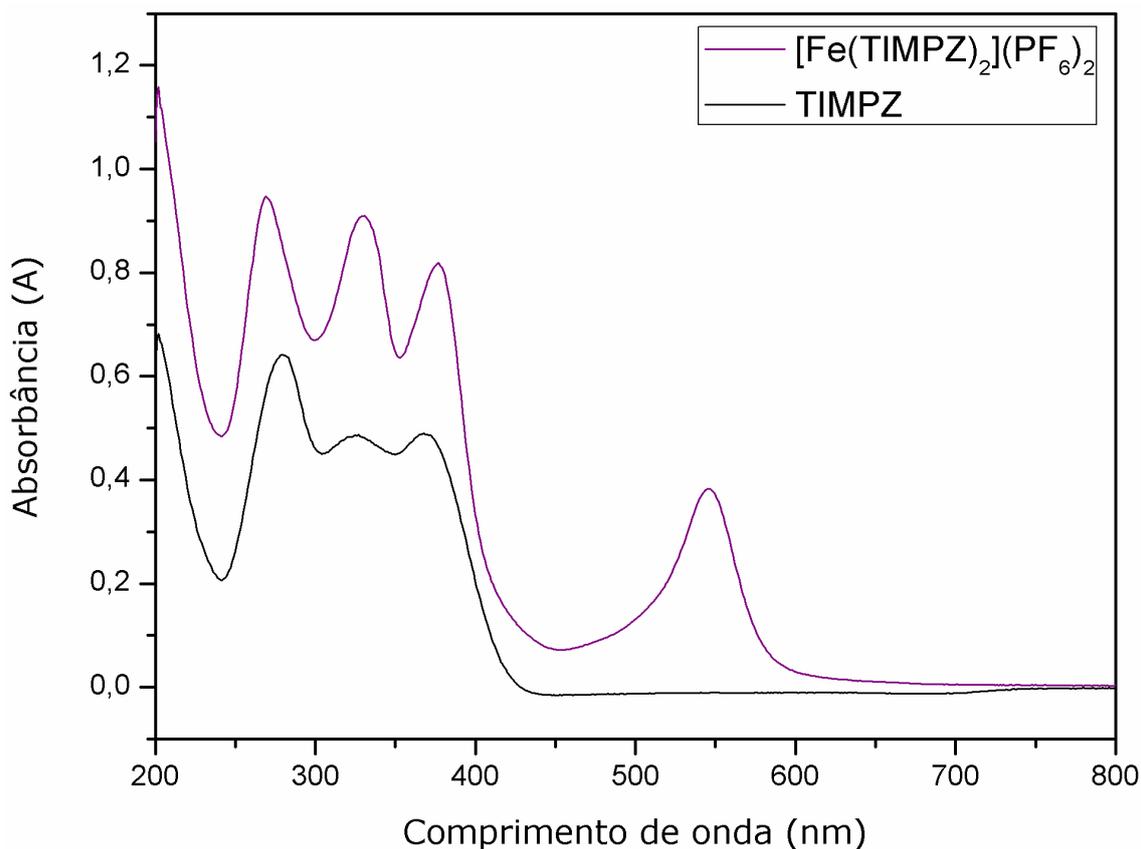


Figura 127. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível entre o ligante TIMPZ e o complexo de Fe(II) em etilenoglicol com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos.

As bandas abaixo de 400 nm estão relacionadas as transições do tipo $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ dos anéis aromáticos imidazol e pirazina (SWIDERSKI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018). Os $\lambda_{\text{máx}}$ estão localizadas em 269, 331 e 376 nm e possuem seus coeficientes de absorvidade molar (ϵ) de 48.581, 46.078 e 40.591 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Por conta da presença do metal uma nova banda foi observada na região de 546 nm com ϵ de 11.555 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esta banda está relacionada com a transferência de carga do tipo metal-ligante dos orbitais d do metal para os orbitais antiligantes dos anéis aromáticos ($d-\pi^*$). Complexos contendo bipyridinas e/ou cianetos no ambiente de coordenação do ferro(II) descritos por Zhang (ZHANG *et al.*, 2018) apresentam bandas tipicamente nestas regiões (por volta de 500 nm) e são atribuídas a transferências eletrônicas do metal ao ligante. A Figura 128 abaixo mostra a curva de calibração para do complexo de ferro(II) com o ligante TIMPZ para a determinação dos coeficientes de absorvidade molar.

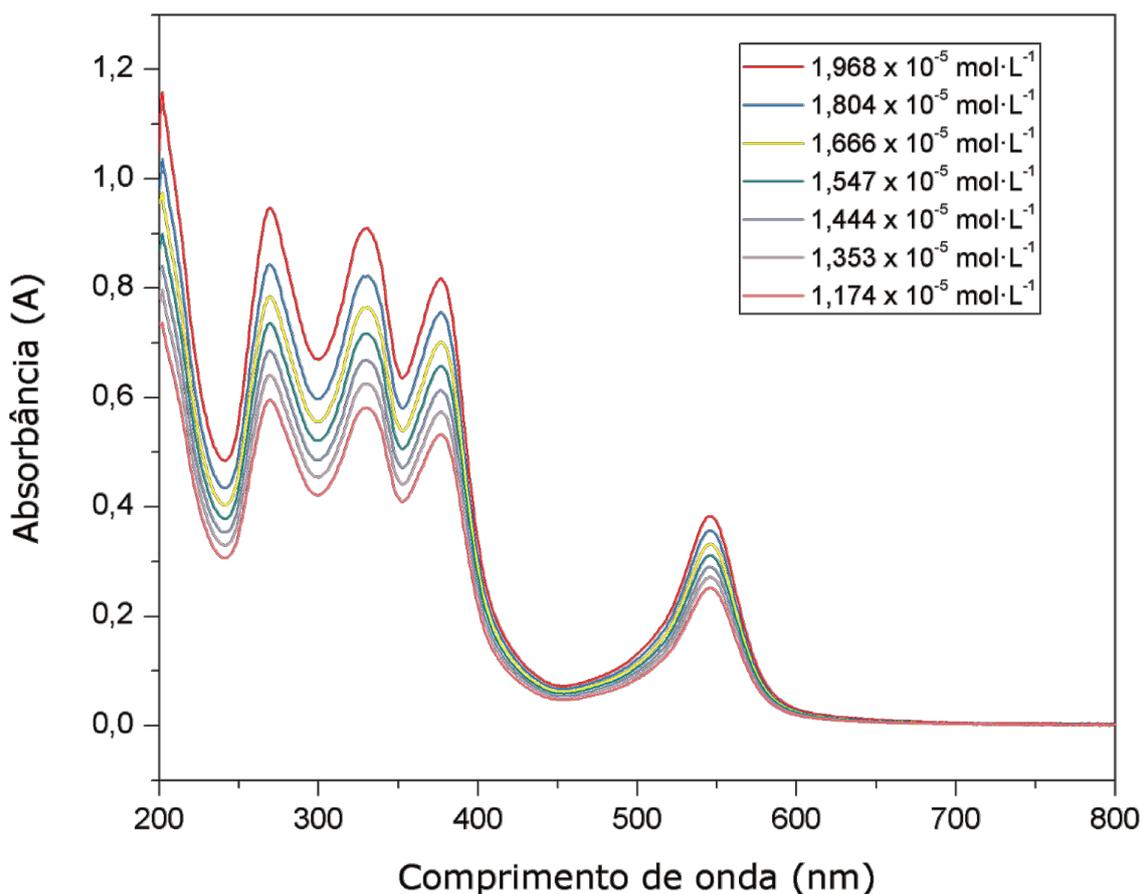


Figura 128. Espectro de UV-Vis, em etilenoglicol, para o complexo de Fe(II) em diferentes concentrações para determinação dos coeficientes de absorvância molar.

Outro fator importante, através do UV-Vis, foi a observação do comportamento das bandas em função do pH. O complexo foi solubilizado em água e seu pH de dissolução foi 6. A partir de então alíquotas de mesma concentração tiveram seus pH alterados para meio ácido ou básico. Em meio ácido, visto na Figura 129, à medida que o pH vai diminuindo a banda MLCT vai perdendo intensidade até o momento que não é mais observada. Por sua vez, as bandas relacionadas aos anéis aromáticos, onde ocorre a protonação, sofrem pequenas alterações no seu perfil de absorvância e comprimento de onda em função do pH. Em meios muito ácidos acabam por deslocar o metal para fora do sítio de coordenação impedindo-o de se coordenar ao ligante. Em meio básico as bandas de MLCT têm absorvâncias menores logo que é levada a pH 7, porém elas se mantêm regulares a medida que o pH é aumentado conforme visto à na Figura 130. Por outro lado, as bandas relacionadas ao ligante sofrem variações no comprimento de onda e outras bandas não definidas, na forma de ombros, passam a

ser observadas. Em pHs acima de 10 ocorre precipitação de um produto marrom formando uma suspensão escura em meio aquoso.

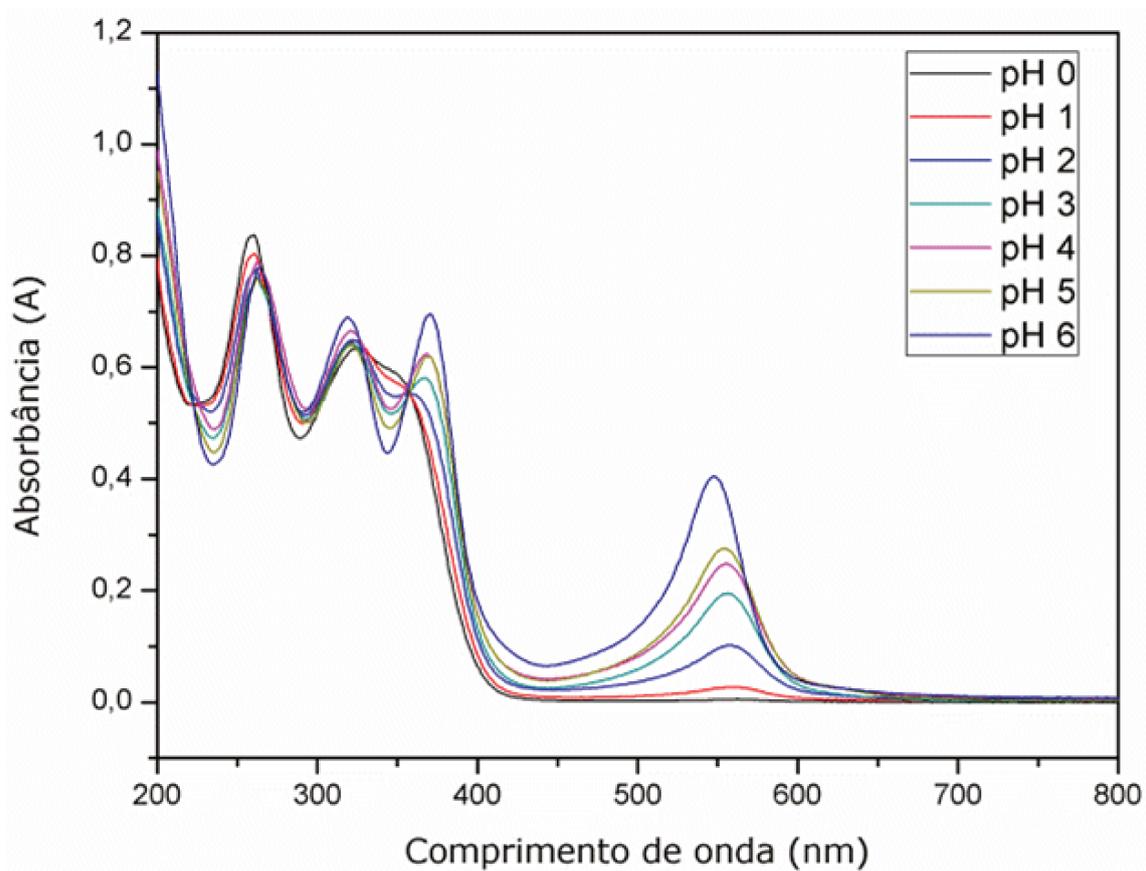


Figura 129. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o complexo de Fe(II) em meio aquoso ácido com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

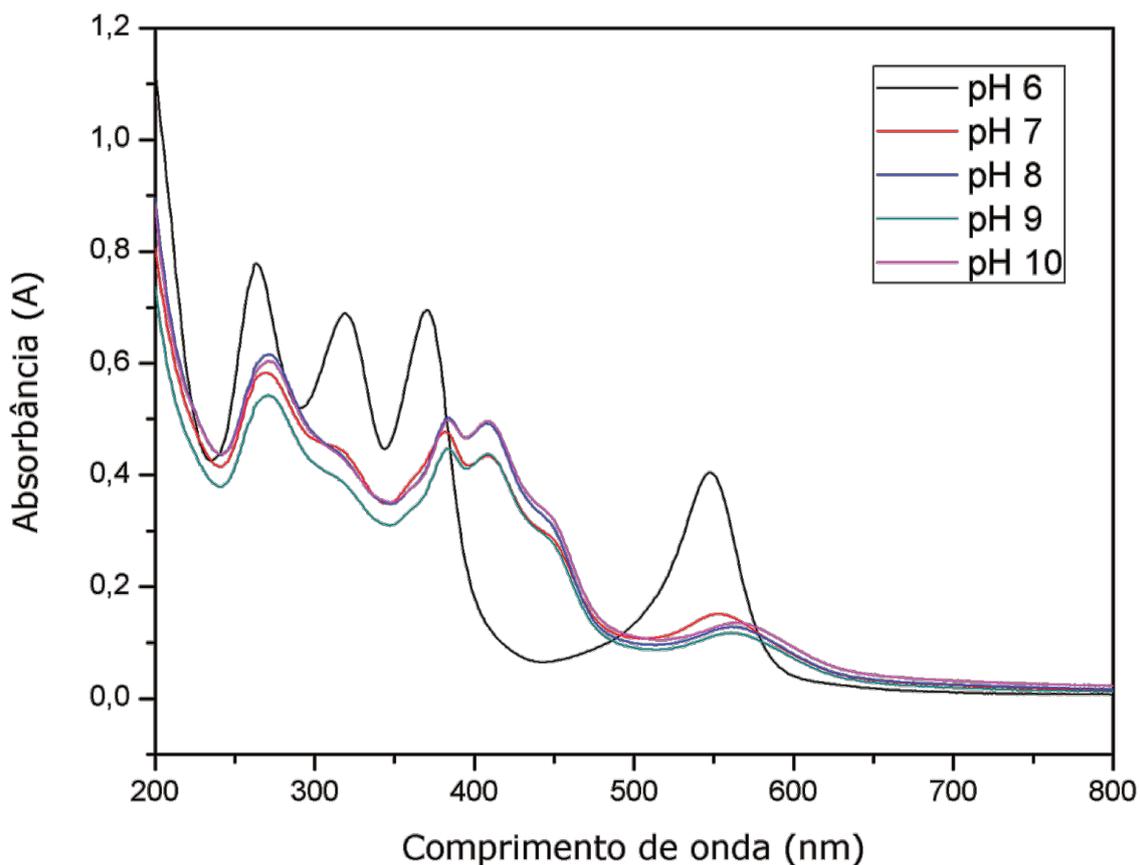


Figura 130. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o complexo de Fe(II) em meio aquoso básico com concentração $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A condutimetria para o complexo de ferro(II) mostra valores numa proporção de 1:2 complexo:contraíon. O complexo foi solubilizado em um solvente que fosse possível comprar com dados fornecidos por Geary (GEARY, 1971) numa concentração de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao efetuar a primeira medida em metanol foi obtido um valor de $203 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ e quando medido em etanol o mesmo complexo apresentou um valor de $86 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tomando como base a tabela descrita por Geary o complexo apresenta-se na proporção desejada.

A análise por EPR foi utilizada para a confirmação do sistema d^6 que corresponde ao ferro(II). De modo similar ao adotado pelo complexo de rutênio(II) o complexo formado apresenta-se na apenas no estado de oxidação +2 e que portanto não deveria apresentar sinal, uma vez que é diamagnético. A Figura 131 abaixo mostra que o espectro também é caracterizado como silencioso indicando, assim, um sistema sem elétrons desemparelhados.

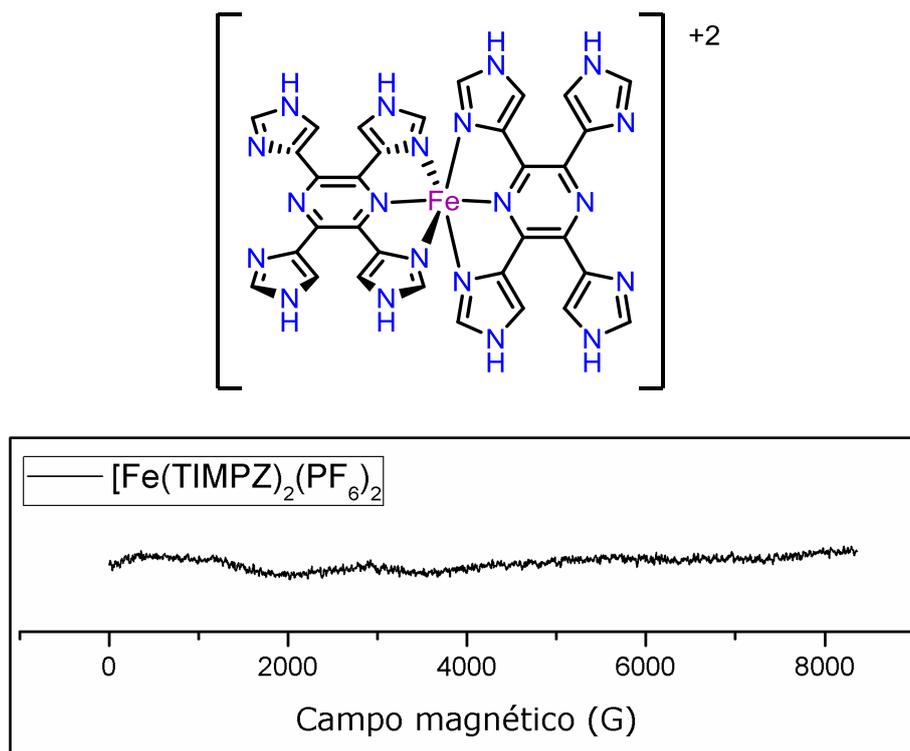


Figura 131. Espectro de EPR para o complexo de Fe(II) a 77 K.

