

MARIA DA GRAÇA MORAES BRAGA MARTIN

**COMPLEXOS DE NÍQUEL COM BASES NITROGENADAS E
OXIGENADAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E
ESTUDOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA PARA EVOLUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPLEXOS DE NÍQUEL COM BASES NITROGENADAS E OXIGENADAS. SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E ESTUDOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA PARA
EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

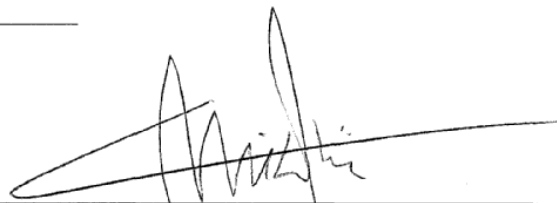
por

MARIA DA GRAÇA MORAES BRAGA MARTIN

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

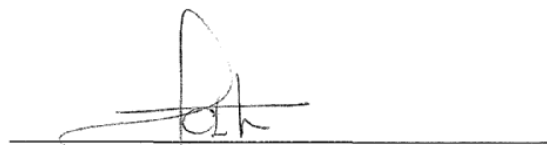
Fabio Nunes

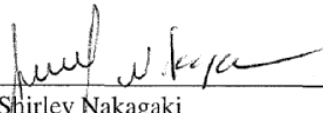
Orientador: Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Manfredo Hörner
Dep. de Química – UFSM

Vera Regina Constantino

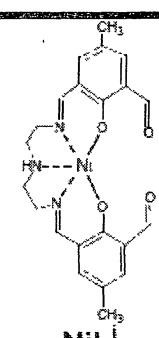
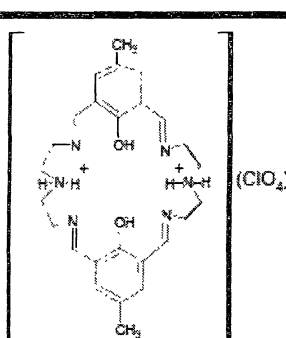
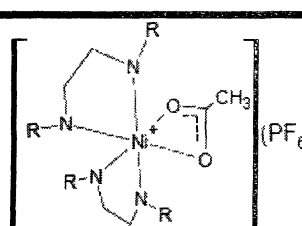
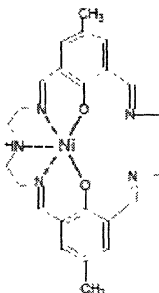
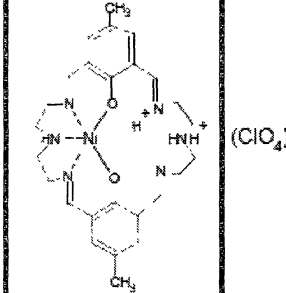
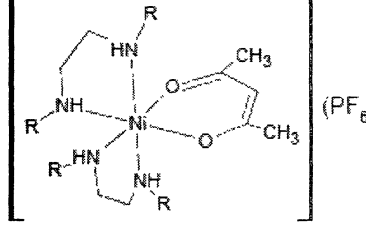
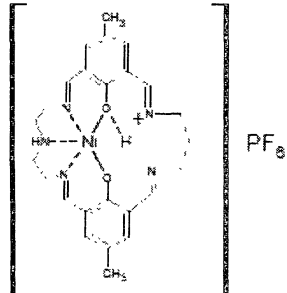
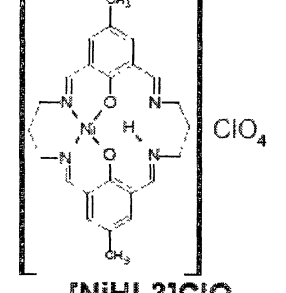
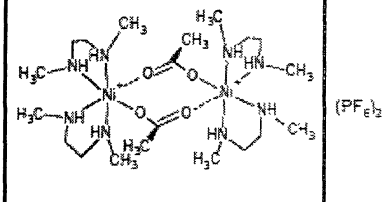
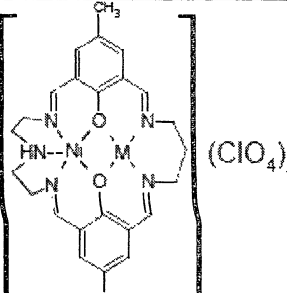
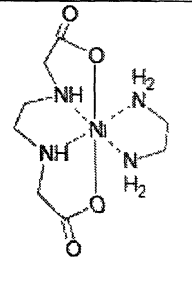
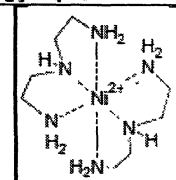
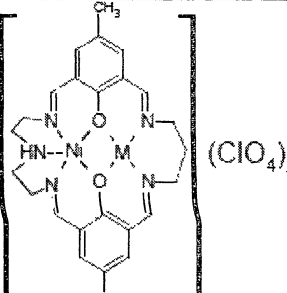
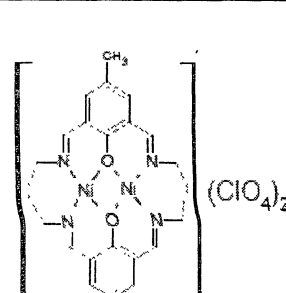
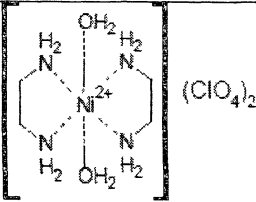
Prof^a Dr^a Vera Regina Leopoldo Constantino
Instituto de Química – USP


Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR


Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 09 de dezembro de 2011.

ENCARTE

A. Estrutura dos complexos macrocíclicos e suas representações		B. Estrutura dos complexos não macrocíclicos	
 <p>NiL1</p>	 <p>[H₂L₂](ClO₄)₂</p>	 <p>[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆ : R = H [Ni(N,N'-deen)₂(CH₃CO₂)]PF₆ : R = -CH₂CH₃.</p>	
 <p>[NiL1]</p>	 <p>[NiH₂L₂](ClO₄)₂</p>	 <p>[Ni(N,N'-dmen)₂(acac)]PF₆ : R = -CH₃ [Ni(N,N'-deen)₂(acac)]PF₆ : R = -CH₂CH₃</p>	
 <p>[NiHL1]PF₆</p>	 <p>[NiHL3]ClO₄</p>	 <p>[(Ni(N,N'-dmen)₂(μ-OAc))₂](PF₆)₂</p>	
 <p>[Ni(en)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂</p>	 <p>[Ni(edda)(en)]</p>	 <p>[Ni(dien)₂](PF₆)₂</p>	
 <p>[NiMIL1](ClO₄)₂ M = Ni²⁺, Mg²⁺</p>	 <p>[NiNiL3](ClO₄)₂</p>	 <p>[Ni(en)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂</p>	

Dedico aos meus alunos de ontem, de hoje
e aos de amanhã.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela orientação, apoio e confiança.
- À Profa. Dra. Shirley Nakagaki pelas contribuições no acompanhamento dos relatórios, no exame de Qualificação e participação na banca de defesa desta tese.
- À Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes e ao Prof. Dr. Márcio Perez de Araújo que muito contribuíram no exame da Qualificação.
- Ao Prof. Dr. Márcio Vidotti pelas contribuições e por participar da banca de defesa desta tese.
- Ao Prof. Dr. Manfredo Horner (UFSM-RS) pelas difrações de Raios X e pela participação da banca de defesa desta tese.
- À Prof^a Dr^a Vera R. Leopoldo Constantino (IQ-USP-SP) pela participação da banca de defesa desta tese.
- Aos professores e professoras do LEAP-DQ-UFPR pelo incentivo e por ceder o espaço e o equipamento para realizar os ensaios desta tese.
- Ao Prof. Dr. Henrique Toma (IQ-USP-SP) pelas análises elementares e ao Prof. Dr. Sergio Pezzin (CCT-UDESC-SC) pelas análises termogravimétricas.
- À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares pelos ensinamentos, incentivo e apoio.
- Aos professores e professoras do Departamento de Química da UFPR que sempre me incentivaram e contribuíram para a minha formação.
- Aos funcionários e funcionárias do Departamento de Química da UFPR que me apoiaram e incentivaram em especial ao Marcelino Câmara.
- À Profa. Dra. Izaura H. Kuwabara (*in memorian*) e ao Prof. Dr. Carlos Cunha que orientaram os meus primeiros passos na pesquisa.
- Aos colegas do laboratório de Química Bioinorgânica pelo apoio e incentivo em especial à Geani, à Kelly, ao Alesandro, à Camila, ao Leandro, ao Heron, à Ellery, ao Julio e ao Rafael Block que me ajudaram no laboratório.
- Aos colegas do LEAP-DQ-UFPR pelo apoio e em especial ao Daniel que me acompanhou no início dos ensaios.
- Aos companheiros e companheiras do DQMC-UDESC-SC pelo incentivo.
- Ao Marco, meu eterno companheiro, e aos meus filhos Lucas e Leila pelo apoio e incentivo.
- Aos meus pais (*in memorian*).
- À Universidade Federal do Paraná, à CAPES, ao CNPq e à Fundação Araucária por viabilizarem a realização deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ESQUEMAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 DIOXIGENASE ACIRREDUTONA, ARD.....	22
1.2 AS HIDROGENASES E SEUS MODELOS SINTÉTICOS.....	24
1.2.1 Mecanismos Propostos e Estudos Envolvendo os Processos Catalíticos de Evolução de Hidrogênio.....	29
1.2.2 Produção de Hidrogênio Molecular.....	34
1.2.2.1 Produção de Hidrogênio Molecular por Processos Catalíticos	35
1.3 CATÁLISE MOLECULAR E ELETROCATÁLISE.....	36
1.3.1 Ensaios de Atividade Catalítica.....	38
1.4 MACROCÍCLICOS TETRAIMINODIFENÓLICOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES PARA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO MOLECULAR.....	39
2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	41
3 PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	42
3.1.1 Compostos.....	43
3.1.2 Tratamentos dos Solventes.....	43
3.2 ANÁLISE INSTRUMENTAL.....	44
3.2.1 Análise Elementar.....	44
3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	44
3.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	44
3.2.4 Análise de Difração de Raios-X em Monocristal.....	44
3.2.5 Análise de Difração de Raios-X em Pó.....	44
3.2.6 Análise Termogravimétrica.....	45
3.2.7 Voltametria Cíclica.....	45
3.2.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	45