Para que este complexo de ferro pudesse apresentar algum sinal por EPR o mesmo deveria estar no estado de oxidação +3, pois assim seria um sistema d^5 e portanto paramagnético. Estudos de extratos húmicos provenientes do lignito, através da análise por EPR, mostram a presença de metais como Mn(II) e Fe(III) complexados a ácidos fúlvicos. Ambos os metais são isoeletrônicos, no entanto apresentam sinais característicos distintos por EPR. O cátion Mn(II) apresenta um sinal característico na forma de um sexteto por volta de $B \approx 3300 \text{ G}$ ($g_{\text{eff}} \approx 2$) enquanto que o cátion Fe(III) apresenta um pico fino em $B \approx 1550 \text{ G}$ ($g_{\text{eff}} \approx 4.3$) (KLENCŠÁR & KÖNTÖS, 2018). A Figura 132 mostra a representação de ambos os sistemas descritos por KLENCŠÁR & KÖNTÖS e como o mesmo difere do complexo de Fe(II) indicando de fato a formação do complexo com o metal no estado de oxidação +2.

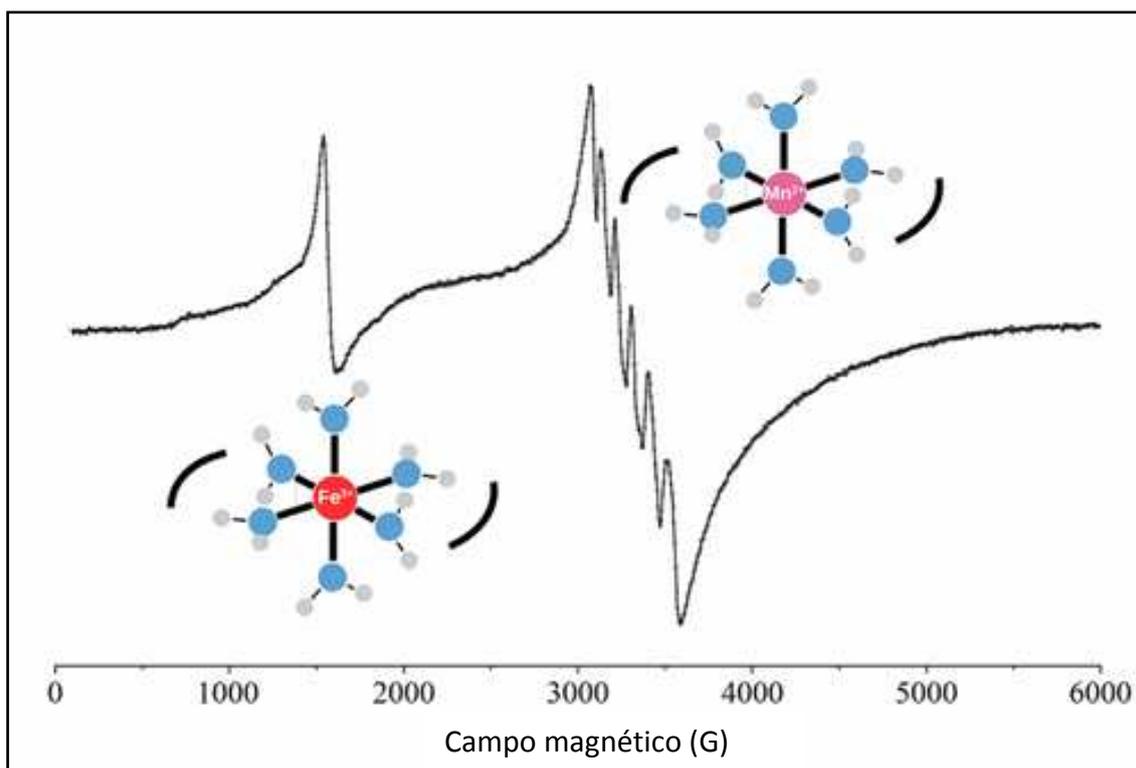


Figura 132. Representação gráfica para sistemas contendo íons Fe(III) e Mn(II) com seus sinais característicos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (KLENCŠÁR & KÖNTÖS, 2018).

Através da espectrometria de massas de alta resolução observamos sinais correspondentes ao complexo desejado. Quando utilizado o sal de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ para a síntese do complexo percebemos dois sinais mais intensos. O primeiro sinal em m/z 173,06979 foi relacionado com a espécie diprotonada do ligante TIMPZ $(\text{TIMPZ}+2\text{H}^+)^{+2}$. Esta espécie apresenta fórmula molecular $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_{10})^{+2}$ e sua razão m/z teórica corresponde a 173,06960 com um erro de massa no valor de 1,010 ppm. O sinal esperado para o complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$, cuja fórmula molecular é $(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_{20}\text{Fe})^{+2}$, possui uma razão m/z teórica de 372,09156. No espectro obtido o sinal em m/z 372,09167 é relacionado com a espécie desejada no qual possui um erro no valor de massa de 0,296 ppm. Um pequeno sinal em m/z 345,13190 corresponde ao ligante TIMPZ na forma monoprotônica $(\text{TIMPZ}+\text{H}^+)^+$. Quando analisada a fórmula molecular desta espécie $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_{10})^+$ e comparado o valor experimental com o valor teórico de m/z 345,13192 temos que o erro associado está na ordem de 0,058 ppm. A Figura 133

mostra o perfil da síntese feita a partir do sal de ferro(II) com seus respectivos sinais m/z .

No entanto, quando utilizado o FeCl_3 para a síntese do complexo percebemos os mesmos dois sinais obtidos na condição anterior (m/z 173,06982 e 372,09164), mas um outro sinal chamou bastante atenção. O sinal em m/z 343,11642 foi o sinal mais intenso e ele é duas unidades de massa menor que o ligante TIMPZ na forma protonada. Sugerindo uma espécie com fórmula molecular $(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_{10})^{+2}$ o seu valor de razão m/z teórico corresponde a 343,11627 com um erro do valor de massa de 0,437 ppm. A Figura 134 abaixo mostra o espectro obtido a partir da síntese utilizando cloreto de ferro(III).

Ao ampliarmos este sinal em m/z 343,11642 percebemos outro sinal com duas unidades a menos (quatro a menos que o ligante TIMPZ) em m/z 341,10083. Sugerindo uma espécie com fórmula molecular $(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_{10})^{+2}$ o seu valor de razão m/z teórico corresponde a 341,10062 com um erro de massa no valor de 0,616 ppm. A Figura 135 abaixo mostra a ampliação do espectro em m/z 343.

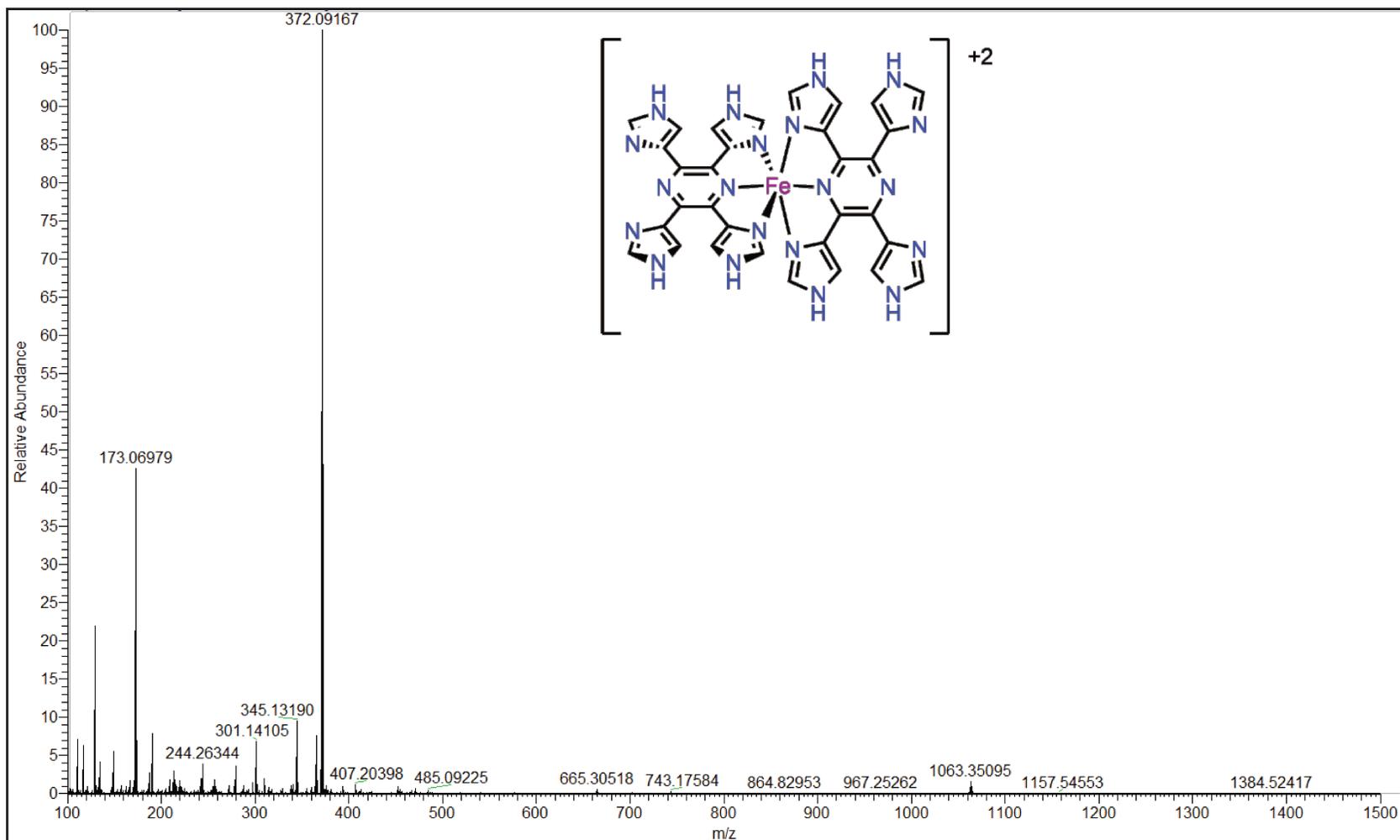


Figura 133. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$.

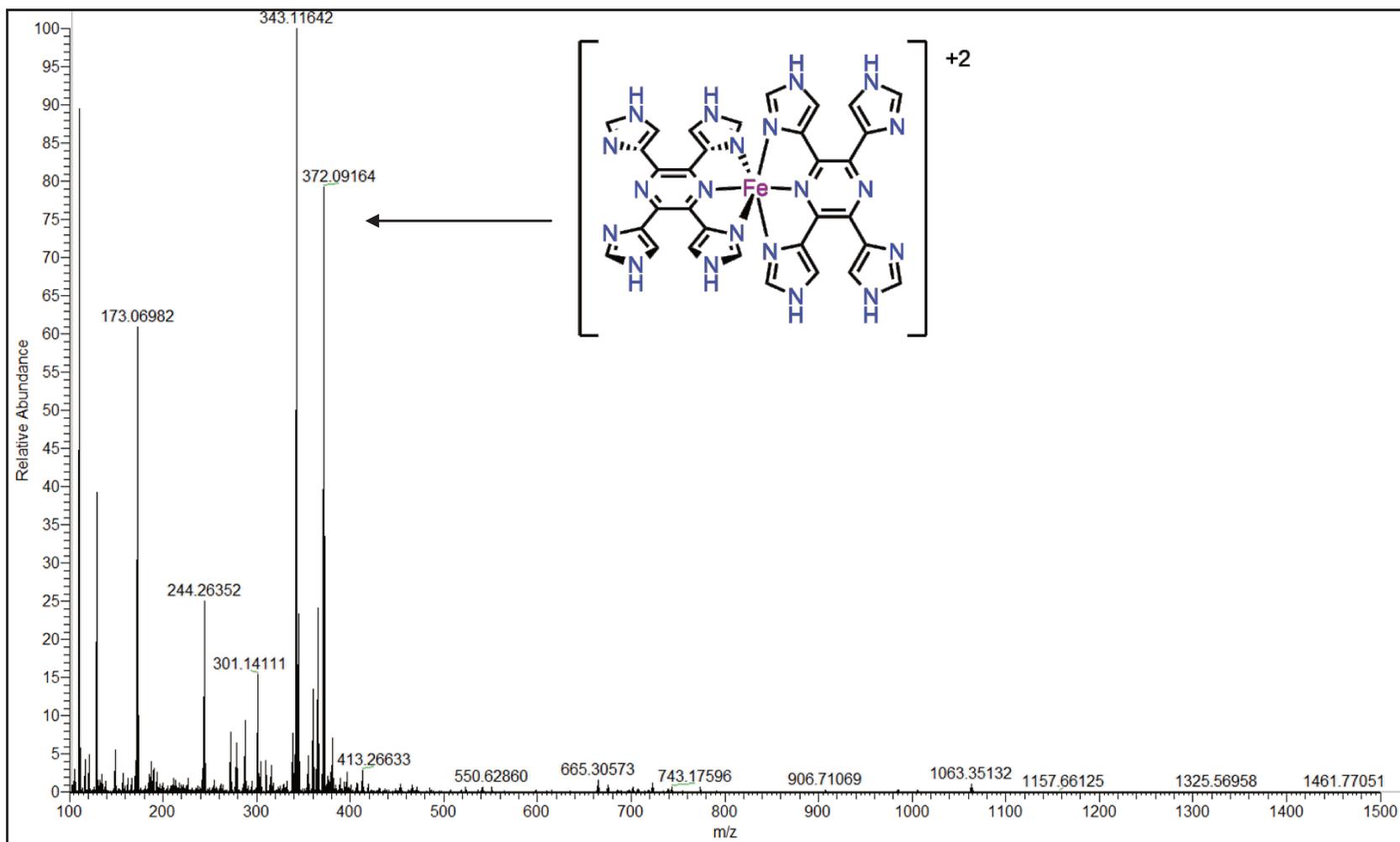


Figura 134. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando FeCl₃.

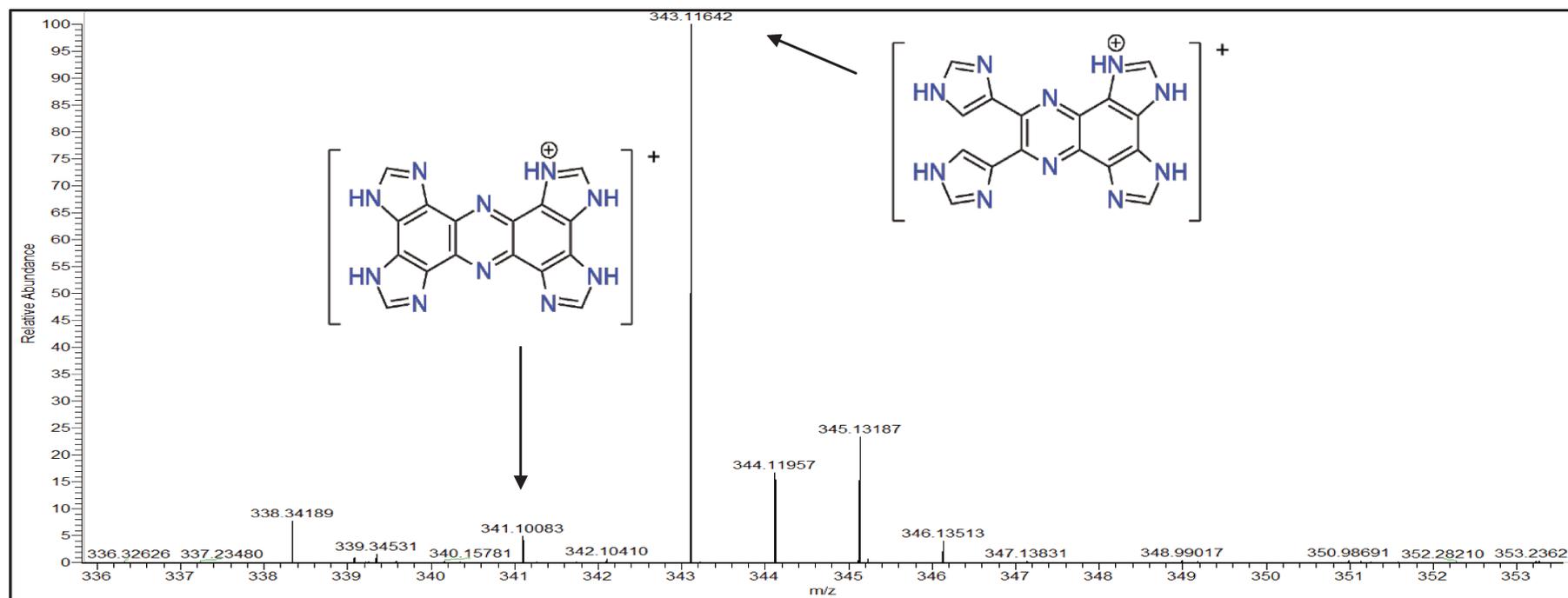


Figura 135. Espectro de massas de alta resolução ampliado [$335 < m/z < 355$] do complexo de Fe(II) a partir da síntese utilizando FeCl_3 .

Considerando que o Fe(III) pode atuar como oxidante, assim como no exemplo da Figura 33 descrito por Wang (WANG *et al.*, 2008) estas espécies podem ser relacionadas como uma oxidação do ligante TIMPZ. Estas oxidações poderiam levar à formação de novas estruturas cíclicas e, eventualmente, à formação de uma estrutura planar. Numa primeira etapa de oxidação o ligante TIMPZ geraria uma estrutura do tipo “quinonoide” e teria sua massa molecular reduzida em duas unidades, proveniente da perda de dois átomos de hidrogênio. Esta espécie poderia sofrer um equilíbrio tautomérico e assim gerar uma nova espécie que por sua vez poderia atacar o anel próximo em sua estrutura e formar um lado planar. Desta forma teríamos pelo menos quatro espécies possíveis, todas oxidadas e com a mesma massa, que ao serem protonadas gerariam espécies com razões m/z idênticas, de valor 343,11642. Uma delas possuiria metade do ligante planarizado enquanto que, das outras três possibilidades, uma delas poderia levar a uma espécie planarizada uma vez que as outras duas espécies estariam com os nitrogênios orientados de modo que os carbonos que efetivariam a nova ligação C-C estariam afastados entre si conforme visto pela Figura 136.