3.3 SÍNTESES DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS.....	46
3.3.1 Procedimentos das sínteses.....	46
3.4 SÍNTESES DOS COMPLEXOS NÃO MACROCÍCLICOS.....	50
3.4.1 Procedimentos das sínteses a partir do [Ni(acac)₂]	51
3.4.2 Procedimentos das sínteses a partir do [Ni(CH₃COO)₂]	53
3.5 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS.....	57
4.1.1 Análise Elementar.....	57
4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	58
4.1.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	61
4.1.4 Voltametria Cíclica.....	62
4.2 ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA DE EVOLUÇÃO DE H ₂	64
4.2.1 Considerações Parciais.....	85
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÃO MACROCÍCLICOS.....	87
4.3.1 Análise Elementar.....	87
4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	87
4.3.3 Análise de Difração de Raios-X em Monocristal.....	90
4.3.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis.....	96
4.3.5 Voltametria cíclica.....	99
4.4 O SISTEMA AQUOSO [Ni(acac) ₂]/ETILENODIAMINA.....	102
4.4.1 Obtenção do complexo [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆ a partir do [Ni(acac) ₂].....	102
4.4.2 Sínteses com as Diaminas Substituídas.....	104
4.4.3 Proposta de mecanismo.....	104
4.4.4 Complexo [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆ obtido a partir do [Ni(acac)₂]	106
4.4.5 Caracterização do Composto Laranja.....	110
4.4.6 Considerações Parciais.....	120
4.5 ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA COMPLEXOS NÃO- MACROCÍCLICOS.....	121
4.5.1 Considerações Parciais.....	123

5 CONCLUSÃO.....	124
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	128
REFERÊNCIAS.....	130
ANEXO I	
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	142
ANEXO II	
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$	144

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estrutura da NiARD e mecanismo da reação.....	22
FIGURA 1.2: Esquema da reação do complexo modelo funcional da ARD (1)..	23
FIGURA 1.3: Estrutura do ligante usado por Berreau e colaboradores ¹⁵ .O tracejado em negrito identifica a ligação de hidrogênio.....	23
FIGURA 1.4: (a) Estrutura protéica em torno da hidrogenase [NiFe] da <i>D. gigas</i> de forma esquemática (em destaque o centro metálico e a posição dos <i>clusters</i> condutores dos elétrons, X = O ²⁻ , OH ⁻ , OH ₂ , H ⁺); (b) estrutura do centro metálico e a passagem de elétrons na hidrogenase [FeFe] da <i>D. desulfuricans</i> ^{19,21}	25
FIGURA 1.5: Estrutura em torno do sítio do íon níquel(II) nas hidrogenases.....	26
FIGURA 1.6: Complexo trinuclear com atividade catalítica para evolução de hidrogênio molecular.....	27
FIGURA 1.7: Estrutura do primeiro modelo funcional inspirado nas hidrogenases. [Ni-(xbsms)Ru(CO) ₂ Cl ₂], xbsms = 1,2-bis(4-mercapto-3,3-dimetil-2-tiabutyl) benzeno] ²⁹	27
FIGURA 1.8: Estrutura dos primeiros complexos de níquel que apresentaram atividade catalítica para evolução de hidrogênio.....	28
FIGURA 1.9: Estrutura dos complexos de níquel que catalisam a troca H/D.....	28
FIGURA 1.10: Estrutura dos complexos de níquel com ligantes fosfinas que têm atividade catalítica para evolução de hidrogênio.....	29
FIGURA 1.11: Modelo de estrutura da hidrogenase[FeFe] mostrando a interação do H ₂ com o sítio receptor de próton e o sítio receptor de hidreto.....	30
FIGURA 1.12: Esquema do mecanismo proposto para a oxidação de hidrogênio molecular nas hidrogenases ⁴⁴	31
FIGURA 1.13: Proposta de mecanismo da reação de evolução de H ₂ na presença de ácido acético.....	32
FIGURA 1.14: Esquema mostrando a transferência do próton em solução de diclorometano.....	32

FIGURA 1.15: Proposta de mecanismo de Curtis e colaboradores ³⁵ para a formação eletroquímica do complexo hidreto na presença de PNBuP....	33
FIGURA 1.16: Processos de reação eletroquímica direta e de catálise molecular homogênea. A = substrato, B = produto, P = catalisador na forma oxidada, Q = catalisador na forma reduzida.....	37
FIGURA 1.17: Esquema da estrutura dos precursores e dos ligantes tetraiminodifenólicos.....	39
FIGURA 3.1: Estrutura do ligante L3.....	43
FIGURA 3.2: Voltamograma do ferroceno em solução de DMSO.....	55
FIGURA 4.1: Estrutura dos ligantes macrocíclicos.....	57
FIGURA 4.2: Sobreposição dos espectros vibracionais na região do IV dos complexos $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$ (vermelho), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L2})](\text{ClO}_4)_2$ (preto) e $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ (verde) dispersos em KBr.....	59
FIGURA 4.3: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre $[\text{H}_4\text{L2}](\text{ClO}_4)_2$ disperso em KBr. A = $\nu(\text{C}=\text{N})$, B = $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{fenil}})$, C = ClO_4^- ...	60
FIGURA 4.4: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos complexos $[\text{NiL1}]$ (preto), $[\text{Ni}(\text{HL1})]\text{PF}_6$ (azul), $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$ (vermelho), $[\text{NiH}_2\text{L2}](\text{ClO}_4)_2$ (verde) e $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ (-----) em solução de DMF.....	61
FIGURA 4.5: Espectro eletrônico do complexo binuclear não simétrico $[\text{NiNi}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$ e simétrico $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ decompostos por funções bigaussianas.....	62
FIGURA 4.6: Voltamograma do complexo $[\text{NiNi}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$ em solução de DMSO.....	63
FIGURA 4.8: Voltamogramas cíclicos do ferroceno e somente do solvente sem a presença de catalisador e com sucessivas adições de CF_3COOH : (a) DMF; (b) DMSO.....	65
FIGURA 4.9: Sobreposição dos voltamogramas referente ao ensaio de atividade catalítica do complexo $[\text{NiL1}]$	66
FIGURA 4.10: Sobreposição dos voltamogramas dos ensaios de atividade	67

catalítica dos complexos **[NiNiL1](ClO₄)₂** (verde) , **[NiL1]** (azul),
[NiNiL3](ClO₄)₂ (preto), **[NiHL3]ClO₄**
 (vermelho).....

- FIGURA 4.11:** Gráfico de i_{pc} em função da quantidade de ácido adicionado em μmol a uma solução 1mM do complexo em DMSO..... **73**
- FIGURA 4.12:** Estrutura do complexo **[NiHL3]⁺** e proposta do ciclo catalítico para evolução de H₂..... **75**
- FIGURA 4.13:** Estrutura do complexo **[NiL1]** e proposta do ciclo catalítico para evolução de H₂..... **76**
- FIGURA 4.14:** Estrutura dos complexos **[Co((DO)₂BF₂)pnBr₂]**, **A**, e **[Co(DO)(DOH)pnBr₂]**, **B**. No destaque é mostrado o intermediário de **B**. **77**
- FIGURA 4.15:** Representação das estruturas das espécies macrocíclicas e dos possíveis produtos da degradação pela ação de meio ácido. Em destaque os comprimentos de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ das espécies..... **78**
- FIGURA 4.16:** Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** em DMSO sem adição de ácido (verde), após o ensaio catalítico com adição de ácido (vermelho), após eletrólise durante 1:40 h com proporção de 1:50 de ácido e espectro do precursor aldeído (azul)..... **78**
- FIGURA 4.17:** Gráfico da corrente do pico catalítico *versus* a concentração do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** na presença de uma quantidade fixa do ácido CF₃COOH..... **79**
- FIGURA 4.18:** Gráfico da corrente de i_c/i_p vs $[\text{H}^+]$ na presença de uma quantidade fixa do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** a várias velocidades de varredura..... **81**
- FIGURA 4.19:** Gráfico da inclinação (i_c/i_p vs $[\text{H}^+]$) vs $1/v^{1/2}$ com os dados de voltametria cíclica do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂**..... **82**
- FIGURA 4.20:** Estrutura do complexo mononuclear de níquel com base **83**

suspensa ⁷²	
FIGURA 4.21: A razão $I_{pc} / v^{1/2}$ como uma função da velocidade de varredura.....	84
FIGURA 4.22: Voltamogramas do complexo [NiNiL1](ClO₄)₂ obtidos após adições sucessivas de CF ₃ COO. O traço em negrito corresponde à proporção de 1:40 de ácido.....	85
FIGURA 4.23: Proposta de estrutura para o intermediário no ciclo catalítico com o complexo [NiHL3]ClO₄	86
FIGURA 4.24: Proposta de estrutura para o complexo [(Ni(N,N'-dmen)₂(μ-CH₃CO₂)₂)](PF₆)₂ obtidos nas sínteses a partir de [Ni(acac) ₂] e de Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	88
FIGURA 4.25: Representação ORTEP do complexo [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆.....	91
FIGURA 4.26: Visão do arranjo 3-D do [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ na direção [010] levemente inclinada.....	94
FIGURA 4.27: Representação da estrutura do cátion [Ni(N,N'-deen)₂(acac)]⁺ no padrão de bolas.....	96
FIGURA 4.28: Espectros eletrônico na região do UV-Vis obtido em meio aquoso do complexo [Ni(N,N'-deen)₂(CH₃CO₂)]PF₆.....	97
FIGURA 4.29: Voltamograma cíclico do [Ni(N,N'-dmen) ₂ (acac)]PF ₆ realizado em solução de MeCN.....	99
FIGURA 4.30: Voltamograma cíclico do [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ realizado em solução aquosa.....	100
FIGURA 4.31: Estrutura do complexo [Ni(tmhd) ₂ (N,N-dmen)] estudado por Harding e colaboradores.....	101
FIGURA 4.32: Esquema da rota de síntese para obtenção do complexo [Ni(en) ₂ (OAc)]PF ₆	102
FIGURA 4.33: Estrutura do complexo [Ni(acacen)]	103
FIGURA 4.34: Proposta de mecanismo para a formação de acetato a partir do	105

acetilacetato coordenado ao íon níquel (II).....	
FIGURA 4.35: Esquema do acetilacetato atuando como ácido de Brønsted.	105
FIGURA 4.36: Mecanismo retro-Claisen para quebra de ligação C-C do hexafluoroacetilacetato ⁹⁴	105
FIGURA 4.37: Esquema com o fragmento do intermediário de reação mostrando a proposta de ligação de hidrogênio intramolecular.....	106
FIGURA 4.38: Fotos dos cristais do complexo de formulação $\text{Ni(en)}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{PF}_6$ obtidos na síntese a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, A , e a partir do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, B	107
FIGURA 4.39: Sobreposição dos espectros vibracionais dos produtos A e B . Em destaque a diferença no perfil do espectro dos dois compostos.....	108
FIGURA 4.40: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos produtos A e do produto B em solução de DMSO.....	109
FIGURA 4.41: Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, produto A . Complexo quiral. Grupo espacial $P4_1 2_1$ 2.....	109
FIGURA 4.42: Esquema das rotas de reação para obtenção do composto laranja, CL	110
FIGURA 4.43: Sobreposição dos espectros do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, composto laranja, CL , e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	112
FIGURA 4.44: Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e do composto laranja obtidos em solução aquosa.....	113
FIGURA 4.45: Espectro eletrônico de reflectância difusa dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ e CL	114
FIGURA 4.46: Representação do desdobramento dos orbitais d do Ni^{2+} numa geometria D_{4h} planar.....	114
FIGURA 4.47: Curvas TGA e DSC dos compostos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e CL (composto laranja).....	116

- FIGURA 4.48:** Sobreposição dos difratogramas do **composto laranja** e do composto octaédrico $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ em **A** e do composto quadrado planar $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ em **B**..... **117**
- FIGURA 4.49:** Espectro de RMN de ^1H do composto laranja e espectro do íon complexo tetraaquoetilenodiamina níquel (II) em D_2O a 60°C (linha no topo)¹⁰¹ **119**
- FIGURA 4.50.** Estrutura proposta para o composto laranja, **CL**..... **120**
- FIGURA 4.51:** Voltamogramas cíclicos do $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ na presença de várias quantidades de CH_3COOH registrados em solução de TBAPF_6 (0,1 M) em MeOH sobre eletrodo de carbono vítreo a velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ **122**
- FIGURA 4.52:** Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ em MeOH e após sucessivas adições de ácido.... **123**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Enzimas de níquel e as reações envolvidas em processos biológicos.....	21
TABELA 4.1: Dados de Análise elementar do complexo monocondensado, L ⁱ , e dos complexos macrocíclicos assimétricos e simétrico.....	58
TABELA 4.2: Atribuições das principais bandas dos espectros vibracionais.....	60
TABELA 4.3: Valores de pKa e potenciais do par 2H ⁺ /H ₂ nos solventes DMSO e DMF.....	69
TABELA 4.4: Corrente do pico catalítico e sobrepotencial calculado para a redução do H ⁺ na presença dos complexos macrocíclicos em solução de DMSO e DMF e proporção de 1:10 do ácido CF ₃ COOH.....	70
TABELA 4.5: Estrutura dos complexos modelos das hidrogenases e os respectivos valores de sobrepotencial.....	71
TABELA 4.6: Taxa de variação da intensidade de corrente do pico catalítico com a variação da quantidade de ácido adicionado para uma mesma quantidade de complexo.....	73
TABELA 4.7: Resultados de análise elementar dos complexos não-macrocíclicos de níquel (II).....	87
TABELA 4.8: Atribuições das bandas referentes ao grupo carboxilato.....	89
TABELA 4.9: Proposta de atribuição das bandas referentes ao grupo amino nos espectros vibracionais dos complexos não macrocíclicos de níquel (II).....	90
TABELA 4.10: Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	92
TABELA 4.11: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio para o complexo [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	93
TABELA 4.12: Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo [Ni(N,N'-deen) ₂ (acac)]PF ₆	95
TABELA 4.13: Comprimento de onda máximo e atribuição das bandas observadas nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos	

complexos em solução aquosa.....	98
TABELA 4.14: Potenciais redox do par $\text{Ni}^{+3/+2}$ dos complexos não-macrocíclicos.....	100
TABELA 4.15: Dado experimental de análise elementar do CL e valores calculados para os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$	111
..	111
TABELA 4.16: Comprimento de onda máximo e atribuição das bandas observadas nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ e do composto laranja.....	113

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 3.1: Representação para a síntese do complexo intermediário [NiL ⁱ].	46
ESQUEMA 3.2: Representação para a segunda etapa da síntese dos complexos macrocíclicos.	47
ESQUEMA 3.3: Representação para a síntese do complexo [NiNi(L1)](ClO ₄) ₂ .	48
.	
ESQUEMA 3.4: Representação para a síntese do complexo [NiH ₂ (L2)](ClO ₄) ₂ .	49
.	
ESQUEMA 3.5: Representação das etapas da preparação do complexo [Ni(edda)(en)].	50
ESQUEMA 3.6: Representação das etapas da preparação do complexo anidro [Ni(en) ₂](ClO ₄) ₂ .	51
ESQUEMA 3.7: Representação da preparação do complexo [Ni(dien) ₂](PF ₆) ₂ .	51
.	
ESQUEMA 3.8: Representação da síntese dos complexos [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ e [Ni(N,N'-dmen) ₂ (μ-OAc) ₂](PF ₆) ₂ .	52
ESQUEMA 3.9: Representação da síntese dos complexos [Ni(N,N'-dmen) ₂ (acac)]PF ₆ e [Ni(N,N'-deen) ₂ (acac)]PF ₆ .	53
ESQUEMA 3.10: Representação da síntese dos complexos [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ , [Ni(N,N'-dmen) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ e [Ni(N,N'-deen) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ .	54