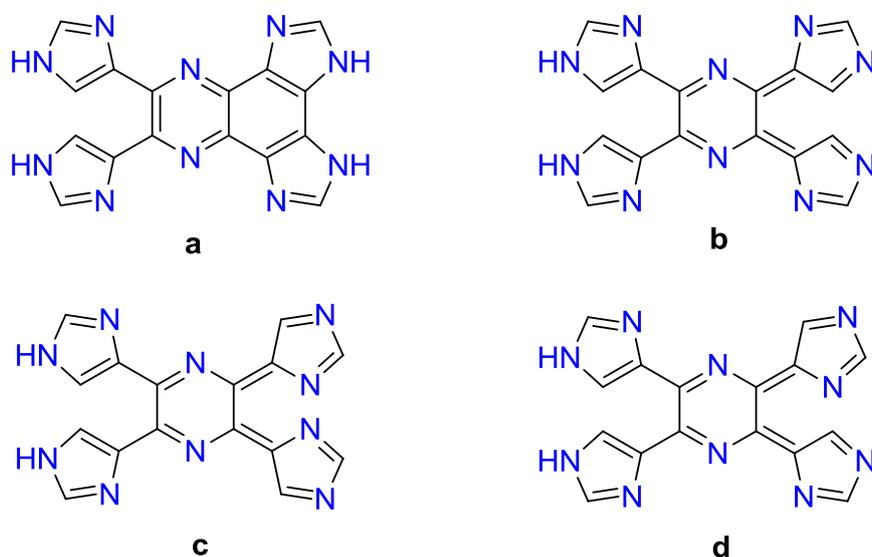


Figura 136. Estruturas possíveis de serem obtidas com m/z de 343,11642 (para o íon monoprotonado) por espectrometria de massas.

A espécie do ligante oxidada não foi encontrada complexada em nenhuma das análises realizadas, assim como nenhuma espécie de Fe(III) foi identificada: somente o

ligante TIMPZ formou o complexo com Fe(II), e somente com o Fe(II). Se a espécie oxidada **a** da Figura 136 for oxidada novamente a mesma pode gerar uma estrutura planar e/ ou novas outras três espécies sendo que uma delas é o ligante totalmente planar conforme visto pela Figura 137. No caso das espécies em m/z 343 não há a obrigatoriedade de a espécie formar um novo ciclo, visto que temos três estruturas na forma quinonoide sem a formação da nova ligação C-C. Todavia para a espécie m/z 341 ao menos um novo ciclo é formado e que podem levar à formação da estrutura totalmente planar TIMPHEN. Este dado nos conduziu a investigar um grande número de diferentes agentes oxidantes e condições experimentais na tentativa de formar o ligante derivado da fenazina.

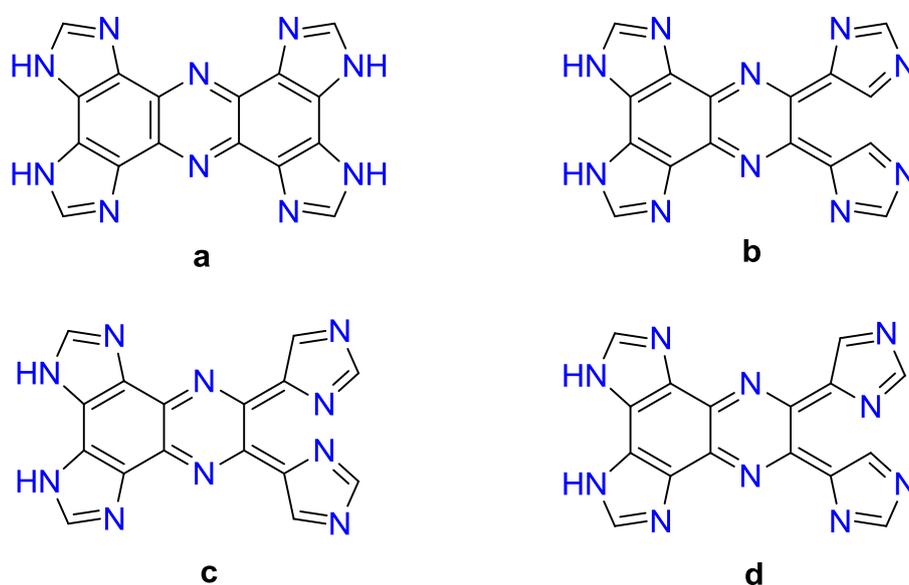


Figura 137. Estruturas possíveis de serem obtidas com m/z de 341,11642 (para o íon monoprotonado) por espectrometria de massas.

3.3 Estudos de síntese da TIMPHEN

A tentativa da formação do ligante planar ocorreu partindo do ligante TIMPZ na forma neutra e não na forma protegida (TIMPZ-DMAS). Quando na forma protegida, apresentaram-se diversos problemas com relação a estruturas que continham perda de grupos de proteção de forma aleatória. Os grupos de proteção tinham um volume grande e para ocorrer a ciclização eles estariam muito próximos entre si e isso pode ter sido um problema para a planarização do sistema tetraprotetido. Assim, optou-se por usar o ligante desprotegido na forma neutra.

Embora a solubilidade da TIMPZ na forma neutra seja um problema, ainda sim a reação teria melhores possibilidades de ocorrer. Diversas sínteses foram testadas sob condições que envolviam a química da ativação da ligação C-H. A ideia inicial consistia na utilização do paládio como mediador desta ativação. Mesmo que no ligante TIMPZ não haja uma ligação do tipo C-X e que muitas das reações descritas na literatura sejam desta natureza, ainda sim seria possível à formação da nova ligação C-C. No entanto deve-se ter cuidado com relação ao imidazol, pois a reatividade dos hidrogênios ocorre de maneira distinta. O hidrogênio no carbono 2 é o hidrogênio mais ácido, enquanto que o carbono da posição 5, que é o mais nucleofílico, deve ter seu hidrogênio removido para a ciclização da TIMPZ (JOO, TOURÉ & SAMES, 2010). Tomando como exemplos da Figura 138, ambas as reações (e outras similares) não geraram o ligante planar. O uso de solvente como DMA, DMF, tolueno, THF, 1,4-dioxano não solubilizam o ligante. O ligante só é solúvel em meio ácido ($\text{pH} < 4$), meio básico ($\text{pH} > 11$) ou etilenoglicol que em geral não são condições comumente vistas para este tipo de reação. O próprio paládio acaba sendo um problema, pois ao invés de ser inserido no ciclo catalítico ele se complexa com o ligante e não forma a ligação C-C. Neste contexto, metais de modo geral não poderiam ser aplicados para este tipo de reação. Como se trata de uma oxidação para que ocorra a planarização, alternativas de agentes oxidantes que não contenham metal foram abordadas.

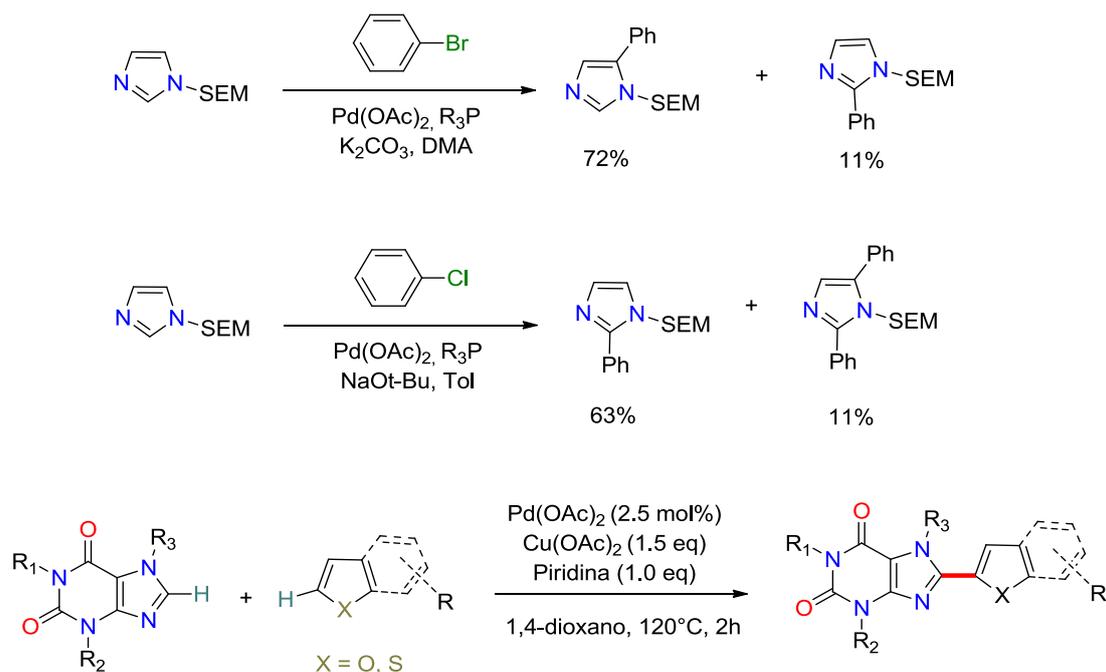


Figura 138. Exemplo de sínteses de ativação ligação C-H em imidazóis (JOO,TOURÉ & SAMES, 2010; XI *et al.*, 2010).

Novas reações, sem o uso de metais, foram então abordadas. Descrito por ZHANG, o agente oxidante DDQ pode ser usado para formação de novas ligações C-C em construção de ligantes poliaromáticos conjugados (ZHANG *et al.*, 2017). Algumas das reações descritas não eram possíveis de serem realizadas por conterem cloreto de cobre(I) como catalisador, mas outras continham apenas o DDQ e essas poderiam então ser adequadas no nosso caso (Figura 139). Infelizmente, a DDQ não foi capaz de oxidar o ligante TIMPZ e assim não deu prosseguimento a reação.

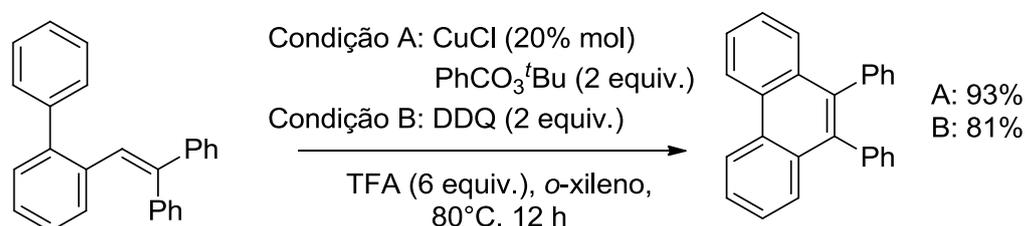


Figura 139. Síntese da construção de fenantrenos (ZHANG *et al.*, 2017).

O mesmo DDQ, iodo e oxigênio molecular foram então acoplados em reações eletrocíclicas. A baixa solubilidade na maioria dos solventes impedia a TIMPZ de seguir por este caminho, no entanto a sua solubilidade em etilenoglicol deu a possibilidade

da reação ser testada. Embora a temperatura do meio reacional possa atingir 250°C o ligante se manteve intacto frente a condição térmica. O mesmo decorreu para testes em reações fotoquímicas em que não foi observada nenhuma alteração. Visto pela voltametria cíclica em que potenciais acima de +1,2 V efetuam alguma oxidação no ligante, que pode degradar ou levar a formação do produto planar, oxidantes com potenciais superiores à +1,2 V passaram a ser testados. O uso de peróxidos como peróxido de hidrogênio e di-*terc*-butilperóxido não efetuaram nenhuma modificação. O agente oxidante que mostrou o primeiro resultado para a formação do novo ligante foi o ânion persulfato. A partir de então, modificações de sínteses contendo persulfato foram testadas na tentativa da obtenção do ligante planar.

O ânion persulfato apresenta um elevado potencial de oxidação e não contém metal fortemente coordenante, como desejado. Assim sendo, o persulfato de sódio foi utilizado em novas tentativas que indicavam a formação do produto desejado sem a formação de complexos. A estrutura planar possui quatro unidades de massa menor que a TIMPZ e assim a reação foi monitorada por espectrometria de massas. Para a síntese seriam necessários dois equivalentes de persulfato para cada equivalente de TIMPZ, contudo a reação não ocorreu sob estas condições. A reação só mostrou algum sinal de mudança a partir do uso de oito equivalentes de persulfato. Embora seja um excesso além do que era previsto e podendo gerar reações paralelas, a reação foi testada sob esta condição que o melhor resultado foi obtido.

Monitorando o andamento da síntese via espectrometria de massas, o íon esperado teria m/z de 341,10083. Foi observado um sinal de m/z 341,10 o que estaria dentro da possibilidade de ser um dos produtos acima listados, incluindo o ligante planar. Pouco foi detectado de estruturas que indicariam intermediários com m/z 343,11 e do ligante TIMPZ em 345,11 (Figura 140). Um sinal detectado em m/z 362,11 indica a formação de um óxido em um dos nitrogênios e a formação de um oxazol o que é causado possivelmente pelo excesso de oxidante.

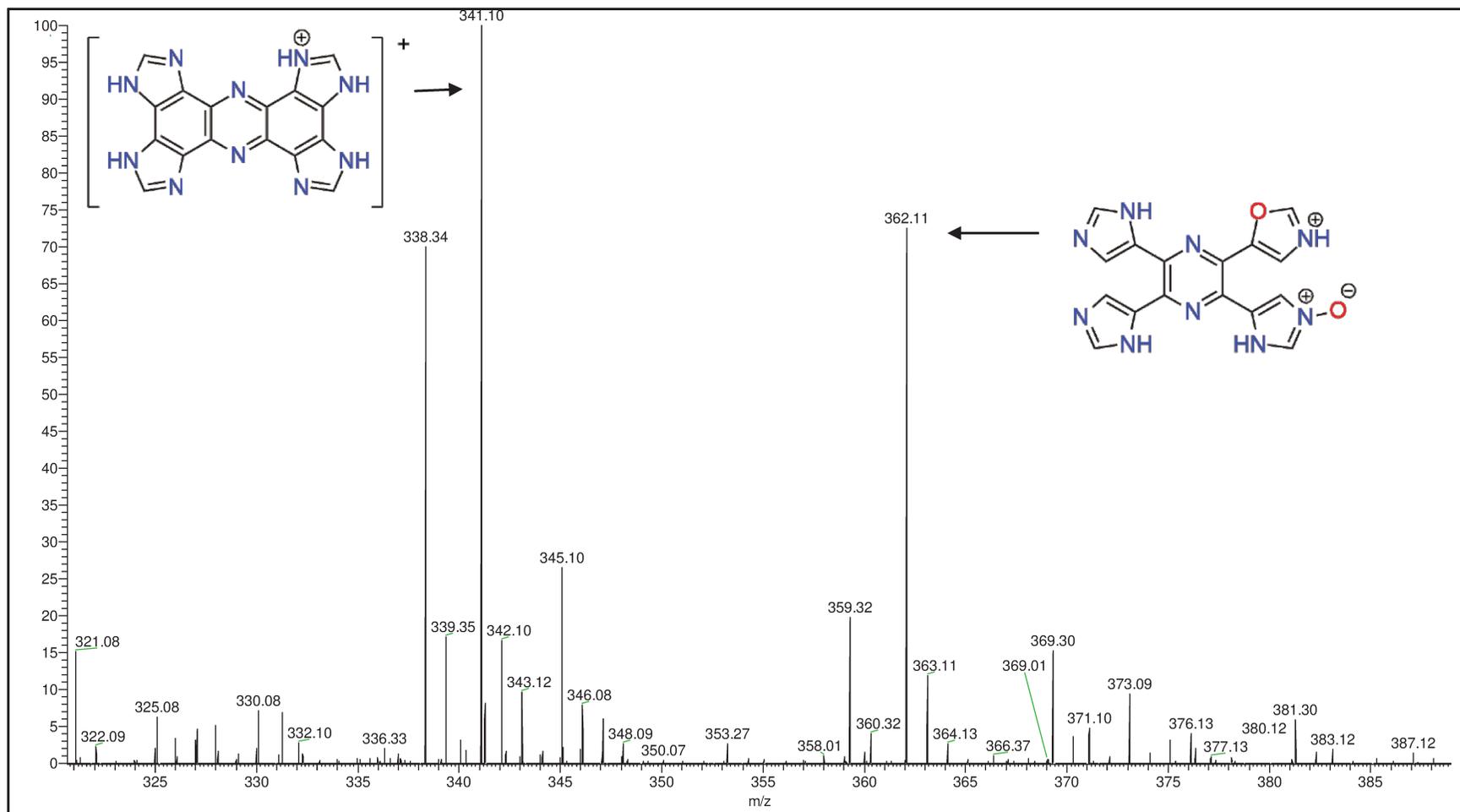


Figura 140. Espectro de massas ampliado para a região da formação de outras espécies, como o de m/z 362,11

A formação de óxidos poderia ser impedida em pH baixos uma vez que os nitrogênios estariam protonados e assim protegidos. Em pH's menores o ligante passa a ser solúvel e a reação pode ocorrer em fase homogênea e além disso, o potencial redox do ânion persulfato passa a ser maior (LIANG, WANG & BRUELL, 2007). Mas em pH zero o ligante é inerte frente a reações de oxidação e logo acima em pH 1 já é observado a formação de óxidos. Testes em solução tampão não deram bons resultados e formaram óxidos também. Ajustes reacionais como nas condições de equilíbrio que levem a formação da estrutura planar, condições de temperatura, pH e solvente poderiam indicar uma melhoria e a formação de apenas uma das espécies, no entanto nada foi observado com essas variações.