LISTA DE ABREVIATURAS

acac – acetilacetato

dap – 1,3 – diaminopropano

dien – dietilenotriamina

DMF – dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

edda – N,N'-diacetatoetilenodiamina

E_{pa} – potencial de pico anódico

E_{pc} – potencial de pico catódico

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

Fc - ferroceno

kDa – kiloDalton

LEAP – Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros

MeCN – acetonitrila

N,N'-deen - *N,N'*-dietiletilenodiamina

N,N'-dmen - *N,N'*-dimetiletilenodiamina

TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio

λ_{max} – comprimento de onda máximo

RESUMO

O níquel é um dos microconstituintes presentes em algumas enzimas e foi relacionado à atividade da urease em 1975. Até 2010 eram conhecidas 8 enzimas de níquel e sete delas estão envolvidas em processos do ciclo do carbono, do nitrogênio e do oxigênio e as hidrogenases de níquel com o consumo/produção de H₂. Neste trabalho foram desenvolvidos estudos envolvendo modelos bio-inspirados nas hidrogenases NiFe e na dioxigenase acirredutona, ARD. O interesse nas hidrogenases está ligado à chamada 'economia do hidrogênio', onde o hidrogênio molecular, H₂, tem sido proposto como uma alternativa energética devido ao seu alto calor de combustão e produtos de queima não poluentes. A ARD despertou interesse uma vez que foi observado experimentalmente um processo de quebra de ligação C-C na presença de O₂, em meio aquoso e à temperatura e pressão ambiente num mecanismo semelhante ao proposto para esta enzima. Foram preparados e caracterizados (por análise elementar, espectroscopia vibracional no IV, espectroscopia eletrônica no UV-Vis e propriedades eletroquímicas) complexos de níquel com bases nitrogenadas e oxigenadas com estruturas macrocíclicas e não macrocíclicas e átomos doadores N e O. Os ensaios de atividade catalítica foram realizados pela técnica de voltametria cíclica com eletrodo estacionário (carbono vítreo) e aquisição dos voltamogramas após adições sucessivas do CF₃COOH como fonte de prótons em solução de DMSO. A integridade dos complexos foi monitorada por espectroscopia eletrônica no UV-Vis. A resposta foi observada pelo aparecimento de uma onda eletrocatalítica que corresponde à redução dos íons H⁺. Os complexos macrocíclicos mononucleares de níquel **[NiHL3](ClO₄)**, **[NiL1]** apresentaram as melhores eficiências e sobrepotencial de 726 mV e 736 mV, respectivamente, o complexo binuclear **[NiNiL3](ClO₄)₂** apresentou eficiência relativamente menor que os dois anteriores, porém, o sobrepotencial foi menor 636 mV. Este complexo foi mais resistente às condições ácidas do meio. Os resultados também indicaram possíveis efeitos de adsorção no eletrodo de trabalho. Os complexos não macrocíclicos não resistiram às condições ácidas e o complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** apresentou atividade catalítica em solução de MeOH e CH₃COOH como fonte de prótons, porém o sobrepotencial foi relativamente alto, 1840 mV. A reação entre **[Ni(acac)₂]_(aq)** e etilenodiamina na presença de O₂ conduziu à formação do complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆**, cuja estrutura foi confirmada por difração de Raios X, e de um composto laranja, **CL**. Os estudos de reatividade em meio aquoso tiveram o objetivo de verificar a influência de substituintes no N da diamina e a caracterização do **CL**. Quando R = H ou CH₃, obtém-se o **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** e **[Ni(N,N'-dmen)₂(acac)]PF₆**, respectivamente. Quando R = -CH₂CH₃ só é formado o complexo **[Ni(N,N'-deen)₂(acac)]PF₆** e com R = -C(CH₃)₃ ou -C₆H₅, não ocorre reação, recuperando-se os reagentes. As técnicas de caracterização do composto **CL** indicaram uma composição química contendo moléculas de etilenodiamina com dois modos de coordenação distintos, bidentada e em ponte.

Palavras-chave: Complexos de níquel, modelo funcional, redução de hidrogênio, dioxigenase.

ABSTRACT

Nickel is one of the microconstituent of some enzymes and was related to the urease activity in 1975. Seven of the eight known nickel enzymes involve the use and/or production of gases of the global biological cycles of carbon, nitrogen and oxygen and nickel hydrogenases with the production/uptake of dihydrogen. In this work we are interested in bio-inspired models of the NiFe hydrogenases and aciredutone dioxygenase(ARD) and it is justified by the 'hydrogen economy'. Molecular hydrogen is an energetic alternative due to its high heat of combustion and burning clean. Here in we report on the breaking of a C-C bond under an O₂ atmosphere in aqueous solution and normal pressure and temperature with a mechanism like that seen for the ARD enzyme. A series of macrocyclic and non macrocyclic complexes of nickel(II) with *N,O-donor* atoms were prepared and characterized by elemental analysis, UV-Vis and IR spectroscopies and electrochemical properties. Calityc essays were carried out by cyclic voltammetry with stationary electrode (vitreous carbon) after addition of CF₃COOH as proton supply in DMSO solution. The catalytic activity was measured by an increase in the reduction wave when the proton source is present. The stability of the complexes in acidic medium was qualitatively examined by UV-Vis analysis. The mononuclear macrocyclic complexes **[NiHL3](ClO₄)**, **[NiL1]** were the most efficient with overpotentials at 726 mV and 736 mV, respectively. The binuclear complex **[NiNiL3](ClO₄)₂** was less efficient, but had the lowest overpotential at 636 mV and were more stable in the acidic conditions used.. The results indicated adsorption. Of all the non macrocyclic compounds, only **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** showed catalytic activity in MeOH and CH₃COOH as a proton supply, but the overpotential was too high at 1840 mV. The reaction of [Ni(acac)₂]_(aq) and ethylenediamine in the O₂ atmosphere produced the complex **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** (the crystal structure was determined) and an orange compound, **CL**. Diamines with different substituents were studied to compare the reactivity in aqueous solution. The acetate formation by C-C breaking of acac was observed only with ethylenediamine and *N,N'*-dmen. The *N,N'*-deen led to the [Ni(*N,N'*-deen)₂(acac)]PF₆, while the *terc*-butyl and the phenyl groups were unreactive. The characterization of the **CL** compound suggested a chemical composition with two distinct coordination modes for the ethylenediamine ligand, bidentate and as a bridge.

Key-words: Nickel complexes, Bio-inspired models, Hydrogen reduction, dyoxygenase.

1 INTRODUÇÃO

A natureza estabelece critérios para a seleção de microconstituintes essenciais para os organismos. Muitos íons metálicos fazem parte desse rol e são essenciais para a manutenção das funções biológicas desempenhadas por um grande número de proteínas e enzimas. A participação dos metais em processos biológicos pode envolver a síntese e estabilização da estrutura de macromoléculas, catálise redox, transporte de elétrons, de oxigênio e de informação. Todos esses processos são dependentes da estrutura das proteínas. A estrutura orgânica garante a especificidade, a flexibilidade e a modulação do potencial redox dos processos. Portanto, a pesquisa que envolve o entendimento desses processos compreende a caracterização das proteínas e enzimas, mais especificamente do sítio onde se encontra o íon metálico, e a simplificação dos estudos a partir de sistemas mais simples, num ambiente químico menos complexo que o biológico. Com o objetivo nesses estudos, um ramo da química inorgânica, denominado de Bioinorgânica¹, se dedica à construção de complexos modelos que apresenta a máxima semelhança estrutural e/ou funcional com os sistemas biológicos. As aplicações desses estudos na área biológica^{2,3} são encontrados na bioquímica, farmacologia e medicina molecular.

O níquel é reconhecido como elemento traço essencial para bactérias, plantas, animais e humanos. O papel desse metal na bioquímica de animais não é bem definido, porém se conhece enzimas de bactérias que dependem dele^{4,5,6}.

Em 1965, Bartha e Ordal^{7a} mostraram pela primeira vez a necessidade de níquel no crescimento de bactérias embora não tenham determinado seu modo de ação. Em 1975, o níquel foi relacionado à atividade catalítica da uréase^{7b}. A partir de então houve grande crescimento no conhecimento sobre como esse micronutriente traço é utilizado pelos microorganismos. Até 2010 haviam registros das seguintes enzimas contendo níquel⁸: urease, hidrogenase, desidrogenase monóxido de carbono (CODH), sintase acetil-coenzima A (ACS), redutase metil-coenzima (MCR) cujo centro catalítico é a coenzima F₄₃₀, superóxido dismutase de níquel (Ni-SOD), glioxalase I (Glx-I) e dioxigenase acirredutona (ARD).

TABELA 1.1: Enzimas de níquel e as reações envolvidas em processos biológicos.