3.4 Montagem supramolecular

3.4.1 Agregado supramolecular de Fe(II)

O complexo de ferro(II) foi submetido a montagem de estruturas supramoleculares similares as descritas por Flores-Torres (FLORES-TORRES *et al.*, 2006). Os agregados foram testados sobre algumas condições de sínteses. Um conjunto de sínteses consistiu em preparar complexos partindo do ligante TIMPZ e do perclorato de ferro(II) em proporções do tipo metal:ligante em 2:3, 3:4, 4:5 e 1:1. Em outro conjunto de sínteses consistiu em preparar o complexo já caracterizado na proporção 1:2 como descrito e caracterizado anteriormente e então adicionar quantidades de perclorato de ferro em proporções similares as do outro conjunto de sínteses. Todas foram preparadas em etilenoglicol na ausência de oxigênio. A Figura 141 ilustra um modelo para os arranjos supramoleculares.

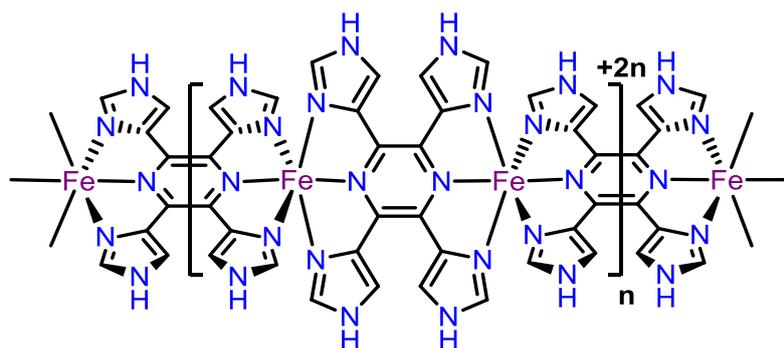


Figura 141. Estrutura proposta para os arranjos supramoleculares para o complexo $[\text{Fe}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$.

A voltametria cíclica do arranjo supramolecular $[\text{Fe}_2(\text{TIMPZ})_3]^{+4}$ foi executada da mesma maneira como nos demais complexos e está apresentada na Figura 142. Possui muita similaridade com relação ao complexo $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$ no entanto temos uma onda sobreposta junto ao processo redox do complexo já citado anteriormente. Essas duas ondas estão muito próximas e nos indicam que temos dois ambientes ligeiramente diferentes entre os metais, que possuem processos redox muito similares. O não isolamento deste complexo, podendo haver misturas, não nos dá uma precisão sobre os valores dos potenciais, mas ao menos nos sugere que outra espécie de ferro(II) está presente na estrutura nos encaminhando para construção de um modelo supramolecular.

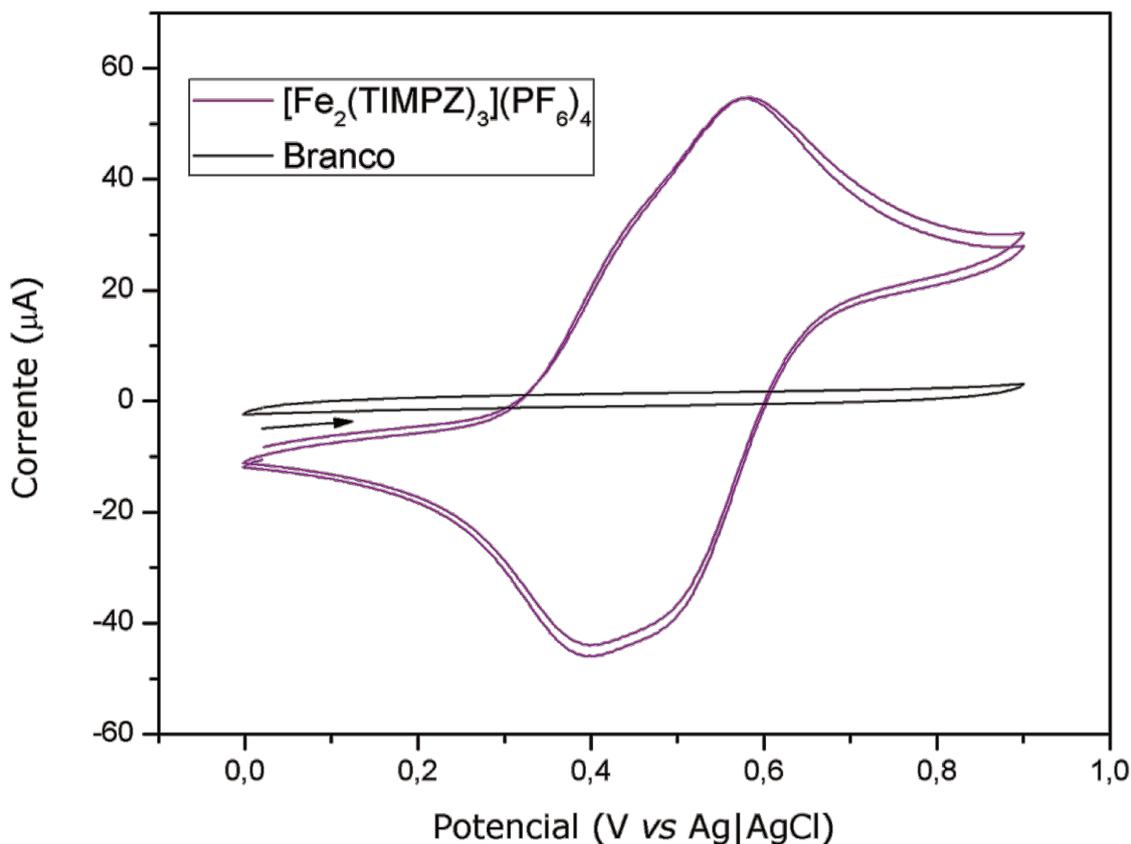


Figura 142. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Fe}_2(\text{TIMPZ})_3](\text{PF}_6)_4$ em dois ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo de platina.

Por espectroscopia no UV-Vis percebe-se que à medida que mais átomos de ferro(II) são incluídos no arranjo supramolecular outras bandas em comprimentos de onda maiores são observadas, atribuídas a presença do metal. Quando realizada uma síntese na proporção metal:ligante 2:3 temos uma nova banda em 623 nm, além da banda pertencente ao complexo na proporção 1:2 citado anteriormente. As demais proporções acabam por gerar uma banda alargada na região de 700 nm, entretanto não foi possível separar e controlar o tamanho da unidade supramolecular assim então atribuída a espécie $[\text{Fe}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$. Estas bandas estão associadas a bandas de intervalência, ou seja, sistemas de valência mista entre os centros metálicos. Possui um comportamento muito similar ao demonstrado por Fantacci, na Figura 17, na

construção de modelos supramoleculares de rutênio(II) com o ligante TPPZ (FANTACCI *et al.*, 2004) A Figura 143 abaixo mostra o perfil de cada uma das espécies citadas.

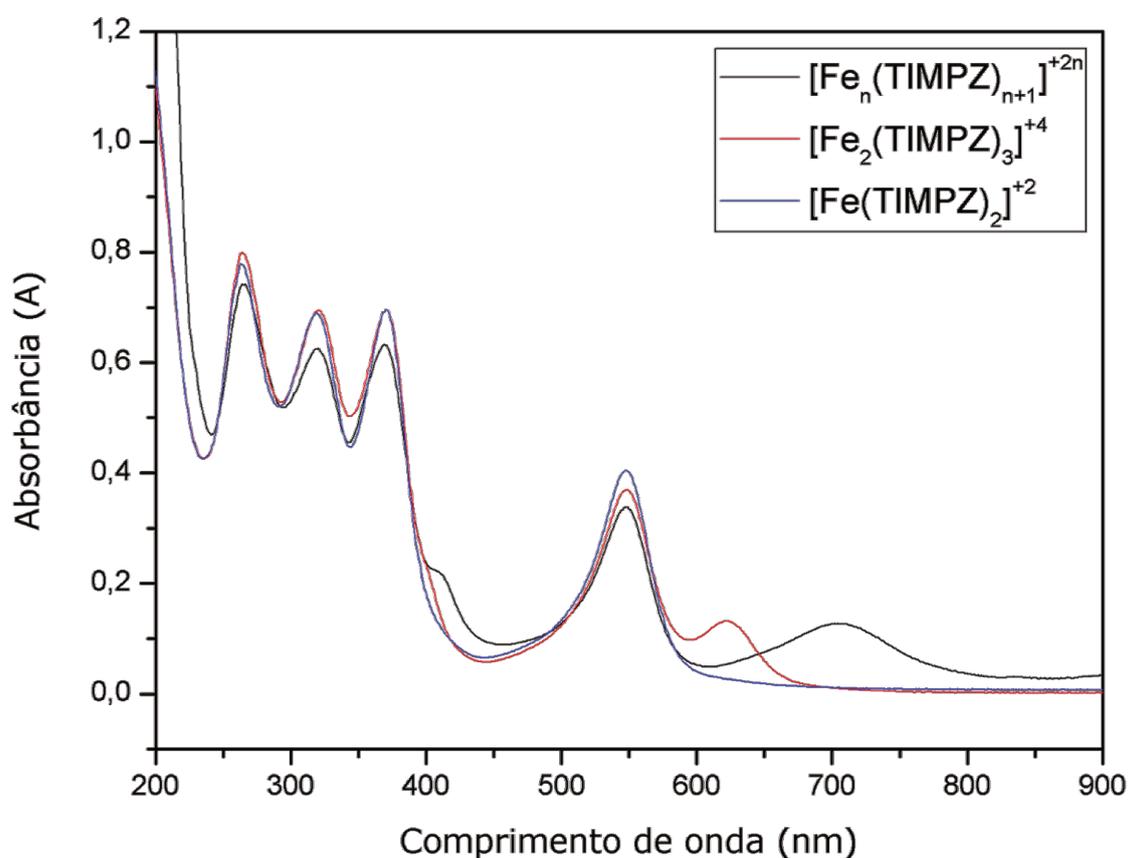


Figura 143. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$; $[\text{Fe}_2(\text{TIMPZ})_3]^{+4}$ e $[\text{Fe}_n(\text{TIMPZ})_{n+1}]^{+2n}$ em etilenoglicol $\sim 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A condutimetria para os arranjos supramoleculares de ferro(II) mostrou valores em uma proporção diferente das obtidas quando formado na proporção de 1:2 complexo:contraíón. O complexo 2:3 foi solubilizado em metanol numa concentração de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e ao proceder a medida foi obtido um valor de $438 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tomando como base a tabela descrita por Geary (GEARY, 1971) o valor estaria próximo ao valor para complexo contendo quatro contraíóns o que de fato seria o esperado, mas ainda assim, uma medida sem grande precisão uma vez que podem haver misturas de complexos com diferentes tamanhos. Quando feita as outras medidas nas proporções com maior quantidade do metal valores acima de $580 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ foram lidos indicando que teríamos mais do que quatro contraíóns no agregado supramolecular. O fato de não ter o controle sobre o tamanho dos arranjos impede

que uma leitura precisa da condutimetria seja feita por este método, contudo nos mostrou que os maiores valores sugerem maior quantidade de ânions nas amostras indicando maior presença dos átomos de ferro(II).

Por espectrometria de massas de alta resolução nosso grupo conseguiu detectar, em outros trabalhos, um conjunto de dados nos quais o complexo de ferro(II) apresenta sinais relacionado a estruturas supramoleculares. Estes conjuntos de dados apresentam grupos relacionados que vão de acordo com a quantidade de átomos de ferro(II) nos agregados formados. Estes conjuntos envolvem espécies contendo entre 1 e 3 átomos de ferro variando sua carga entre +1 ou +2. As Figura 144-146 mostram três espectros contendo algumas ampliações e detecções de sinais dos agregados supramoleculares.

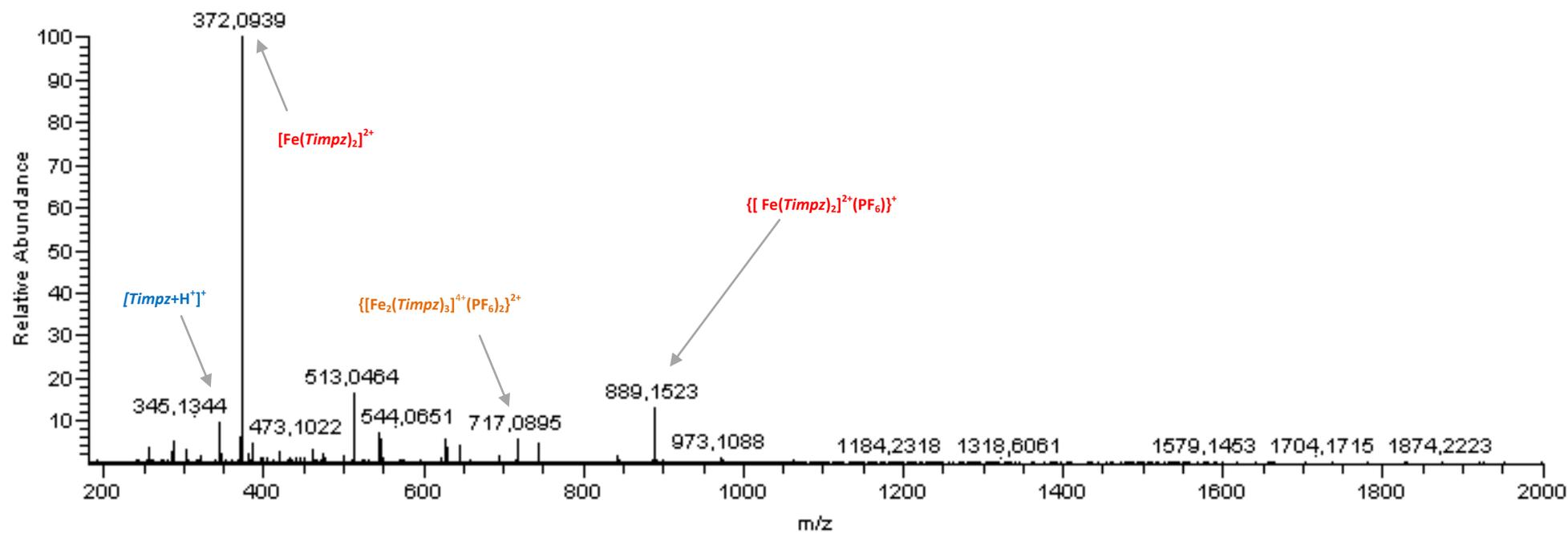


Figura 144. Espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).

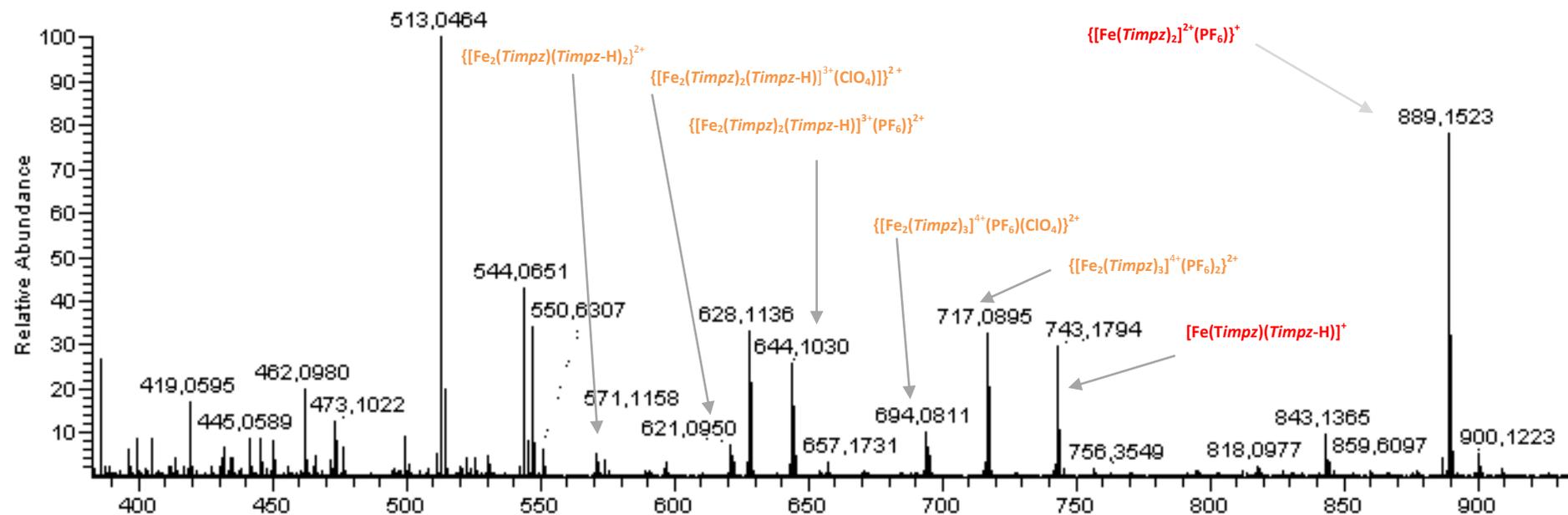


Figura 145. Ampliação do espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).