ENZIMA	REAÇÃO CATALISADA
Glx I	metilglioxal \rightarrow lactato + H ₂ O
ARD	1,2-Dihidroxi-3-oxo-5-(metiltio)penteno-1 + O ₂ \rightarrow HCOOH + metiltiopropionato + CO
Ni-SOD	2 H ⁺ + 2 O ₂ ⁻ \rightarrow H ₂ O ₂ + O ₂
Uréase	H ₂ N-CO-NH ₂ + 2 H ₂ O \rightarrow 2 NH ₃ + H ₂ CO ₃
Hidrogenase	2 H ⁺ + 2 e ⁻ \rightleftharpoons H ₂
MCR	CH ₃ -CoM + CoBSH \rightarrow CH ₄ + CoM-SS-CoB CoBSH = fosfato de N ⁷ -mercaptoheptanoiltreonina CH ₃ -CoM = metil-coenzima M
CODH	2 H ⁺ + 2 e ⁻ + CO ₂ \rightleftharpoons CO + H ₂ O
ACS	CH ₃ -CFeSP + CoASH + CO \rightarrow CH ₃ -CO-SCoA + CFeSP CFeSP = proteína corrinoide ferro-enxofre CoASH = coenzima A

Até 2003, sete proteínas haviam sido estruturalmente caracterizadas por cristalografia ou por ressonância magnética nuclear (RMN). Também foram caracterizados sistemas de transporte e de sensores específicos para esse metal em vários microorganismos. Halcrow e Christou⁶ revisaram a química de coordenação relacionada às propriedades das enzimas com níquel e Ragsdale⁸ fez uma breve revisão dos sistemas enzimáticos contendo níquel.

Sete das enzimas de níquel conhecidas catalisam o consumo ou a produção de hidrogênio e gases dos ciclos do carbono, do nitrogênio e do oxigênio (exceção somente para a GlxI), Tabela 1.1. O níquel deve ter sido selecionado pela natureza devido a sua variedade de geometrias de coordenação (desde quadrado planar até octaédrica) e também pela capacidade de circular pelos estados de oxidação +1, +2 e +3 além de catalisar reações que abrangem uma faixa de 1,5 V, por exemplo, o centro metálico na SOD⁹ alcança potenciais que vão de +0,89 a - 0,16 V (vs ENH) e, na MCR e CODH¹⁰, alcançam potenciais baixos como - 0,6 V (vs ENH).

1.1 DIOXIGENASE ACIRREDUTONA, ARD

São conhecidas duas enzimas ARD denominadas de FeARD e NiARD. Ambas apresentam apoproteínas idênticas com resíduo polipeptídico com 179 aminoácidos e massa de 20,2 kDa. As atividades das duas enzimas podem ser interconvertidas trocando os íons Ni^{2+} e Fe^{2+} . Um modelo para a estrutura da NiARD foi determinado por RMN multidimensional e o refinamento da estrutura foi descrito recentemente. A Figura 1.1 mostra a estrutura do centro de níquel e o mecanismo da ARD¹¹.

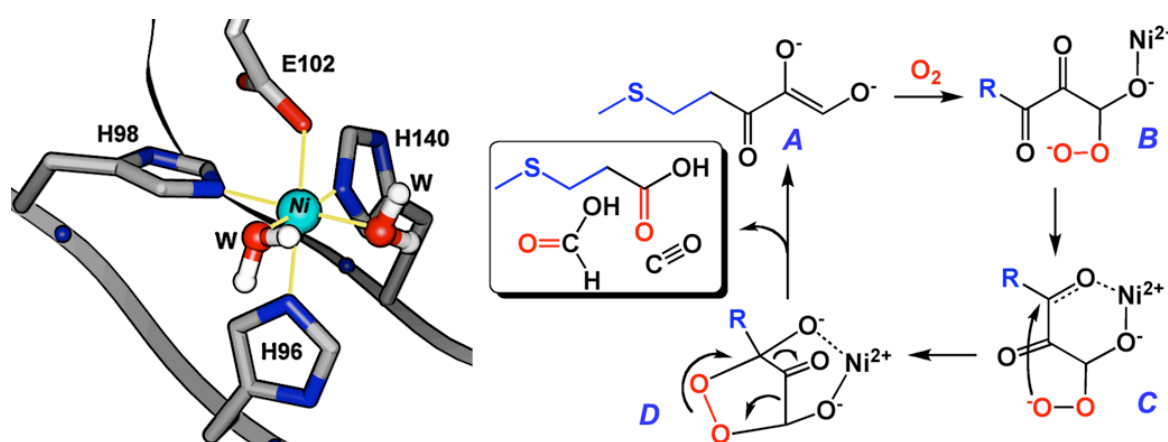


FIGURA 1.1: Estrutura da NiARD e mecanismo da reação⁸.

A estrutura mostra um centro de níquel(II) octaédrico de spin alto, coordenado a três histidinas, um ácido aspártico e duas moléculas de água. O mecanismo da quebra das ligações C-C inicia com as moléculas de água cedendo a posição para o substrato acirredutona (**A** na Figura 1.1) que coordena ao íon Ni^{2+} , e reage diretamente com o O_2 para formar a espécie peroxo (**B**). O níquel atua como ácido de Lewis e promove o ataque do grupo carbonila pelo intermediário peroxo (**C**), gerando o intermediário cíclico (**D**), que se decompõe em CO, ácido fórmico e ácido carboxílico. O níquel(II) permanece no estado de oxidação +2 durante todo o processo.

Straganz e colaboradores^{12,13} estudaram a conversão do acac em acetato realizada pela dioxigenase acetilacetona da *Acinetobacter johnsonii* (Dke1). A enzima utiliza um cofator não-heme de Fe^{2+} para promover a conversão que também depende da presença de O_2 . A quebra enzimática de ligação C-C do acac pela incorporação de um átomo de oxigênio molecular em cada posição na quebra da

ligação é uma etapa importante no processo de assimilação de compostos xenobióticos e tóxicos por microorganismos.

Os estudos envolvendo estas enzimas são recentes e o primeiro modelo funcional do sítio ativo foi publicado em 2005 por Berreau e colaboradores¹⁴. Eles relataram a obtenção de um complexo de níquel que catalisa a quebra da ligação C-C. Esse é o primeiro modelo funcional do sítio ativo da 1,2-dihidróxi-3-oxo-(S)-metiltiopentano-1,3-dioxigenase (dioxigenase acirredutona, ARD) , porque observaram a incorporação do ^{18}O nos produtos carboxilatos pelo uso de $^{18}\text{O}_2$, Figura 1.2. Os autores¹⁵ também sugeriram, usando o ligante com a estrutura mostrada na Figura 1.3, que o substrato coordenado ao níquel e intermediários formados no mecanismo enzimático são estabilizados por uma arginina através de ligação de hidrogênio.

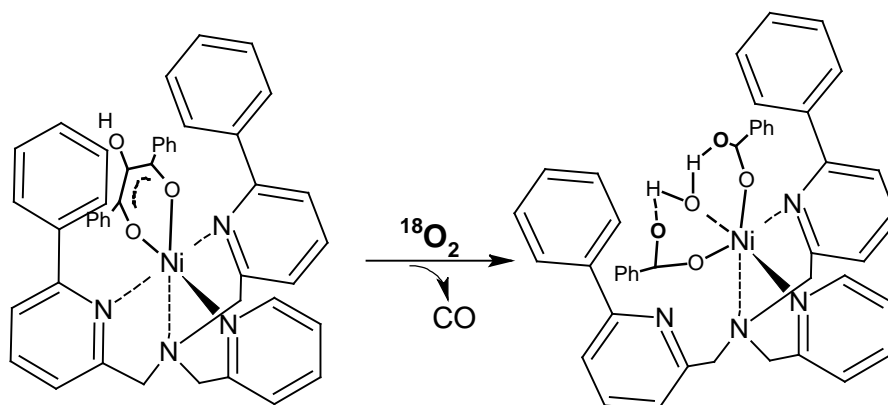


FIGURA 1.2: Esquema da reação do complexo modelo funcional da ARD (1)¹⁵.

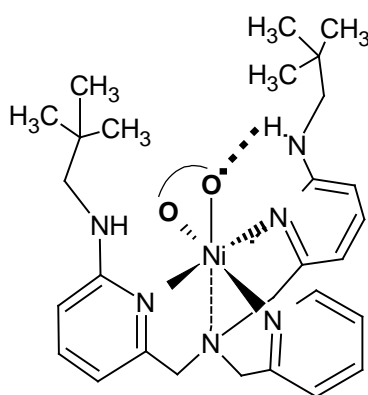


FIGURA 1.3: Estrutura do ligante usado por Berreau e colaboradores¹⁵. O pontilhado em negrito identifica a ligação de hidrogênio.

1.2 AS HIDROGENASES E SEUS MODELOS SINTÉTICOS

Dentre as enzimas contendo níquel, as hidrogenases têm recebido atenção devido à denominada “Economia do Hidrogênio”, onde o hidrogênio molecular é uma das alternativas como fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis e nucleares. O hidrogênio é chamado de combustível ‘limpo’, uma vez que o produto final do processo é a água.