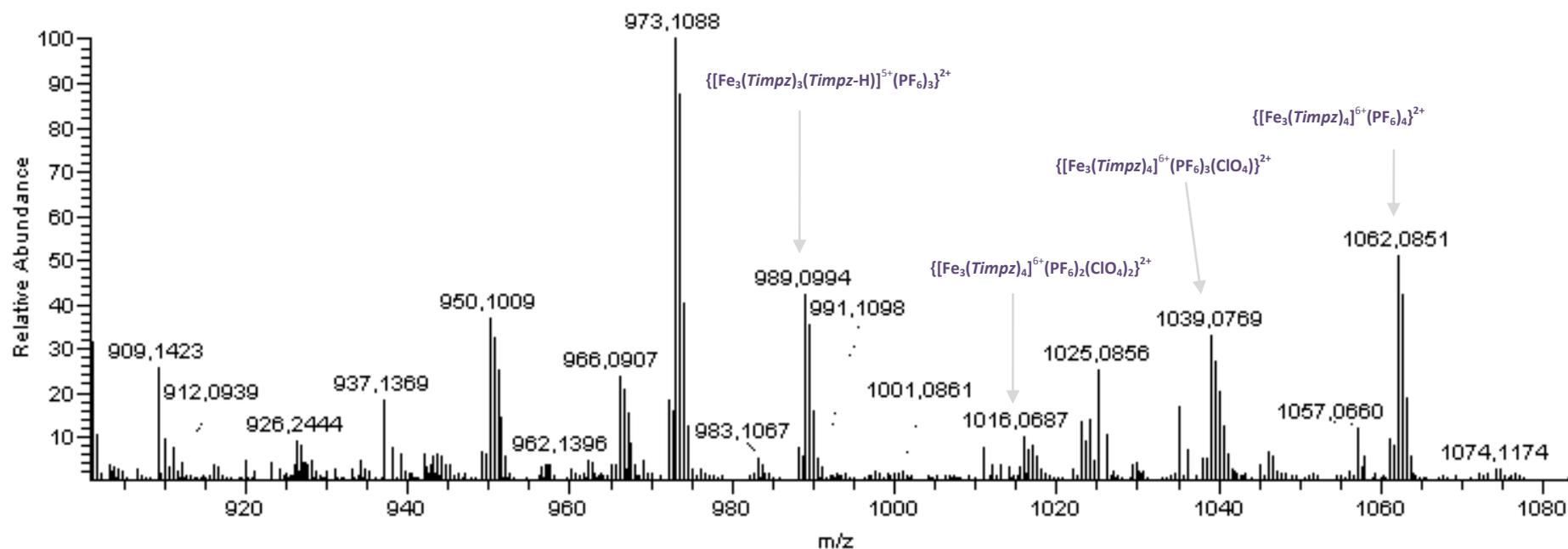


Figura 146. Nova ampliação do espectro de massas de alta resolução para os agregados supramoleculares de Fe(II).

3.4.2 Agregado supramolecular de Ru(II)

O complexo de rutênio(II) foi submetido à montagem de estruturas supramoleculares similares às feitas no complexo de ferro(II). As estruturas formadas devem seguir o mesmo planejamento da Figura 141, no entanto para este complexo foi sintetizado na proporção metal:ligante em 2:3 apenas.

A voltametria cíclica do arranjo supramolecular $[\text{Ru}_2(\text{TIMPZ})_3]^{+4}$ foi medida de modo similar aos demais complexos e está apresentada na Figura 147. Possui muita similaridade com relação ao complexo $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2]^{+2}$ com a observação de duas ondas. Essas duas ondas estão muito próximas e nos indicam que temos dois ambientes ligeiramente diferentes entre os metais, que possuem processos redox muito similares. O não isolamento deste complexo, podendo haver misturas, não nos dá uma precisão sobre os valores dos potenciais, mas ao menos nos sugere que outra espécie de rutênio(II) está presente na estrutura nos encaminhando para construção de um modelo supramolecular.

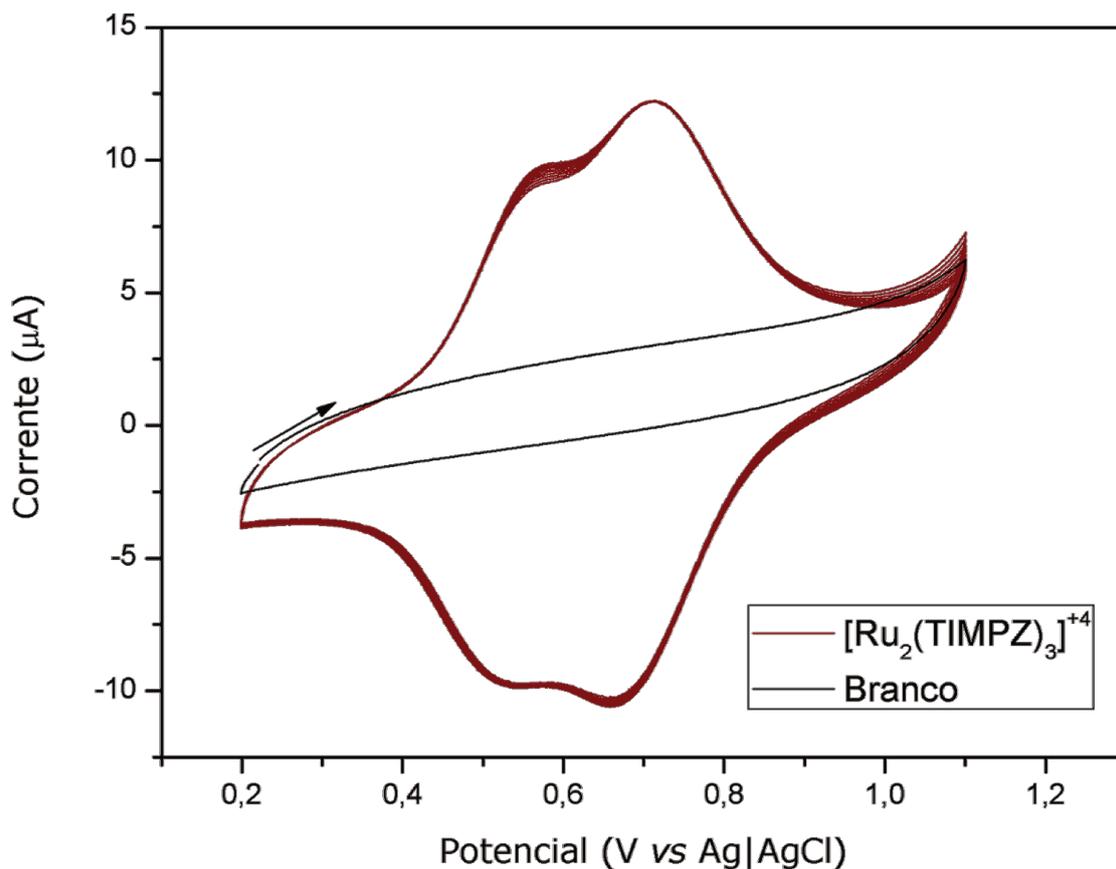


Figura 147. Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}_2(\text{TIMPZ})_3](\text{PF}_6)_4$ em dez ciclos na mesma velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparativo entre o complexo e o eletrólito de suporte (solução aquosa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio) (branco) entre faixa de potencial 0,0 e +0,9 V. Complexo suportado no eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência Ag|AgCl e contraeletrodo de platina.

Os dois pares redox estão localizados em: $E_{\text{pa}1}$ 560 e $E_{\text{pc}1}$ 518; $E_{\text{pa}2}$ 714 e $E_{\text{pc}2}$ 662 mV e sugerem que há uma conexão entre os centros metálicos via ligante TIMPZ do mesmo modo que ocorre com o complexo bimetálico descrito por Arana (ARANA & ABRUÑA, 1993). A variação do ligante reflete os valores diferentes quando comparado com o complexo descrito por Arana devido às energias e interações dos orbitais π^* do ligante com o metal.

Analisando o espectro de UV-Vis percebe-se que uma nova banda em comprimentos de onda maior foi observada quando formado o complexo na forma de dímero. Quando realizada uma síntese na proporção metal:ligante 2:3 temos uma nova banda em 591 nm, e a ausência da banda pertencente ao complexo na proporção

1:2 em 463 nm. As bandas abaixo de 400 nm estão relacionadas ao ligante e sofreram pequenas modificações. Este complexo também possui um comportamento muito similar ao demonstrado por Fantacci, na Figura 17, na construção de modelos supramoleculares de rutênio(II) com o ligante TPPZ (FANTACCI *et al.*, 2004). A Figura 136 abaixo mostra o perfil de cada uma das espécies citadas.

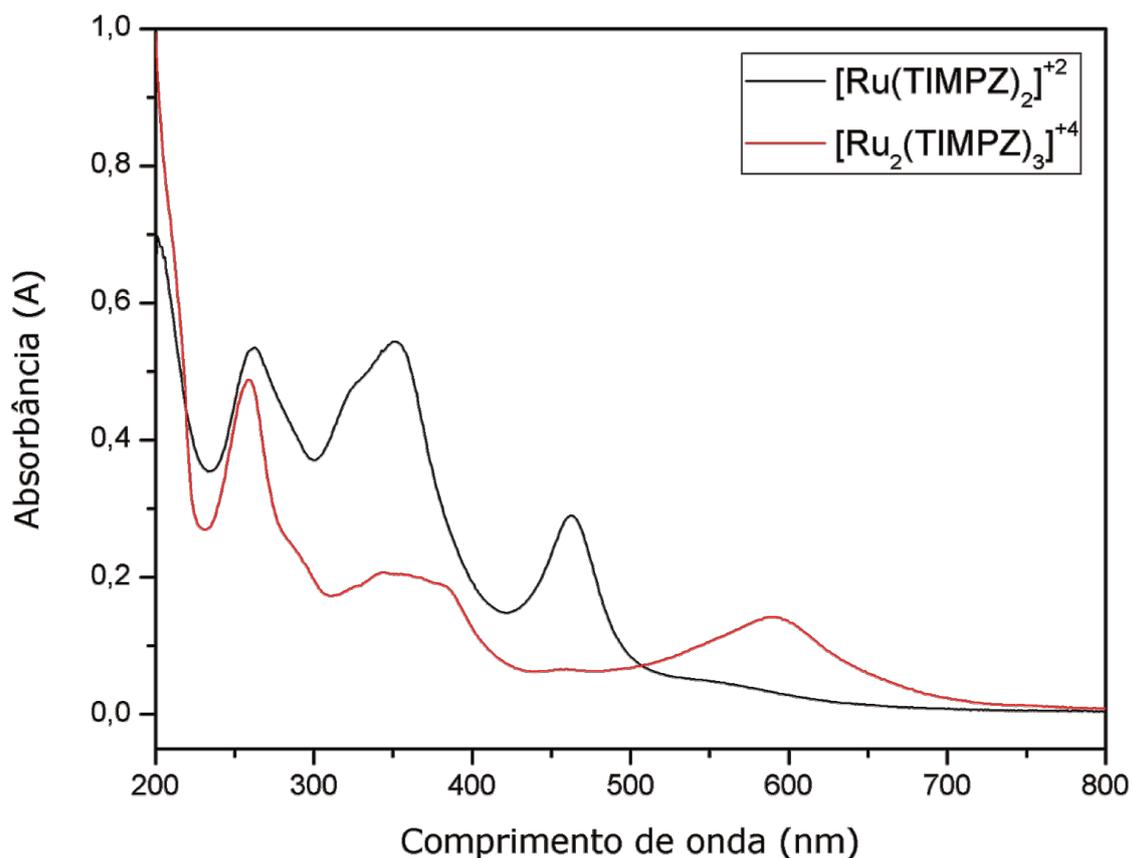


Figura 148. Espectro eletrônico no UV-Vis das espécies $[Ru(TIMPZ)_2]^{+2}$ e $[Ru_2(TIMPZ)_3]^{+4} \sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A condutimetria para o complexo binuclear de rutênio(II) mostrou valores numa proporção diferente das obtidas quando formado na proporção de 1:2 complexo:contração. O complexo 2:3 foi solubilizado em metanol numa concentração de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a medida foi de $488 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tomando como base a tabela descrita por Geary (GEARY, 1971) o valor estaria dentro de um valor previsto para o complexo contendo quatro contração. Todavia, a própria tabela não indica exatidão em valores para tais quantidades de contração, apenas como algo próximo a $450 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.4.3 Agregado supramolecular de Co(III) e Rh(III)

Também foram testados sínteses em diferentes proporções para os metais Co(III) e Rh(III) de modo idêntico para os metais testado anteriormente. As tentativas da formação destes arranjos supramoleculares não foram bem sucedidas, pois não foram detectados por nenhuma das técnicas das quais foram utilizadas durante o trabalho. A proposta para arranjos supramoleculares não foi evidenciada e pode estar relacionado com o alto estado de oxidação dos metais. Embora o ligante seja rico em elétrons o mesmo não consegue suportar densidades de cargas altas nos agregados supramoleculares.

4 CONCLUSÕES

A TIMPZ é um ligante polinitrogenado, do tipo *pincer*, que apresenta grande capacidade em formar agregados supramoleculares por ligação de hidrogênio. Análises por HRMS e IV permitiram a observação desse comportamento tal que refletiram diretamente sobre suas propriedades físicas como: baixíssima solubilidade, na maioria dos solventes, e elevado ponto de fusão. Demonstrou alta afinidade por centros metálicos formando complexos que apresentaram geometria octaédrica em uma configuração do tipo d^6 nos estados de oxidação +2, para o ferro e o rutênio, e +3 para o cobalto e o ródio. Os complexos apresentaram solubilidade em diversos solventes e isso só foi possível devido à mudança da orientação do ligante para a coordenação com o centro metálico. Ao rotacionar, para permitir a orientação adequada dos nitrogênios à formação do complexo, o ligante perde suas interações por hidrogênio. As caracterizações dos complexos mostraram-se compatíveis com as estruturas propostas e para os complexos de ferro(II) e rutênio(II) também houve a formação de estruturas supramoleculares observadas por VC, UV-Vis e condutimetria. Para o complexo de ferro(II), foi possível também a identificação da formação de agregados supramoleculares por HRMS. Ainda que não tenha sido possível o isolamento das espécies relacionadas a tais agregados, os conjuntos de dados obtidos sugerem a formação dos mesmos. A partir de uma síntese utilizando ferro(III) foi aberta uma nova possibilidade de modificação do ligante TIMPZ para uma estrutura planar contendo um núcleo central fenazina (TIMPHEN). A partir disto alguns testes foram realizados no intuito de isolar o ligante TIMPHEN e embora a química do paládio, para este tipo de reação, seja o mais comum, seu uso com o ligante TIMPZ não foi o mais adequado por conta da afinidade em formar complexos. Outras abordagens contendo metais também geraram os mesmos problemas e foram necessárias novas metodologias sem o a presença deles. Reações pericíclicas não foram eficientes e alguns agentes oxidantes orgânicos e inorgânicos não efetivaram a reação em função do potencial de oxidação empregado. O agente oxidante persulfato foi o mais promissor evidenciando espécies que contém razão m/z compatível com a estrutura proposta. No entanto seu elevado potencial de oxidação também gerou a formação de espécies que não eram de interesse na síntese. Essas estruturas não foram possíveis de serem isoladas e

mesmo que tenha apontado os primeiros passos para a síntese deste novo ligante planar novos ajustes devem ser realizados para melhoria da reação.

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Os materiais, reagentes e solventes descritos foram utilizados de fontes comerciais sem purificação prévia, salvo quando descrito o contrário: 4-imidazolcarboxialdeído (Oakwood), hidreto de sódio 60% em óleo mineral (ACROS), cloreto de *N,N*-dimetilsulfamoíla 99% (ACROS), sulfato de sódio P.A (Synth), cloreto de 3-benzil-5-(2-hidroxi)etil-4-metiltiazóliodictlorometano (Sigma-Aldrich), ácido bromídrico 48% (VETEC), hidróxido de amônio P.A (VETEC), perclorato de ferro(II) hidratado 98% (Sigma-Aldrich), nitrato de cobalto hexaidratado (Qeel), cloreto de rutênio (III) hidratado (Aldrich), cloreto de ródio(III) hidratado (Metalli Prezinsi), hexafluorofosfato de potássio 98% (Sigma-Aldrich), perclorato de sódio >98% (Sigma-Aldrich). Os seguintes solventes e materiais foram tratados de acordo com as recomendações da literatura (PERRIN e ARMAREGO, 1988): acetonitrila, metanol, piridina, tolueno, hexano, acetato de etila, isopropanol, etilenoglicol, acetato de amônio e trietilamina. O complexo cloreto de tetrakis(dimetilsulfóxido)rutênio(II) $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ foi sintetizado no laboratório a partir do cloreto de rutênio(III) conforme descrito por Evans (EVANS, SPENCER & WILKINSON, 1973).

5.2 Métodos de caracterização

5.2.1 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados para as amostras em triplicatas em um equipamento Gehaka PF 1000.

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem, modelo FTIR MB100, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas por dispersão da amostra em brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico e prensadas (cerca de 7 toneladas) formando pastilhas com

aproximadamente 1,0 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. As pastilhas foram introduzidas no caminho óptico do equipamento e a leitura analisada pelo percentual de transmissão (%T).

5.2.3 Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio e Carbono – RMN ^1H e RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C dos compostos foram obtidos nos espectrômetros Bruker Avance III 400 MHz (9,4 T), ou Bruker Avance III 500 MHz (11,7 T), ou Bruker Avance III 600 MHz (14,1 T). Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm).

5.2.4 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível – UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent Cary 5000. As análises foram realizadas utilizando etilenoglicol destilado em cubetas de quartzo com capacidade máxima de 4,0 mL e 1,0 cm de caminho óptico.

5.2.5 Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)

Foi usado um espectrômetro de massas acoplado a UPLC da Waters, modelo Xevo QTof MS. Todas as análises foram realizadas por infusão direta. Os complexos foram solubilizados em metanol HPLC e os ligantes em metanol contendo 0,1% ácido fórmico. Amostras possuíam concentração na ordem de 1 ppm.

5.2.6 Eletroquímica

O comportamento redox dos complexos foi analisado em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 12 Metrohm Autolab. Empregou-se meio aquoso, sob atmosfera de nitrogênio, contendo perclorato de sódio ($0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como eletrólito de suporte em todas as análises. As análises foram realizadas em uma cela eletroquímica contendo: um eletrodo de trabalho de carbono vítreo; um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência comercial Ag|AgCl (Metrohm) com um potencial conhecido de 197 mV vs ENH (ELIAZ & GILEADI, 2018). Os experimentos foram realizados colocando uma solução do complexo em acetona diretamente sobre

o eletrodo de trabalho (carbono vítreo, 3 mm de diâmetro) que após evaporação do solvente formou um filme fino sobre sua superfície.

5.2.7 Condutividade molar

As medidas condutimétricas dos complexos foram realizadas em um condutímetro HI 9033 (HANNA Instruments) solubilizando a amostra em metanol ou etanol grau HPLC, com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cuja condutividade é de $1408 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (HAYNES, 2010).

5.2.8 Fluorescência na região do visível e ultravioleta

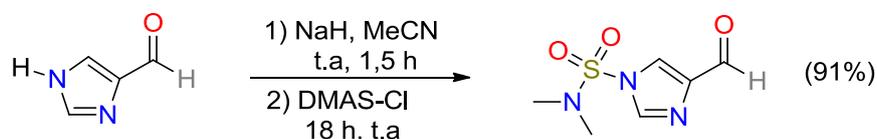
Empregou-se um espectrofluorímetro Perkin Elmer, modelo LS 55 para estas análises. Em todos os casos empregou-se etilenoglicol em uma cubeta de quartzo com 10 mm caminho óptico.

5.2.9 Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)

As medidas de EPR foram realizadas em um espectrômetro JEOL FA-200 X-band (JEOL Ltd., Tóquio, Japão). A temperatura foi controlada por um circulador que bombeia fluido refrigerante de um radiador de alumínio ligado a cavidade ressonante de EPR. As amostras foram colocadas em um capilar de quartzo de 1 mm de diâmetro interno acomodado dentro de um tubo de quartzo. Os espectros foram obtidos em fase sólida ou em solução de DMSO, cerca de 20 mg, a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) utilizando nitrogênio líquido. As condições de aquisição foram as seguintes: frequência de modulação de campo = 100 kHz; modulação de campo amplitude, de 1 a 2 G; largura de varredura = 100 G; potência de micro-ondas = 10 mW (BARROSO, BASSO & COSTA-FILHO, 2015). As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de São Paulo (USP) em Ribeirão Preto – SP pelo Prof. Dr. Antônio J. Costa Filho e o aluno de doutorado Luis Felipe S. Mendes.

5.3 Sínteses

5.3.1 Síntese 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida



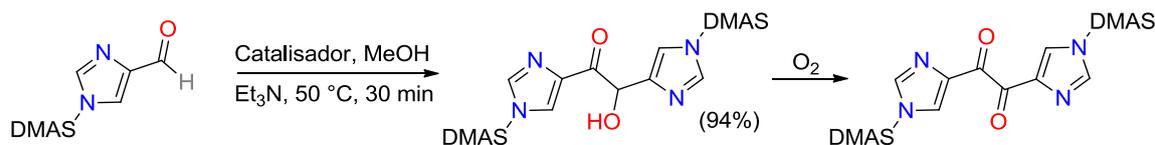
Em um balão de 50 mL, equipado com agitador magnético, foram adicionados 1500 mg (15,6 mmol) de 4(5)-imidazolcarboxaldeído e 450 mg de hidreto de sódio (60% em óleo mineral) (18,7 mmol – 1,2 equivalente). Purgou-se com nitrogênio por 10 minutos e resfriou-se o sistema a 0°C e em seguida foram adicionados 20,0 mL de acetonitrila anidra formando uma suspensão branca. Esta suspensão foi mantida sob agitação por 1,5 h a 0°C e após este intervalo adicionaram-se 2,0 mL (18,7 mmol – 1,2 equivalente) de cloreto de *N,N*-dimetilsulfamoíla. A mistura foi mantida sob agitação por 18 h a temperatura ambiente. O solvente foi removido sob vácuo sem aquecimento e o sólido resultante foi dissolvido em clorofórmio. A solução foi lavada com uma solução aquosa saturada com cloreto de sódio e posteriormente seca com sulfato de sódio. Após a remoção dos voláteis em rotoevaporador o produto obtido foi lavado com hexano para remoção do óleo mineral inicialmente presente no hidreto de sódio. Foram obtidos 2873 mg do 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida (91% de rendimento) com a pureza adequada para seu uso posterior. Ponto de fusão: 103 – 106°C.

IV: ν (C-H_{imidazol}) 3138 - 3106 cm⁻¹, ν (C-H_{aldeído}) 2809 - 2748 cm⁻¹, ν (C=O) 1703 cm⁻¹, ν (C=C) e (C=N) 1539 - 1462 cm⁻¹, ν (S=O) 1386 e 1170 cm⁻¹ e ν (N-S) 721 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9,94 (s, 1H), 7,96 (d, ⁴J = 1,2 Hz, 1H); 7,89 (d, ⁴J = 1,2 Hz, 1H); 2,92 (s, 6H).

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 185,9; 142,3; 137,5; 112,8; 38,2.

5.3.2 Síntese 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida)



Em um balão de fundo redondo equipado com agitador magnético foram adicionados 500 mg (2,5 mmol) do 4-formil-*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida e 66 mg de cloreto de 3-benzil-5-(2-hidroxi)etil-4-metiltiazólio (0,25 mmol – 0,1 equivalente) e 3,0 mL de metanol. A mistura foi borbulhada com nitrogênio por 10 minutos. Em seguida, aqueceu-se a 50°C e adicionou-se 0,2 mL (1,5 mmol – 0,6 equivalente) de trietilamina (recém-destilada, sob atmosfera de nitrogênio). O meio de reação ficou laranja imediatamente. A reação foi mantida a 50 °C, por cerca de 15 minutos quando, então, foi observada a precipitação de um sólido branco. O material obtido foi coletado por filtração e lavado com água gelada. Nenhuma purificação adicional foi necessária e o produto foi seco ao ar. Foram obtidos 470 mg da 4,4'-(2-hidroxiacetil)bis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) (94% de rendimento). Ponto de fusão: a partir de 185 °C começa a entrar em decomposição. O produto obtido, na forma de aciloína, é um sólido branco que com o passar do tempo vai sendo oxidado para a forma de 1,2-dicetona e se tornando amarelado. Este sólido oxidado é o 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida) do qual os espectros foram obtidos.

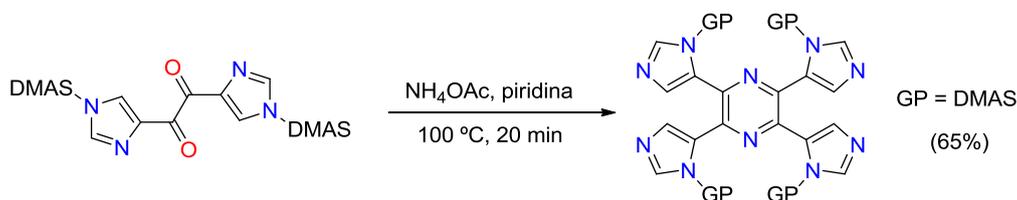
IV (aciloína): ν (C-H_{imidazol}) 3176 - 3143 cm⁻¹, ν (C-H_{sp3}) 2922, ν (C=C) e (C=N) 1539 - 1439 cm⁻¹, ν (S=O) 1386 e 1170 cm⁻¹ e ν (N-S) 721 cm⁻¹.

IV (1,2-dicetona): ν (C-H_{imidazol}) 3177 - 3143 cm⁻¹, ν (C-H_{sp3}) 2922, ν (C=O) 1675 cm⁻¹, ν (C=C) e (C=N) 1591 - 1423 cm⁻¹, ν (S=O) 1397 e 1187 cm⁻¹ e ν (N-S) 727 cm⁻¹.

RMN ¹H (1,2-dicetona, 500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,35 (d, ⁴J = 1,1 Hz, 2H); 8,00 (d, ⁴J = 1,1 Hz, 2H); 2,95 (s, 12H).

RMN ^{13}C (1,2-dicetona, 500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 183,0; 137,9; 137,5; 126,9; 38,3.

5.3.3 Síntese 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida)



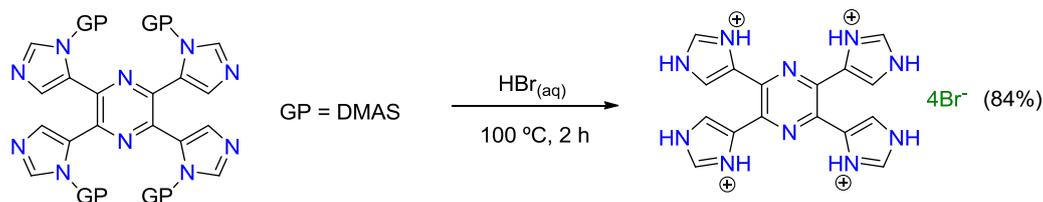
Em um balão de equipado com agitador magnético foram adicionados 385 mg (0,95 mmol) do 4,4'-oxalilbis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida, 734 mg (9,52 mmol – 10 equivalentes) de acetato de amônio e 3,0 mL de piridina. Aqueceu-se a suspensão a 100°C. A reação foi mantida por cerca de 20 minutos nessa temperatura, com agitação intensa e em frasco aberto. A mistura inicial de reagentes foi rapidamente dissolvida sob aquecimento e a reação foi finalizada quando a solução adquiriu coloração marrom. O aquecimento foi então interrompido e, após arrefecimento à temperatura ambiente, foram adicionados 3,0 mL de acetato de etila. O produto (um sólido fino amarelo claro), então, precipitou lentamente do meio de reação (cerca de 24 horas). Depois de coletado por filtração, lavou-se o produto com acetato de etila gelado. O sólido foi seco ao ar e nenhuma purificação adicional foi necessária. Foram obtidos 247,2 mg, 65% de rendimento da 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida). Ponto de fusão: 205 – 211°C.

IV: ν (C-H_{imidazol}) 3160 - 3115 cm^{-1} , ν (C-H_{sp³}) 2932, ν (C=C) e (C=N) 1561 - 1422 cm^{-1} , ν (S=O) 1390 e 1175 cm^{-1} e ν (N-S) 731 cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,92 (d, $^4J = 1,1$ Hz, 4H); 7,72 (d, $^4J = 1,1$ Hz, 4H); 2,92 (s, 24H).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 142,6; 140,4; 136,3; 118,8; 38,3.

5.3.4 Síntese do tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina (Timpz.4H⁺).4Br⁻



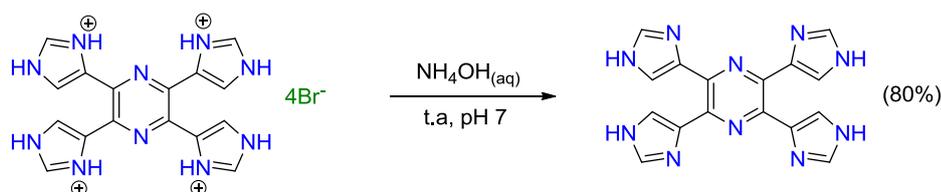
Em um balão de fundo redondo equipado com agitador magnético foram adicionados 500 mg (0,65 mmol) de 4,4',4'',4'''-(pirazina-2,3,5,6-tetrail)tetrakis(*N,N*-dimetil-1*H*-imidazol-1-sulfonamida e 3,0 mL de HBr aquoso concentrado. Aqueceu-se a solução a 100°C e manteve-se em frasco aberto sob agitação por 2 h. Em seguida, o aquecimento foi retirado e a mistura foi resfriada à temperatura ambiente. Após o resfriamento adicionaram-se 7,0 mL de isopropanol e houve a formação de um precipitado amarelado. O produto foi levado a geladeira por 12 h e coletado por filtração, lavado com isopropanol gelado e seco ao ar. Foram obtidos 361,0 mg de um sólido cristalino amarelo claro (considerando a fórmula (Timpz.4H⁺).4Br⁻), 84% de rendimento.

IV: ν (C-H) 3138 cm⁻¹, ν (C=C) e (C=N) 1675-1456 cm⁻¹, δ (C=C) e (C=N) 1305 - 1109 cm⁻¹.

RMN ¹H (DMSO-d₆), δ (ppm): 9,32 (s, 4H); 8,46 (s, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆), δ (ppm): 137,6; 136,8; 129,6; 122,1.

5.3.5 Síntese da 2,3,5,6-tetra(1*H*-imidazol-4-il)pirazina (TIMPZ)

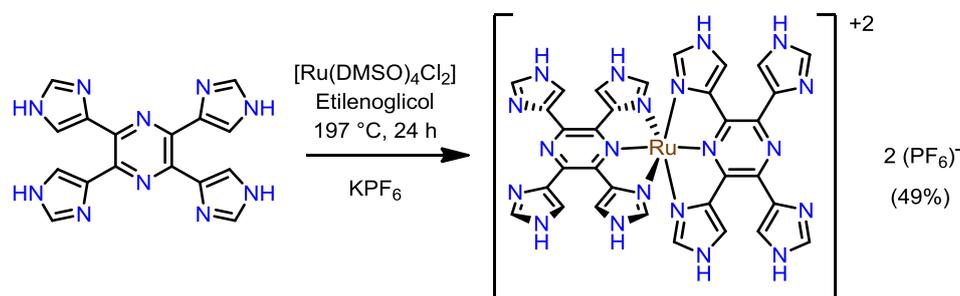


Em um balão contendo 200 mg (0,3 mmol) de tetraidrobrometo de tetraimidazoilpirazina ((TIMPZ.4H⁺).4Br⁻) foram adicionados 2,0 mL de água e em seguida adicionada uma solução aquosa de hidróxido de amônio até obter pH 7 (a

precipitação já se inicia em pH=5). O sólido amarelo foi filtrado e lavado com água gelada obtendo-se 82,2 mg de TIMPZ neutra com 80% de rendimento. Ponto de fusão acima de 330°C.

IV: ν (C-H) 3128 - 3080 cm^{-1} , ν (N-H) 2774 - 2610 cm^{-1} , ν (C=C) e (C=N) 1548 - 1371 cm^{-1} , δ (C=C) e (C=N) 1252 - 1060 cm^{-1} .

5.3.6 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1H-imidazo-4-il)pirazinarutênio(II) $[\text{Ru}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$



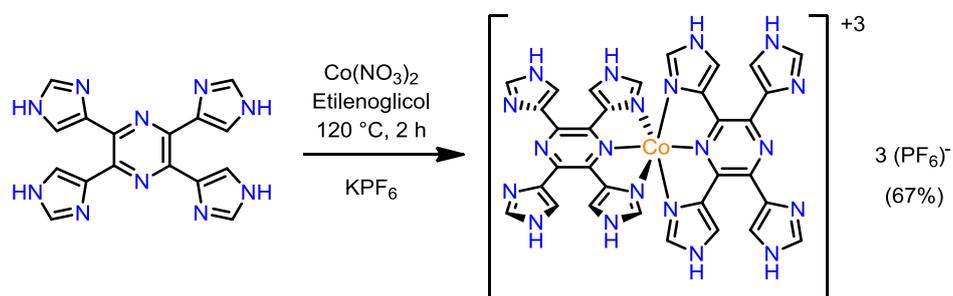
Em um balão contendo 53,3 mg de TIMPZ (163,5 μmol – 2,2 equivalentes) e 36,0 mg diclorotetrakis(dimetilsulfóxido)rutênio(II) (74,3 μmol) foram adicionados 4,0 mL de etilenoglicol. A reação foi colocada em refluxo (197 °C), protegida da luz e em atmosfera de nitrogênio e mantendo-se nestas condições por 24 h. Após término da reação e resfriamento à temperatura ambiente foram adicionados 5,0 mL de uma solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de potássio à solução castanha. Um sólido foi precipitado e a suspensão mantida em geladeira por 12 h para garantir toda a precipitação. O sólido marrom gerado foi filtrado e lavado com água gelada e seco ao ar ambiente. Este sólido foi solubilizado em piridina a quente e mantido em freezer (-24°C) por 12 h e em seguida filtrado para a remoção das impurezas insolúveis. Adicionou-se tolueno à solução e a partir disto um sólido marrom começou a precipitar. O sólido foi filtrado e lavado com tolueno gelado e posteriormente seco ao ar obtendo assim 37,7 mg (49%) do hexafluorofosfato de bis 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazinarutênio(II).

IV: ν (C-H) 3155 cm^{-1} , ν (C=C) e (C=N) 1632 - 1440 cm^{-1} , ν (P-F) 835 cm^{-1} δ (P-F) 563 cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 12,6 (s, 8H); 8,95 (s, 4H); 8,24 -7,99 (s, 8H); 7,32 (s, 4H).

RMN ^{13}C (500 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 142,9; 140,6; 139,5; 139,0; 138,6; 136,8; 128,6; 121,8.

5.3.7 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1H-imidazo-4-il)pirazinacobalto(III) $[\text{Co}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$



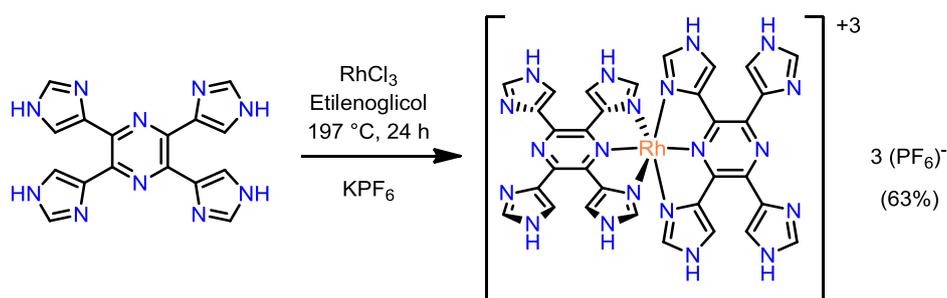
Em um balão contendo 60,1 mg de TIMPZ (174,6 μmol – 2,2 equivalentes) e 23,1 mg de nitrato de cobalto(II) (79,4 μmol) foram adicionados 3,0 mL de etilenoglicol. A solução foi aquecida a 120°C e rapidamente os sólidos dissolveram-se em uma solução laranja intensa. A reação foi mantida por 2 h e após o resfriamento à temperatura ambiente foram adicionados 5,0 mL de uma solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de potássio. Um sólido foi precipitado e a suspensão mantida em geladeira por 12 h para garantir a máxima precipitação. O sólido alaranjado gerado foi filtrado e lavado com água gelada e seco ao ar ambiente. Este sólido foi solubilizado em piridina e mantido em freezer (-24°C) por 12 h e em seguida filtrado. O produto desejado foi precipitado da solução sob a forma de um sólido alaranjado pela adição de tolueno. Este sólido foi seco ao ar e após sua filtração fornecendo assim 62,8 mg (67%) do hexafluorofosfato de bis 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazinacobalto(III).