A produção do hidrogênio de uma forma economicamente viável é um desafio. Através da redução da água, a reação é aparentemente simples, mas como é um processo multieletrônico, ele também é lento. Os eletrodos de platina são muito eficientes, mas o metal é raro e o seu custo é muito alto¹⁶. A viabilização do processo deve ser alcançada pelo uso de catalisadores.

Os progressos na caracterização de várias enzimas hidrogenases e a elucidação da estrutura da hidrogenase [NiFe] têm contribuído para o interesse em entender os mecanismos das reações no sítio ativo destas enzimas¹⁷ e buscar modelos sintéticos com metais de transição mais acessíveis que a platina para atuarem como catalisadores¹⁸.

As hidrogenases são divididas em três classes de acordo com o sítio ativo que pode apresentar: a) estrutura binuclear com dois átomos de ferro ligados em ponte (hidrogenase [FeFe]) ou; b) um átomo de níquel em ponte com um de ferro (hidrogenase [NiFe]) ou, ainda; c) um sítio ativo que apresenta um único centro de ferro com uma coordenação não usual e é denominada de hidrogenase [Fe]. As hidrogenases desta terceira classe só ativam H₂ na presença de um segundo substrato (desidrogenase metiniltetraidrometanopterina - Hmd) e são muito diferentes das duas primeiras classes¹⁹.

As hidrogenases [FeFe] e [NiFe] já tiveram suas estruturas determinadas²⁰ e o comportamento redox investigado. Inicialmente os estudos visavam entender a presença de grupos CN⁻ e CO bem como o caminho realizado pelos elétrons nos processos de oxidação ou redução. Esse foi auxiliado pela análise das estruturas. A Figura 1.4 mostra a estrutura do sítio ativo e a passagem de elétrons na hidrogenase [FeFe] e a estrutura protéica em torno da hidrogenase [NiFe] de forma esquemática.

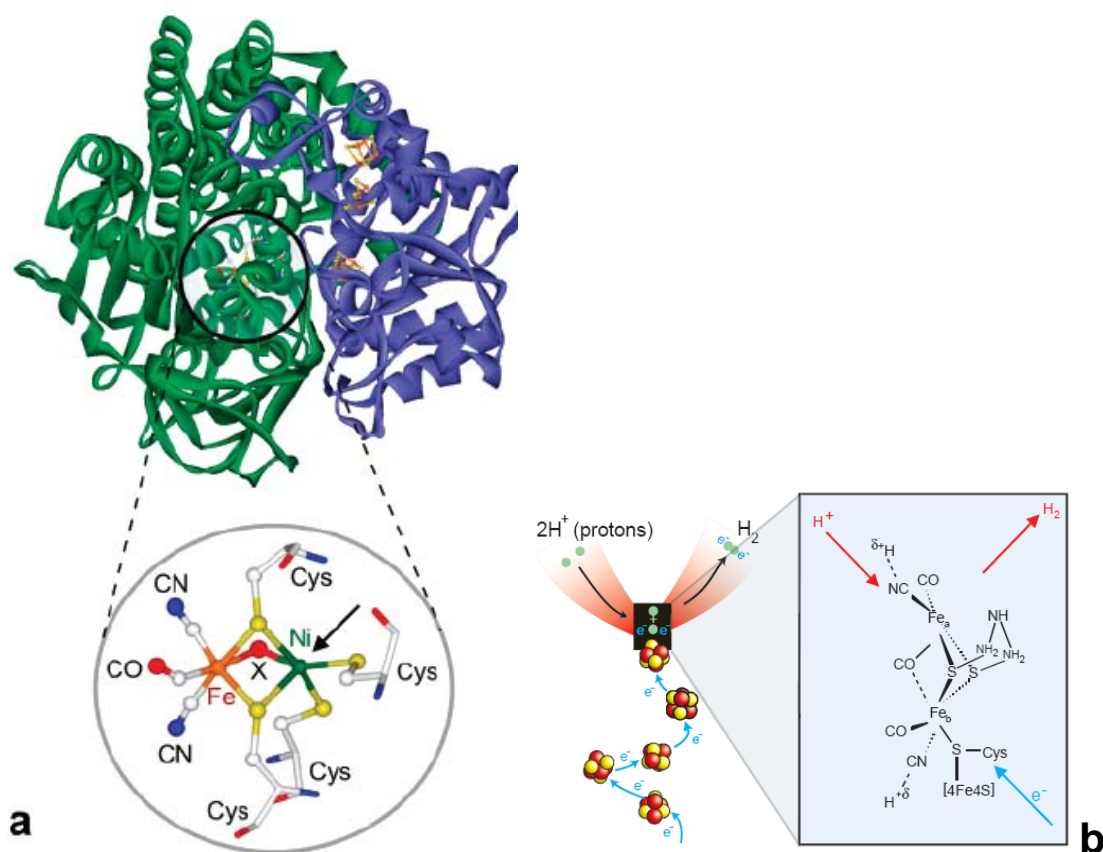


FIGURA 1.4: (a) Estrutura protéica em torno da hidrogenase [NiFe] da *D. gigas* de forma esquemática (em destaque o centro metálico e a posição dos *clusters* condutores dos elétrons, $X = O^{2-}, OH^-, OH_2, H^+$); (b) estrutura do centro metálico e a passagem de elétrons na hidrogenase [FeFe] da *D. desulfuricans*^{19,21}.

A presença de Ni em algumas hidrogenases só foi registrada em 1981 por Thauer e a pesquisa relacionada cresceu especialmente a partir de 1995 com a confirmação da estrutura cristalina do sítio ativo heterodinuclear, [NiFe]⁶. A hidrogenase [NiFe] foi isolada da *Desulfovibrio gigas* revelando íons Fe e Ni ligados em ponte pelo S de resíduos de cisteína como mostrado na Figura 1.4.

Os estudos relativos aos estados de oxidação do sítio ativo durante o processo foram realizados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, uma vez que são gerados estados que não apresentam sinal e outros que são ativos com relação a esta técnica⁷. A presença de níquel em várias

enzimas foi verificada pelos sinais para $S=1/2$ com estrutura hiperfina, quando foi usado ^{61}Ni no sítio metálico. Essa observação levou à proposta de estados de oxidação +1 e +3 para o níquel, estabilizados nessas enzimas. O íon de ferro(II) não apresentou sinal de RPE.

A geometria de coordenação do íon níquel no estado oxidado é melhor descrita como pirâmide de base quadrada com um sítio não ocupado, Figura 1.5. Na forma reduzida o ligante em ponte **X** (ver Figura. 1.4) não está presente^{19,22}.

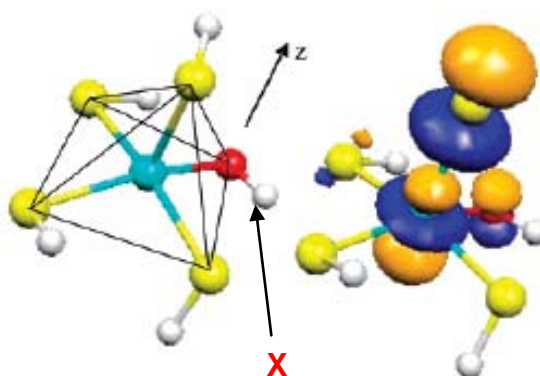


FIGURA 1.5: Estrutura em torno do sítio do íon níquel(II) nas hidrogenases.

Estes resultados têm motivado os químicos ao desenvolvimento de modelos biomiméticos das hidrogenases²⁰. A química biomimética permite o estudo da estrutura e função de sistemas biológicos como inspiração para a preparação de modelos mais simples. Essa abordagem tem como vantagem a obtenção de compostos de baixo peso molecular que são mais fáceis de serem isolados e estudados espectroscopicamente que as próprias enzimas. Os modelos também permitem modificações estéricas e eletrônicas que podem gerar dados que auxiliem no entendimento dos sítios ativos e suas propriedades estruturais e catalíticas²³.

O primeiro trabalho de modelo biomimético de hidrogenases contendo níquel foi publicado em 1985²⁴. O objetivo deste trabalho foi obter complexos de níquel com ligantes tiolato resultando numa estrutura similar ao sítio das hidrogenases [NiFe]. Porém, uma abordagem puramente estrutural tem se mostrada inadequada. Complexos binucleares Ni-Fe com similaridades estruturais com o sítio ativo das enzimas não apresentaram atividade catalítica²⁵. O único complexo contendo níquel e ferro que apresentou atividade catalítica tem a estrutura diferente da hidrogenase [NiFe] porque é trinuclear, Figura 1.6.

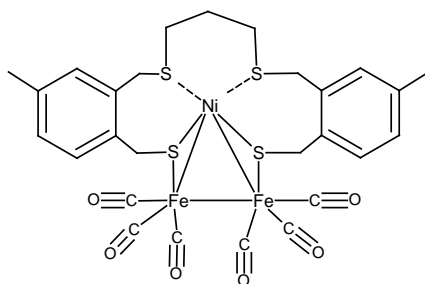


FIGURA 1.6: Complexo trinuclear com atividade catalítica para evolução de hidrogênio molecular²⁵.

A alternativa aos modelos estruturais é a abordagem bio-inspirada²⁶, que são modificações eletrônicas e estruturais que procuram reproduzir a função catalítica das hidrogenases^{27,28}. O primeiro modelo funcional bio-inspirado para as hidrogenases, que apresentou atividade catalítica, foi o composto $[\text{Ni}-(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, $\text{xbsms} = 1,2\text{-bis}(4\text{-mercapto-3,3-dimetil-2-tiabutil})\text{ benzeno}]^{28}$, Figura 1.7.

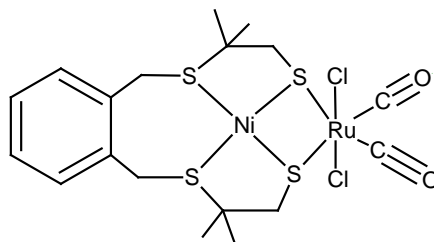
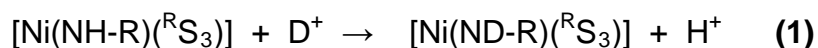


FIGURA 1.7: Estrutura do primeiro modelo funcional inspirado nas hidrogenases. $[\text{Ni}-(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, $\text{xbsms} = 1,2\text{-bis}(4\text{-mercapto-3,3-dimetil-2-tiabutil})\text{ benzeno}]^{28}$.

Os complexos macrocíclicos com átomos doadores N_4 , Figura 1.8, estão entre os primeiros complexos mononucleares de níquel que apresentaram atividade catalítica para evolução de hidrogênio a partir da água, porém com baixa atividade^{29,30,31}. A Figura 1.9 mostra a estrutura de dois outros complexos que apresentam os ligantes com átomos doadores S e N. Estes complexos catalisam a troca NH/D^+ , de acordo com a equação 1, como realizada pelas hidrogenases³².



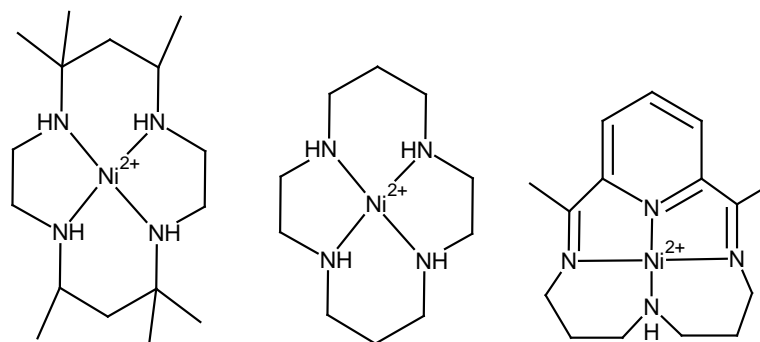


FIGURA 1.8: Estrutura dos primeiros complexos de níquel que apresentaram atividade catalítica para evolução de hidrogênio³².

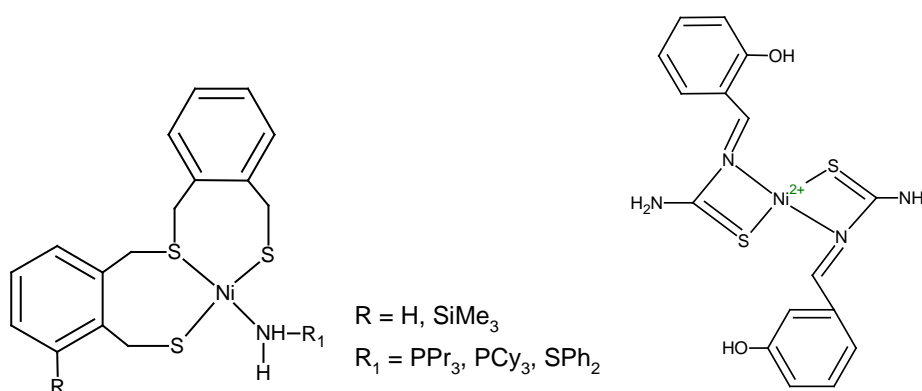


FIGURA 1.9: Estrutura dos complexos de níquel que catalisam a troca NH/D^+

32.

Um terceiro grupo de complexos, estudados mais recentemente, apresentam ligantes fosfinas coordenados ao níquel. O primeiro trabalho é de Holm e colaboradores³³ com o complexo que reduz o HCl a H_2 estequiometricamente, Figura 1.10(a). DuBois e colaboradores^{34,35} têm trabalhado com complexos mononucleares de níquel com fosfinas e base suspensa (ou pendente), Figuras 1.10(b) e (c). O complexo (b) na Figura 1.10 catalisa a eletro-oxidação do H_2 e, o complexo (c) catalisa a eletrorredução do ácido trifílico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ou do DMF protonado com evolução de hidrogênio em MeCN.

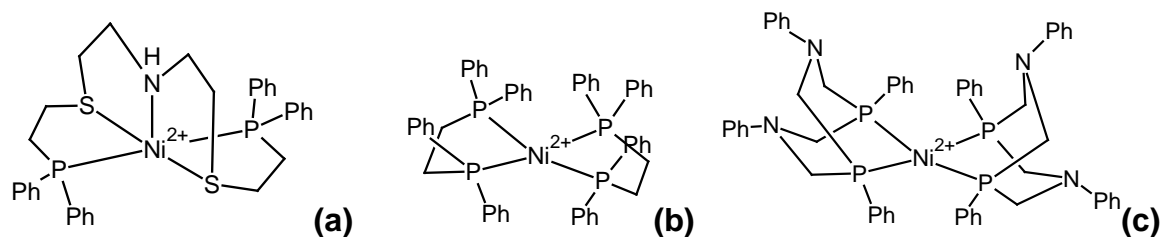
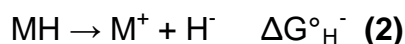


FIGURA 1.10: Estrutura dos complexos de níquel com ligantes fosfinas que têm atividade catalítica para evolução de hidrogênio^{33,34,35}.

1.2.1 Mecanismos Propostos e Estudos Envolvendo os Processos Catalíticos de Evolução de Hidrogênio

Independente do metal ou do mecanismo com as diferentes hidrogenases, foi observada a importância da formação de complexos hidretos em uma das etapas do processo. De uma forma geral, hidretos de metais de transição são importantes intermediários numa grande gama de reações catalíticas e podem atuar como doadores de hidretos. DuBois e colaboradores realizaram estudos relativos a essa habilidade desde a década de 90 e desenvolveram métodos para determinar essa propriedade^{35,36,37,38,39}. A hidricidade de um complexo metálico, que é a propriedade de atuar como doador de hidreto, foi definida analogamente à acidez. A hidricidade é definida como a variação da energia livre associada com a quebra heterolítica da ligação M-H para formar um fragmento metálico e um íon H^- em solução, $\Delta G^\circ_{H^-}$, de acordo com a equação 2.



DuBois e colaboradores observaram que a hidricidade não está relacionada nem com a polaridade da ligação nem com a posição do metal na tabela periódica, ela não é simplesmente o inverso da acidez. De fato, a acidez e a hidricidade podem ser controladas separadamente. Estudos já realizados, incluindo um trabalho teórico de Rodriguez e Liu⁴⁰, mostraram que complexos com melhor desempenho para evolução de hidrogênio devem ter interação moderada com as espécies do hidrogênio, combinando sítios receptores de prótons (átomos não metálicos doadores de densidade eletrônica, bases) e sítios receptores de hidretos (íons

metálicos), trabalhando cooperativamente. Nas hidrogenases o sítio receptor de próton, devido à sua posição, é denominado de base suspensa (N no esquema da Figura 1.11). Um trabalho de DuBois e colaboradores³⁶, mostrou que o posicionamento da base resultou num transporte mais rápido de próton e também na diminuição significativa da barreira de ativação para a quebra ou formação da ligação H-H.

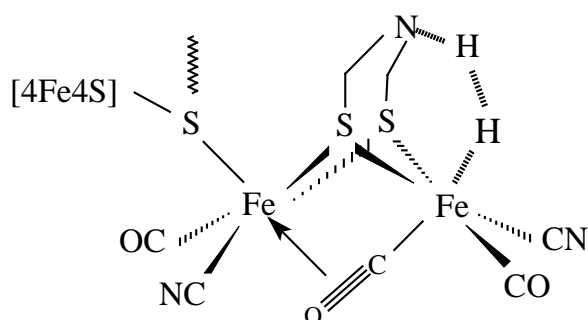


FIGURA 1.11: Modelo de estrutura da hidrogenase[FeFe] mostrando a interação do H₂ com o sítio receptor de próton e o sítio receptor de hidreto.