IV: ν (C-H) 3154 cm^{-1} , ν (C=C) e (C=N) 1587 - 1449 cm^{-1} , ν (P-F) 838 cm^{-1} δ (P-F) 563 cm^{-1} .

RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 12,95 (s, 4H); 9,33 (s, 4H); 8,50 (s, 4H); 8,10 (s, 4H); 7,87 (s, 4H).

RMN ^{13}C (500 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 143,1; 140,5; 139,4; 139,0; 138,3; 136,9; 128,5; 121,9.

5.3.8 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1H-imidazo-4-il)pirazinaródio(III) $[\text{Rh}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_3$



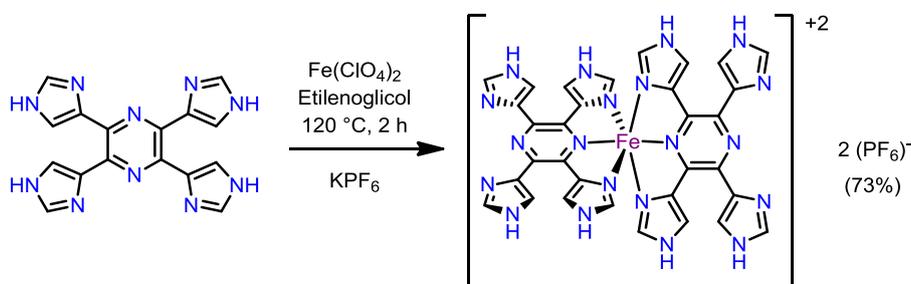
Em um balão contendo 53,6 mg de TIMPZ (155,6 μmol – 2,2 equivalentes) e 14,8 mg de cloreto de ródio(III) (70,7 μmol) foram adicionados 5,0 mL de etilenoglicol. A reação foi mantida em refluxo (197 $^\circ\text{C}$), em atmosfera de nitrogênio por 24 h. Após término da reação o meio reacional foi resfriado até temperatura ambiente e foram adicionados 5,0 mL de uma solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de potássio. Um sólido foi precipitado e a suspensão mantida em geladeira por 12 h para garantir a máxima precipitação. O sólido laranja gerado foi filtrado e lavado com água gelada e seco ao ar ambiente. Este sólido foi solubilizado em piridina a quente e mantido em freezer (-24°C) por 12 h e em seguida filtrado. O sólido obtido foi lavado com tolueno gelado e posteriormente seco ao ar obtendo-se assim 54,5 mg (63%) do hexafluorofosfato de bis 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazinaródio(III).

IV: ν (C-H_{imidazol}) 3152 cm^{-1} , ν (C=C) e (C=N) 1634 - 1440 cm^{-1} , ν (P-F) 835 cm^{-1}
 δ (P-F) 563 cm^{-1} .

RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 13,0 (s, 4H); 9,57 (s, 4H); 8,50 (s, 4H); 8,37 (s, 4H); 8,11 (s, 4H).

RMN ^{13}C (600 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 144,0; 139,6; 138,9; 138,6; 137,0; 126,8; 122,6.

5.3.9 Hexafluorofosfato de bis-2,3,5,6-tetra(1H-imidazo-4-il)pirazinaferro(II) $[\text{Fe}(\text{TIMPZ})_2](\text{PF}_6)_2$



Em um balão contendo 58,9 mg de TIMPZ (171,0 μmol – 2,2 equivalentes) e 19,9 mg de perclorato de ferro(II) (78,1 μmol) foram adicionados 2,0 mL de etilenoglicol. O meio reacional foi aquecido a 120°C e rapidamente os sólidos se dissolveram formando uma solução azul intensa que depois de alguns minutos tornou-se roxa. A reação foi mantida em agitação por 2 h e após o resfriamento a temperatura ambiente foram adicionados 5,0 mL de uma solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de potássio. Um sólido escuro foi precipitado e a suspensão mantida em geladeira por 12 h para garantir a máxima precipitação. O sólido roxo gerado foi filtrado e lavado com água gelada e seco ao ar ambiente. Este sólido foi solubilizado em piridina a quente e mantido em freezer (-24°C) por 12 h e em seguida filtrado para a remoção das impurezas insolúveis. A esta solução foi adicionado tolueno a partir do qual um sólido roxo precipitou da solução. O sólido foi filtrado e lavado com tolueno e seco ao ar obtendo-se assim 59,0 mg (73%) do hexafluorofosfato de bis 2,3,5,6-tetra(1H-imidazol-4-il)pirazinaferro(II).

IV: ν (C-H) 3137 cm^{-1} , ν (C=C) e (C=N) 1584 - 1455 cm^{-1} , ν (P-F) 837 cm^{-1} . δ (P-F) 563 cm^{-1} .

RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 12,59 (s, 8H); 9,15 (s, 4H); 8,25 (s, 4H); 8,00 (s, 4H); 7,06 (s, 4H).

RMN ^{13}C (600 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 145,5; 141,1; 140,0; 139,4; 137,2; 135,8; 123,4; 120,6.

6 REFERÊNCIAS

ABADI, S. S. A. D. M.; ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; **Fe₃O₄@FeSO₄-MCM-41 Nanoparticles and reusable catalysts for the synthesis of quinoxalines in soolvent-free conditions.** *Silicon*, 2018, 10:1667–1678.

ADINARAYANA, B.; MURUGAVEL, M.; DAS, M.; PALEPU, N. R.; SRINIVASAN, A.; **Rhodium(III) and iridium(III) bipyricorrole complexes: Synthesis, structures and properties.** *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 1840–1845.

AGARWAL, D.; VERMA, A.; DHANIK, J.; KASANA, V. K.; **Ammonium lauryl sulfate: an anionic surfactant catalyzed on pot green synthesis of 1H-benzo[d]imidazoles, quinoxalines and 2,3-dihydro-1H-benzo[b][1,4]diazepines at room temperature.** *Res J. Chem. Environ. Sci.*, 2018, Vol 6 [3], 103-108.

ALBANESE, D. C. M.; GAGGERO, N.; **An overview on the N-heterocyclic carbene-catalyzed aza-benzoin condensation reaction.** *Catalysts*, 2018, 8(5), 181.

ANACONA, J. R.; MAGO, K.; CAMUS, J.; **Antibacterial activity of transition metal complex with a tridentate NNO amoxicillin derived Schiff base. Synthesis and characterization.** *Appl. Organometal. Chem.*, 2018, 32, 4374.

ANNESER, M. R.; HASLINGER, S.; PÖTHIG, A.; COKOJA, M.; BASSET, J-M.; KÜHN, F.E.; **Synthesis and characterization of an iron complex bearing a cyclic tetra-N-heterocyclic carbene ligand: An artificial heme analogue?.** *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 3797–3804.

ARANA, C. R.; ABRUÑA, H. D.; **Monomeric and Oligomeric complexes of ruthenium and osmium with tetra-2-pyridil-1,4-pyrazine (TPPZ).** *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 194-203.

BALZANI, V.; JURIS, A.; **Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments.** *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 97-115.

BARROSO, R. P.; BASSO, L. G. M.; COSTA-FILHO, A. J.; **Interactions of the antimalarial amodiaquine with lipid model membranes.** *Chemistry and Physics of Lipids*, 2015, 186, 68-78.

BENAZZI, E.; CRISTINO, V.; CARAMORI, S.; MEDA, L.; BOARETTO, R.; BIGNOZZI, A. B.; **Electrochemical characterization of polypyridine iron(II) and cobalt(II) complexes for organic redox flow batteries.** *Polyhedron*, 2018, 140, 99-108.

BERGE, E. V. D.; ROBIETTE, T.; **Development of a regioselective N- methylation of (benz)imidazoles providing the more sterically hindered isomer.** *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 12220–12223.

CARRONE, G.; ZAYAT, L.; SLEP, L. D.; ETCHENIQUE, R.; **Transient photocyclization in ruthenium(II) polypyridine complexes of indolamines.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 2140.

CERFONTAINE, S.; MARCÉLIS, L.; LARAMÉE-MILETTE, B.; HANAN, G. S.; LOISEAU, F.; DE WINTER, J.; GERBAUX, P.; ELIAS, B.; **Converging energy transfer in polynuclear Ru(II) multiterpyridine complexes: significant enhancement of luminescent properties.** *Inorg. Chem.*, 2018, 57 (5), 2639–2653.

CHAKRABORTY, S.; NEWKOME, G. R.; **Terpyridine-based metallosupramolecular construct: tailored monomers to precise 2D-motifs and 3D-metallocages.** *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 3991.

CHOY, P. Y.; WONG, S. M.; KAPDI, A.; KWONG, F. Y.; **Recent developments in palladium-catalysed non-directed coupling of (hetero)arene C-H bonds with C-Z (Z = B, Si, Sn, S, N, C, H) bonds in bi(hetero)aryl synthesis.** *Org. Chem. Front.*, 2018, 5, 288.

CLARK, M. L.; CHEUNG, P. L.; LESSIO, M.; CARTER, E. A.; KUBIAK, C. P.; **Kinetic and mechanistic effects of bipyridine (bpy) substituent, labile ligand, and Bronsted acid on electrocatalytic CO₂ reduction by Re(bpy) complexes.** *ACS Catal.*, 2018, 8, 2021–2029.

COOK, T. R.; ZHENG, Y.-R.; STANG, P. J.; **Metal-organic frameworks and self assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials.** *Chem. Rev.*, 2013, 113, 734–777.

DANIEL, Q.; HUANG, P.; FAN, T.; WANG, Y.; DUAN, L.; WANG, L.; LI, F.; RINKEVICIUS, Z.; MAMEDOV, F.; AHLQUIST, M. S. G.; STYRING, S.; SUN, L.; **Rearranging from 6- to 7-coordination initiates the catalytic activity: An EPR study on Ru-bda water oxidation catalyst.** *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 346, 206-215.

DARABI, H. R.; TAHOORI, F.; AGHAPOOR, K.; TAALA, F.; MOHSENZADEH, F.; **NH₄Cl-CH₃OH: An efficient, acid-and metal-free catalysts system for the synthesis of quinoxalines.** *J. Braz. Chem., Soc.*, 2008, Vol. 19, No. 8, 1646-1652.

DARAGAH, S. A. H.; MOHEBAT, R.; MOSSLEMIN, M. H.; **Green and eco-friendly synthesis of quinoxalines by Bronsted acidic ionic liquid supported on nano-SiO₂ under solvent free conditions.** *Organic Preparations and Procedures International*, 2018 50:301–313.

DAS, K.; MONDAL, A.; SRIMANI, D.; **Phosphine free Mn-complex catalysed dehydrogenerative C-C and C-heteroatom bond formation: a sustainable approach to synthesize quinoxaline, pyrazine, benzothiazole and quinoline derivatives.** *Chem. Commun.*, 2018, 54, 10582.

DAW, P.; BEN-DAVID, Y.; MILSTEN, D.; **Acceptorless dehydrogenerative coupling using ammonia: direct synthesis of N-heteroaromatics from diols catalyzed by ruthenium.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 11931–11934.

DIROCCO, D. A.; OBERG, K. M.; ROVIS, T.; **Isolable analogues of the Breslow intermediated derived from chiral triazolylidene carbenes.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 14, 6143-6145

DONG, T. Y.; LIN, M. C.; CHANG, S. W.; HO, C. C.; LIN, S. F.; LEE, L. S.; **Synthesis, electrochemistry, and photophysical properties of binuclear Ru(II)-terpyridine complexes comprising redox-active ferrocenyl spacer.** *J. Organomet. Chem.*, 2007, 692, 2324.

DOU, C.; SAITO, S.; GAO, L.; MATSUMOTO, N.; KARASAWA, T.; ZHANG, H.; FUKAZAWA, A.; YAMAGUCHI, S.; **Sequential electrophilic and photochemical cyclizations from bis(bithienyl)acetylene to a tetrathienonaphthalene core.** *Org. Lett.*, 2013, Vol 15, 1.

EICHER, T.; HAUPTMANN, S. Tradução SUSCHITZKY, H.; SUSCHITZKY, J. **The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications.** Wiley-VCH, 2003, 572 p.

ELANTHAMIL, E.; LOGANATHAN, S.; BELLA, A. P.; SATHIYAN, A.; LYDIA, I. S.; MANOHARAN, S. S.; MERLIN, J. P.; **Electro-organic synthesis of 2-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)phenol in aqueous medium for organic monomer based supercapacitor electrode.** *Electrochimica Acta*, 2017, 251, 32-42.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L.; **A practical beginner's guide to cyclic voltammetry.** *J. Chem. Educ.*, 2017, 95, 197–206.

ELIAZ, N.; GILEADI, E.; **Physical Electrochemistry – Fundamentals, techniques and applications.** Wiley-VCH, 2018, 2 edition, 480 p.

ESEOLA, A. O.; GÖRLS, H.; BANGESH, M.; PLASS, W.; **ESIPT-capable 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)phenols with very strong fluorescent sensing signals towards Cr(III), Zn(II) and Cd(II): molecular variations effects on turn-on efficiency.** *New J. Chem.*, 2018, 42, 7884.

EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G.; **Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 0, 204-209.

FANTACCI, S.; DE ANGELIS, F.; WANG, J.; BERNHAND, S.; SELLONI, A.; **A combined computational and experimental study of polynuclear Ru-TPPZ complexes: Insight into the electronic and optical properties and coordination polymers.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (31), pp 9715–9723.

FERLIN, F.; SANTORO, S.; ACKERMANN, L.; VACCARO, L.; **Heterogeneous C-H alkenylations in continuous flow: oxidative palladium-catalysis in a biomass-derived reaction medium.** *Green Chem.*, 2017, 19, 2510.

FLORES-TORRES, S.; HUTCHISON, G. R.; SOLTZBERG, L. J.; ABRUÑA, H. D.; **Ruthenium molecular wires with conjugated bridging ligands: onset of band formation in linear inorganic conjugated oligomers.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1513-1522.

FUCHIGAMI, K.; RATH, N. P.; MIRICA, L. M.; **Mononuclear rhodium(II) and iridium(II) complexes supported by tetradentate pyridinophane ligands.** *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 9404–9408.

GALLEY, G.; STALDER, H.; GOERGLER, A.; HOENER, M. C.; NORCROSS, R. D.; **Optimisation of imidazole compounds as selective TAAR1 agonists: discovery of RO5073012.** *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, 22, 5244–5248.

GARAPATI, V. K. R.; GRAVEL, M.; **Oxazolium salts as organocatalysts for the umpolung of aldehydes.** *Org. Lett.*, 2018, 20, 20, 6372-6375.

GEARY, W. J.; **The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterizations of coordination compounds.** *Coordination Chemistry Review*, 1971, 7, 1, 81-122.

GENG, T.; YE, S.; ZHU, Z.; ZHANG, W.; **Triazine-based conjugated microporous polymer with *N,N,N',N'*-tetraphenyl-1,4-phenylenediamine, 1,3,5- tris(diphenylamino)benzene and 1,3,5-tris[(3-methylphenyl)-phenylamino]benzene as the core for high iodine capture and fluorescence sensing of *o*-nitrophenol.** *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 2808.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A.; **NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities.** *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 7512-7515.

GRZYBOWSKY, M.; SKONIECZNY, K.; BUTENSCHÖN, H.; GRYKO, D. T.; **Comparison of oxidative aromatic coupling and the Scholl reaction.** *Angew. Chem.*, 2013, 52, 2 – 33.

GU, P-Y.; ZHAO, Y.; HE, J-H.; ZHANG, J.; WANG, C.; XU, Q-F.; LU, J-M.; SUN, X. W.; ZHANG, Q.; **Synthesis, physical properties, and light-emitting diode performance of phenazine-based derivatives with three, five and nine fused six-membered rings.** *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 3030–3035.

HAN, X-X.; HAN, X.; WANG, T.; SHANG, D.; XING, Y-H.; BAI, F-Y.; **The various structure and photocatalysis properties constructed by nitrogen heterocycle carboxylate ligand.** *Polyhedron*, 2018, 151, 192–198.

HART, L. R.; HARRIES, J. L.; GREENLAND, B. W.; COLQUHOUN, H. M.; HAYES, W.; **Supramolecular Approach to New Inkjet Printing Inks.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 29; 7(16):8906-14.

HARTMANN, D.; WADEPOHL, H.; GADE, L. H.; **Synthesis and structural characterization of group 10 metal complexes bearing an amidodiphosphine pincer ligand.** *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2018, 644, 1011–1017.

HAVIV, E.; AZAIZA-DABBAH, D.; CARMIELI, R.; AVRAM, L.; MARTIN, J. M. L.; NEUMANN, R.; **A thiourea tether in the second coordination sphere as a binding site for CO₂ and a proton donor promotes the electrochemical reduction of CO₂ to CO catalyzed by a rhenium bipyridine-type complex.** *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 12451–12456.

HAYES, D.; KOHLER, L.; HADT, R. G.; ZHANG, X.; LIU, C.; MULFORT, K. L.; CHEN, L. X.; **Excited state electron and energy relays in supramolecular dinuclear complexes revealed by ultrafast optical and X-ray transient absorption spectroscopy.** *Chem. Sci.*, 2018, 9, 860.

HAYNES, W. M.; **CRC Handbook of chemistry and physics.** Older Edition, 2010, 91st Edition, 2610.

HEIDEBRECHT, J.; GENDY, C.; GELFAND, B. S.; ROESLER, R.; **Water-soluble NNN-pincer complexes of cobalt, nickel and palladium: Solid-state structures and catalytic activity.** *Polyhedron*, 2018, 143, 138-143.

HORI, Y.; CHIKAI, T.; IDA, T.; MIZUNO, M.; **Local structure and hydrogen bonds characteristics of imidazole molecules for proton conduction in acid and base proton-conducting composite materials.** *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, 20, 10311.

HUBIN, P. O.; LAURENT, A. D.; VERCAUTEREN, D. P.; JACQUEMIN, D.; **Investigation of ESIPT in a panel of chromophores presenting N-H...N intramolecular hydrogen bonds.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 25288.

HULL, K. L.; SANFORD, M. S.; **Catalytic and highly regioselective cross-coupling of aromatic C-H substrates.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 39, 11904-11905.

HULL, K. L.; SANFORD, M. S.; **Mechanism of benzoquinone-promoted palladium-catalyzed oxidative cross-coupling reactions.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 28, 9651-9653.

INDALKAR, K. S.; KHATRI, C. K.; CHATURBHUIJ, G. U.; **Rapid, efficient and eco-friendly procedure for the synthesis of quinoxalines under solvent-free conditions using sulfated polyborate as a recyclable catalyst.** *J. Chem. Sci.*, 2017, Vol. 129, 2, 141-148.

ISLAMI, M. R.; HASSANI, Z.; **One-pot and efficient protocol for synthesis of quinoxaline derivatives.** *ARKIVOC*, 2008 (xv) 280-287.

JACKSON, M. T.; DUNCAN, N. C.; RICH, B.; JONES, M. E.; BRIEN, K. A.; SPIEGEL, M.; FARMER, P. J.; KLAUSMEYER, K. K.; GARNER, C. M.; **Synthesis, crystal structures, and characterization of the complexes of the bulky ligand 2,6-bis-(3',5'-diphenylpyrazolyl)pyridine with ruthenium, rhodium and palladium.** *Polyhedron*, 2018, 139, 308-312.

JIAO, K-L.; ZHAO, C-Q.; FANG, P.; MEI, T-S.; **Palladium catalyzed C-H functionalization with electrochemical oxidation.** *Tetrahedron Letters*, 2017, 58 (2017) 797-802.

JOO, J. M.; TOURÉ, B. B.; SAMES, D.; **C-H bonds as ubiquitous functionality: A general approach to complex arylated imidazoles via regioselective sequential arylation of all three C-H Bonds and regioselective N-alkylation enabled by SEM-group transposition.** *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 4911-4920.

JUNGE, K.; PAPA, V.; BELLER, M.; **Cobalt pincer complexes in catalysis.** *Chem. Eur. J.*, 2018.

KAIDA, H.; GOYA, T.; NISHII, Y.; HIRANO, K.; SATOH, T.; MIURA, M.; **Construction of bisbenzofuro[2,3-b:3',2'-e]pyridines by palladium-catalyzed double intramolecular oxidative C-H/C-H coupling.** *Org. Lett.*, 2017, 19, 1236–1239.

KHENKIN, A. M.; SOMEKH, M.; CARMIELI, R.; NEUMANN, R.; **Electrochemical hydroxylation of arenes catalyzed by a Keggin polyoxometalate with a cobalt(IV) heteroatom.** *Angew.Chem.*, 2018, 57, 5403–5407.

KLENCŠÁR, Z.; KÖNTÖS, Z.; **EPR analysis of Fe⁺³ and Mn²⁺ complexation site in fulvic acid extracted from lignite.** *J. Phys. Chem. A*, 2018, 122, 3190–3203.

KOCK, L. D.; LEKGOATHI, M. D. S.; CROUSE, P. L.; VILAKASI, B. M.; **Solid state vibrational spectroscopy of anhydrous lithium hexafluorophosphate (LiPF₆).** *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1026, 145–149.

KUSHMERICK, J.G.; HOLT, D. B.; YANG, J. C.; NACIRI, J.; MOORE, M. H.; SHASHIDHAR, R.; **Metel-molecule comtacts and charge transport across monomolecular layers: measurement and theory.** *The American Physical Society*, 2002, vol 89, 8.

LEHN, J. M.; **Toward self-organozation and complex matter.** *Science.*, 2002, vol 295.

LEHN, J. M.; **From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry.** *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 151.

LIANG, C.; WANG, Z-S.; BRUELL, C. J.; **Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures.** *Chemosphere*, 2007, 66, 106–113.

LIAO, Y.; WANG, H.; ZHU, M.; THOMAS, A.; **Efficient supercapacitor energy storage using conjugated microporous polymer networks synthesized from Buchwald-Hartwig coupling** *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1705710.

LIÉGAULT, B.; LEE, D.; HUESTIS, M. P.; STUART, D. R.; FAGNOU, K.; **Intramolecular Pd(II)-catalyzed oxidative biaryl synthesis under air: reaction development and scope.** *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 13, 5022-5028.

LIGIÉRO, C. B. P.; VISENTIN, L. C.; GIACOMINI, R.; FILGUEIRAS, C. A. L.; MIRANDA, P. C. M. L.; **2,3,5,6-Tetra(pyrazin-2-yl)pyrazine: a novel bis-bidentate, bis-tridentate chelator.** *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 4030.

MADDALA, S.; MALLICK, S.; VENKATAKRISHNAN, P.; **Metal-free oxidative C-C coupling of arylamines using a quinine-based organic oxidant.** *J. Org. Chem.*, 2017, 82, 17, 8958-8972.

MANTENUTO, S.; CICCOLIINI, C.; LUCARINI, S.; PIERSANTI, G.; FAVI, G.; MANTELLINI, F.; **Palladium(II)-catalyzed intramolecular oxidative C-H/C-H cross-coupling reaction of C3,N-linked biheterocycles: rapid access to polycyclic nitrogen heterocycles.** *Org. Lett.*, 2017, 19, 608-611.

MASSUE, J.; JACQUEMIN, D.; ULRICH, G.; **Molecular engineering of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) dual and triplet emitters.** *Chem. Lett.*, 2018, 47, 1083-1089.

MATHEWS, N. A.; JOSE, A.; KURUP, M. R. P.; **Synthesis and characterization of a new aroylhydrazone ligand and its cobalt(III) complexes: X-ray crystallography and in vitro evaluation of antibacterial and antifungal activities.** *Journal of Molecular Structure*, 2018.

MENON, R. S.; BIJU, A. T.; NAIR, V.; **Recent advances in N-heterocyclic carbene (NHC)-catalyzed benzoin reactions.** *Beilstein J. Org. Chem.*, 2016, 12, 444-461.

MORE, N. Y.; JEGANMOHAN, M.; **Oxidative cross-coupling of substituted phenols with unreacted aromatics.** *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, 4305-4312.

MORE, N. Y.; JEGANMOHAN, M.; **Solvent-controlled selective synthesis of biphenols and quinines via oxidative coupling phenols.** *Chem. Commun.*, 2017, 53, 9616.

MUN, J.; OH, D.-J.; PARK, M. S.; KWON, O.; KIM, H.-T.; JEONG, S.; KIM, Y. G.; LEE, M.-J.; **Highly soluble tris(2,2'-bipyridine) metal bis(trifluoromethanesulfonyl)imide complexes for high energy organic redox flow batteries.** *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165 (2) A215-A219.

NORKUS, E.; VAŠKELIS, A.; GRIGUCEVIČIENE, A.; ROZOVSKIS, G.; REKLAITIS, J.; NORKUS, P.; **Oxidation of cobalt(II) with air oxygen in aqueous ethylenediamine solutions.** *Transition Metal Chemistry*, 2001, 26, 465-472.

NUEVO, D.; POYATOS, M.; PERIS, E.; **A dinuclear Au(I) complex with a pyrene-di-N-heterocyclic carbene linker: supramolecular and catalytic studies.** *Organometallics*, 2018

OKAZAKI, M.; TAKEDA, Y.; DATA, P.; PANDER, P.; HIGGINBOTHAM, H.; MONKMAN, A. P.; MINAKATA, S.; **Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine-dibenzo[*a,j*]phenazine-phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence.** *Chem. Sci.*, 2017, 8, 2677.

PAUL, M.; SUDKAOW, P.; WESSELS, A.; SCHÖRER, N. E.; NEUDÖRFL, J.-M.; BERKESSEL, A.; **Breslow intermediates from aromatic N-heterocyclic carbenes (benzimidazolin-2-ylidenes, thiazolin-2-ylidenes).** *Angew. Chem. Int. Ed*, 2018, 57, 8310–8315.

PERIS, E.; CRABTREE, R. H.; **Key factors in pincer ligand design.** *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 1959.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. **Purification of Laboratory Chemicals.** Pergamon Press, England, 1988, 3 ed., 391.

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M.; **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data**. Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2009, 4 ed., 433.

PRIER, C. K.; RANKIC, D. A.; MACMILLAN, D. W. C.; **Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis**. *Chem. Rev.*, 2013, 113, 5322-5363.

PRYJOMSKA-RAY, I.; ZORNIK, D.; PÄTZEL, M.; KRAUSE, K. B.; GRUBERT, L.; BRAUN-CULA, B.; HECHT, S.; LIMBERG, C.; **Comparing isometric tridentate carbazole-based click ligands: metal complexes and redox chemistry**. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 5341 – 5349.

RAVAT, P.; SOLOMEK, T.; HÄUSSINGER, D.; BLACQUE, O.; JURICEK, M.; **Dimethylcethrene: a chiroptical diradicaloid photoswitch**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 10839–10847.

REHBEIN, J.; RUSER, S-M.; PHAN, J.; **NHC-catalysed benzoin condensation – is it all down to the Breslow intermediated ?**. *Chem. Sci.*, 2015, 6, 6013.

RIZZI, G. P.; **Fomation of pyrazines from acyloin precursors under mild contidions**. *J. Agrie. Food Cham.*, 1988, Vol. 36, No. 2, 1988.

ROY, S.; PRAMANIK, S.; GHORUI, T.; DINDA, S.; PATRA, S. C.; PRAMANIK, K.; **Redox-active diaminoazobenzene complexes of rhodium(III): synthesis , structure and spectroscopic characterization**. *New J. Chem.*, 2018, 42, 5548.

SAUERMAN, N.; MEYER, T. H.; QIU, Y.; ACKERMANN, L.; **Electrocatalytic C-H activation**. *ACS Catal.*, 2018, 8, 7086–7103.

SCHULTZ, D. M.; YOON, T.P.; **Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis**. *Science*, 2014, 343, 1239176.

SENADI, G. C.; GUO, B-C; CHANG, Y-C; HU, W-P; WANG, J-J.; **Synthesis of fused – pyrazines via palladium-catalyzed double benzyl isocyanide insertion and cross-dehydrogenerative coupling.** *Adv. Synth. Catal.*, 2018, 360, 491 – 501.

SHAW, M. H.; TWILTON, J.; MACMILLAN, D. W. C.; **Photoredox catalysis in organic chemistry.** *J. Org. Chem.*; 2016, 81; 6898-6926.

SKHIRI, A.; SALEM, R. B.; SOULÉ, J-F.; DOUCET, H.; **Access to (hetero)arylated selenophenes via palladium-catalysed Stille, Negishi or Suzuki couplings or C-H bond functionalization reaction.** *Chem. Cat. Chem.*, 2017, 9, 2895 – 2913.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de química analítica.** Tradução da 9ª edição norte-americana, Cengage, São Paulo, 2014, 9 ed., 1050.

SOLOMEK, T.; RAVAT, P.; MOU, Z.; KERTESZ, M.; JURICEK, M.; **Cethrene: the chameleon of Woodward-Hoffmann rules.** *J. Org. Chem.*, 2018, 83, 4769–4774.

STEINER, T.; **The hydrogen bond in the solid state.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 48-79.

STUART, D. R.; FAGNOU, K.; **The catalytic cross-coupling of unactivated arenes.** *Science*, 2007, Vol 316, 5828, 1172-1175.

SWIDERSKI, G.; WILCZEWSKA, A. Z.; SWISLOCKA, R.; KALINOWSKA, M.; LEWANDOWSKI, W.; **Spectroscopy (IR, Raman, UV-Vis) study and thermal analysis of 3d-metal complexes with 4-imidazolecarboxylic acid.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134, 513–525.

TANG, J-H.; SHAO, J-Y.; HE, Y-Q.; WU, S-H.; YAO, J.; ZHONG, Y-W.; **Transition from a metal-localized mixed-valence compound to a fully delocalize and bridge-biased electrophore in ruthenium–amine–ruthenium tricenter system.** *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 10341–10345.

TISCHLER, O.; KOVÁCS, S.; ÉRSEK, G.; KRÁLL, P.; DARU, J.; **Study of Lewis acid accelerated palladium catalyzed C-H activation.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2017, vol 426, part B, 444-450.

TUCKER, J. W.; NARAYANAM, J. R. M.; KRABBE, S. W.; STEPHENSON, C. R. J.; **Electron transfer photoredox catalysis: intramolecular radical addition to indoles and pyrroles.** *Org. Lett.*, 2010, Vol 12, N°2.

TUCKER, J. W.; STEPHENSON, C. R. J.; **Shining light on photoredox catalysis: theory and synthetic applications.** *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 1617-1622.

VILLAMIZAR-MOGOTOCORO, A-F.; URBINA-GONZÁLEZ, J-M.; **Thiazolium and imidazolium cations from ionic liquids as pre-catalysts in benzoin condensation – mini review.** *J. Anal. Pharm. Res.*, 2018, 7(4), 463–465.

WANG, C.; DONG, H.; HU, W.; LIU, Y.; ZHU, D.; **Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics.** *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2208–2267.

WANG, J-W.; HUANG, H-H.; SUN, J-K.; OUYANG, T.; ZHONG, D-C.; LU, T-B.; **Electrocatalytic and photocatalytic reduction of CO₂ to CO by cobalt(II) tripodal complexes: Low overpotentials, high efficiency and selectivity.** *Chem. Sus. Chem.*, 2018, 11, 1025–103.

WANG, K.; LÜ, M.; YU, A.; ZHU, X.; WANG, Q.; **Iron(III) chloride catalyzed coupling of aromatic nuclei.** *J. Org. Chem.*, 2008, 74, 935–938.

WATERING, F. F. V.; STROEK, W.; DER VLUGT, J. I. V.; BRUIN, B.; DZIK, W. I.; REEK, J. N. H.; **Coordination of 3-methylindole-based tripodal tetraphosphine ligands to iron(+II), cobalt(+II), and nickel(+II) and investigations of their subsequent two-electron reduction.** *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 1254–1265.

WEISS, E. A.; WASIELEWSKI, M. R.; RATNER, M. A.; **Molecules as Wires: Molecule-Assisted Movement of Charge and Energy.** *Topics in Current Chemistry*, 2005, vol 257.

WILLIAMS, G. M.; OLMSTED III, J.; BRESKA III, A. P.; **Coordination complexes of cobalt – Inorganic synthesis in the general chemistry laboratory.** *J. Chem. Educ.*, 1989, 66 (12), p 1043.

WITKOWSKI, T. G.; SEBASTIAO, E.; GABIDULLIN, B.; HU, A.; ZHANG, F.; MURUGESU, M.; **2,3,5,6-Tetra(1H-tetrazol-5-yl)pyrazine: a thermally stable nitrogen rich energetic material.** *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1, 589–593.

XI, P.; YANG, F.; QIN, S.; ZHAO, D.; LAN, J.; GAO, G.; HU, C.; YOU, J.; **Palladium(II)-catalyzed oxidative C-H/C-H cross-coupling of heteroarenes.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1822–1824.

XIONG, W.; YU, L.; SHI, H.; PHILLIPS, D. L.; CHAN, W. K.; **Study of photoinduced electron transfer process in ruthenium complex modified zinc oxide nanoparticles by ultrafast time-resolved transient absorption spectroscopy.** *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2017, 27, 1, 39–47.

YAN, J.; SUN, R.; SHI, K.; LI, K.; YANG, L.; ZHONG, G.; **N-Heterocyclic carbene-catalyzed asymmetric benzoin reaction in water.** *J. Org. Chem.*, 2018, 83, 7547–7552.

ZHANG, H-L.; WEI, T-B.; LI, W-T.; QU, W-J.; LENG, Y-L.; ZHANG, J-H.; LIN, Q.; ZHANG, Y-M.; YAO, H.; **Phenazine-based colorimetric and fluorescent sensor for the selective detection of cyanides based on supramolecular self-assembly in aqueous solution.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, 2017, 175, 117-124.

ZHANG, W.; KJÆR, K. S.; ALONSO-MORI, R.; BERGMANN, U.; CHOLLET, M.; FREDIN, L. A.; HADT, R. G.; HARTSOCK, R. W.; HARLANG, T.; KROLL, T.; KUBIČEK, K.; LEMKE, H. T.; LIANG, H. W.; LIU, Y.; NIELSEN, M. M.; PERSSON, P.; ROBINSON, J. S.; SOLOMON, E. I.; SUN, Z.; SOKARAS, D.; DRIEL, T. B. V.; WENG, T-C.; ZHU, D.; WÄRNMARK, K.; SUNDSTRÖM, V.; GAFFNEY, K. L.; **Manipulating charge transfer excited state relaxation and spin crossover in iron coordination complexes with ligand substitution.** *Chem. Sci.*, 2017, 8, 515.

ZHANG, X.; XU, Z.; SI, W.; ONIWA, K.; BAO, M.; YAMAMOTO, Y.; JIN, T.; **Synthesis of extended polycyclic aromatic hydrocarbons by oxidative tandem spirocyclization and 1,2-aryl migration.** *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15073.

ZHANG, Y-M.; CHEN, X-P.; LIANG, G-Y.; ZHONG, K-P.; LIN, Q.; YAO, H.; WEI, T-B.; **A novel water soluble pillar[5]arene and phenazine derivative self-assembled pseudorotaxane sensor for the selective detection of Hg²⁺ and Ag⁺ with high selectivity and sensitivity.** *New J. Chem.*, 2018, 42, 10148.

ZHANG, Z.; HSU, Y-H.; CHEN, Y-A.; CHEN, C-L.; LIN, T-C.; SHEN, J-Y.; CHOU, P-T.; **New six- and seven-membered ring pyrrole-pyridine hydrogen bond systems undergoing excited-state intramolecular proton transfer.** *Chem. Commun.*, 2014, 50, 15026.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; SONG, J.; KAN, Y.; WANG, H.; **Naphthotetrathiophene-based helicene-like molecules: synthesis and photophysical properties.** *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 4856–4860.

ZHU, J.; FANG, S.; SUN, K.; FANG, C.; LU, T.; DU, D.; **N-Heterocyclic carbene-catalyzed formal conjugate hydroacylation: an atom-economic system of 1*H*-indol-3-yl-esters.**
J. Org. Chem., 2018, 83, 10430–10435.