Os estudos para o entendimento dos processos catalíticos para evolução de hidrogênio molecular também passam pelo entendimento do processo inverso, isto é, do mecanismo envolvido na catálise de oxidação do hidrogênio molecular. O mecanismo proposto para a oxidação do hidrogênio molecular é mostrado na Figura 1.12. Neste mecanismo só é mostrado o ferro distal e o nitrogênio da amina ligada ao ditiolato da ponte^{41,42}. Nessa proposta de mecanismo, a base amina assiste na quebra heterolítica do H₂ (etapa 2) e serve para acoplar as reações de transferência de próton e transferência de elétron (etapas 4 e 5) e ela reveza com o metal para transferir dois prótons do metal para o canal de condução de prótons (etapas 3 e 6).

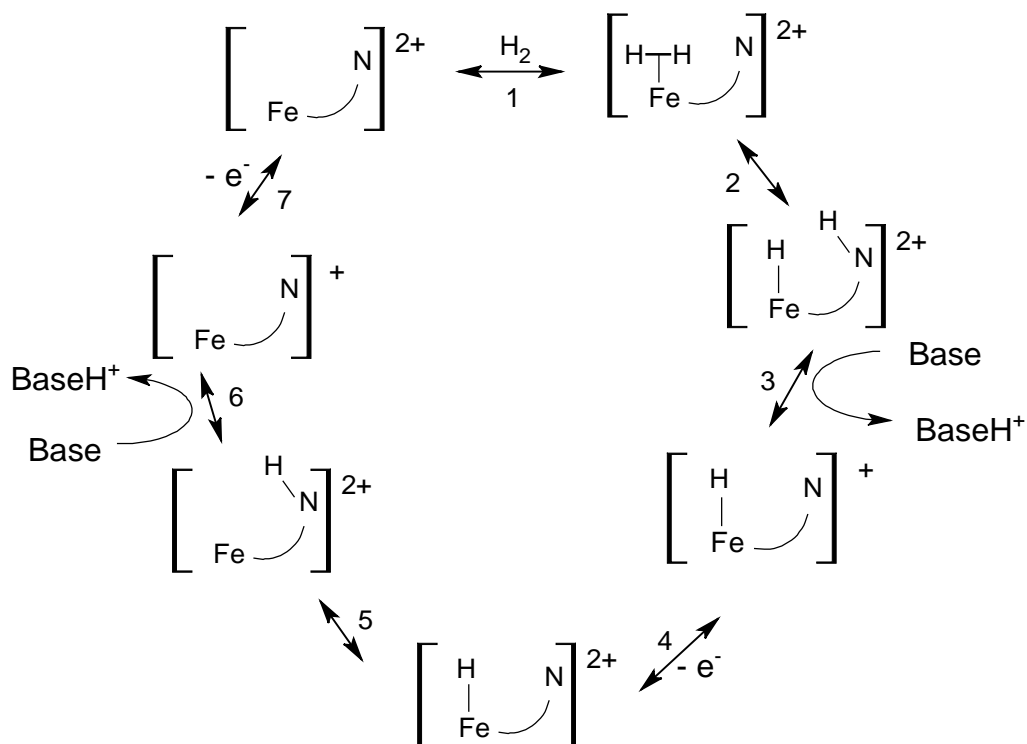


FIGURA 1.12: Esquema do mecanismo proposto para a oxidação de hidrogênio molecular nas hidrogenases⁴³.

Song e colaboradores⁴⁴ obtiveram um composto organometálico, cujo estudo eletroquímico na presença de ácido acético revelou evolução de H_2 detectado por cromatografia gasosa. Os dados eletroquímicos e a proposta de mecanismo são mostrados na Figura 1.13. Primeiro, a espécie **2** é reduzida para dar o monoânion **2⁻**; esse, por sua vez, é protonado pelo CH_3COOH para gerar a espécie neutra **2H**, que é reduzida e protonada, gerando novamente **2**.

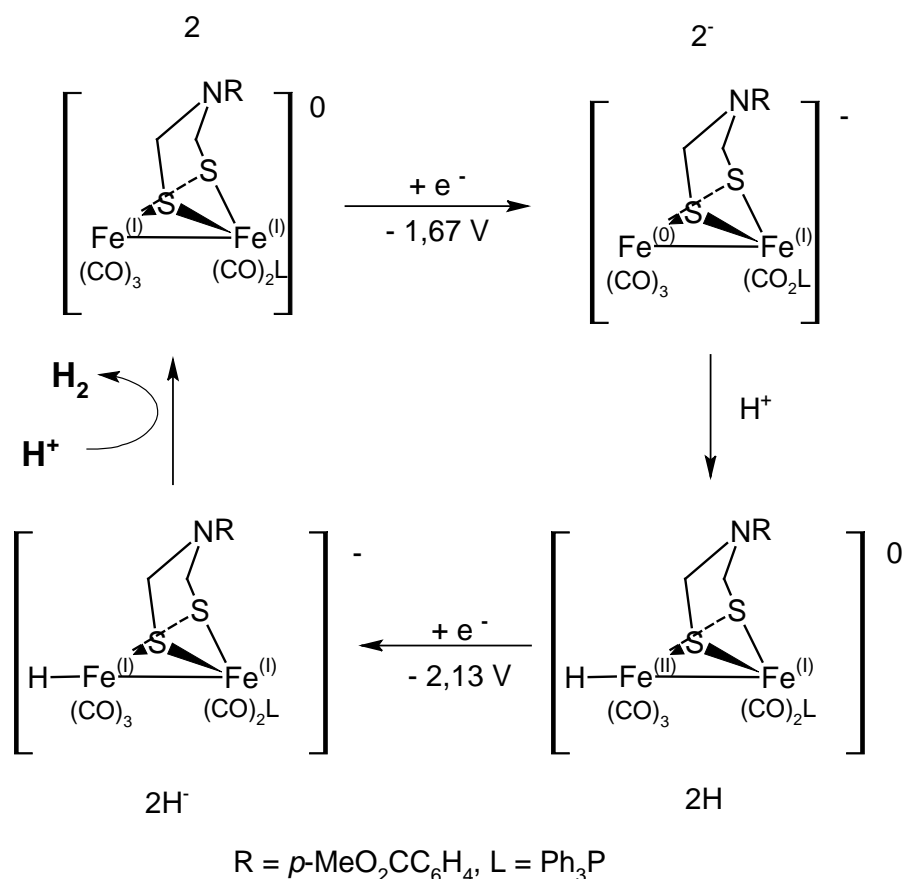


FIGURA 1.13: Proposta de mecanismo da reação de evolução de H_2 na presença de ácido acético.

Ezzaher e colaboradores⁴⁵ verificaram que a proposta da base suspensa para receber ou liberar um próton também é dependente do solvente. Em acetona o próton está ligado ao N da amina suspensa, ao colocar em diclorometano, o H se coordena aos íons Fe^{2+} formando uma ponte, Figura 1.14.

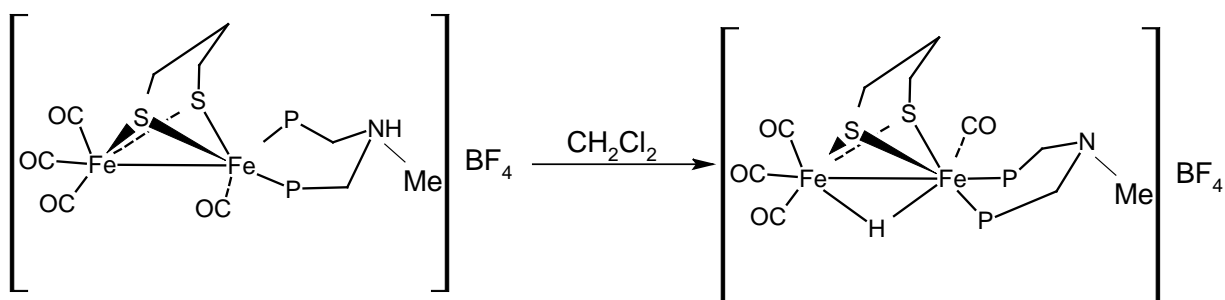


FIGURA 1.14: Esquema mostrando a transferência do próton em solução de diclorometano⁴⁵.

Curtis e colaboradores³⁵ realizaram uma série de estudos onde verificaram a influência da base suspensa e da distorção tetraédrica em torno do níquel na habilidade receptora de hidreto em complexos modelos. Os complexos foram sintetizados com as bases difosfinas com base suspensa PNP($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{NMeCH}_2\text{PEt}_2$) e PNBuP ($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{NBuCH}_2\text{PEt}_2$) e sem base suspensa DEPP ($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$) e DMPM ($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$). O complexo com DEPP, na presença de H_2 forma o hidreto-complexo de níquel (II) sem a base suspensa e os autores consideram que um átomo de P da difosfina deixa a ligação com o Ni^{2+} e liga o H^+ . O mecanismo proposto na presença da base suspensa é mostrado na Figura 1.15. Esse mecanismo se baseia nos dados obtidos com a técnica de voltametria cíclica.

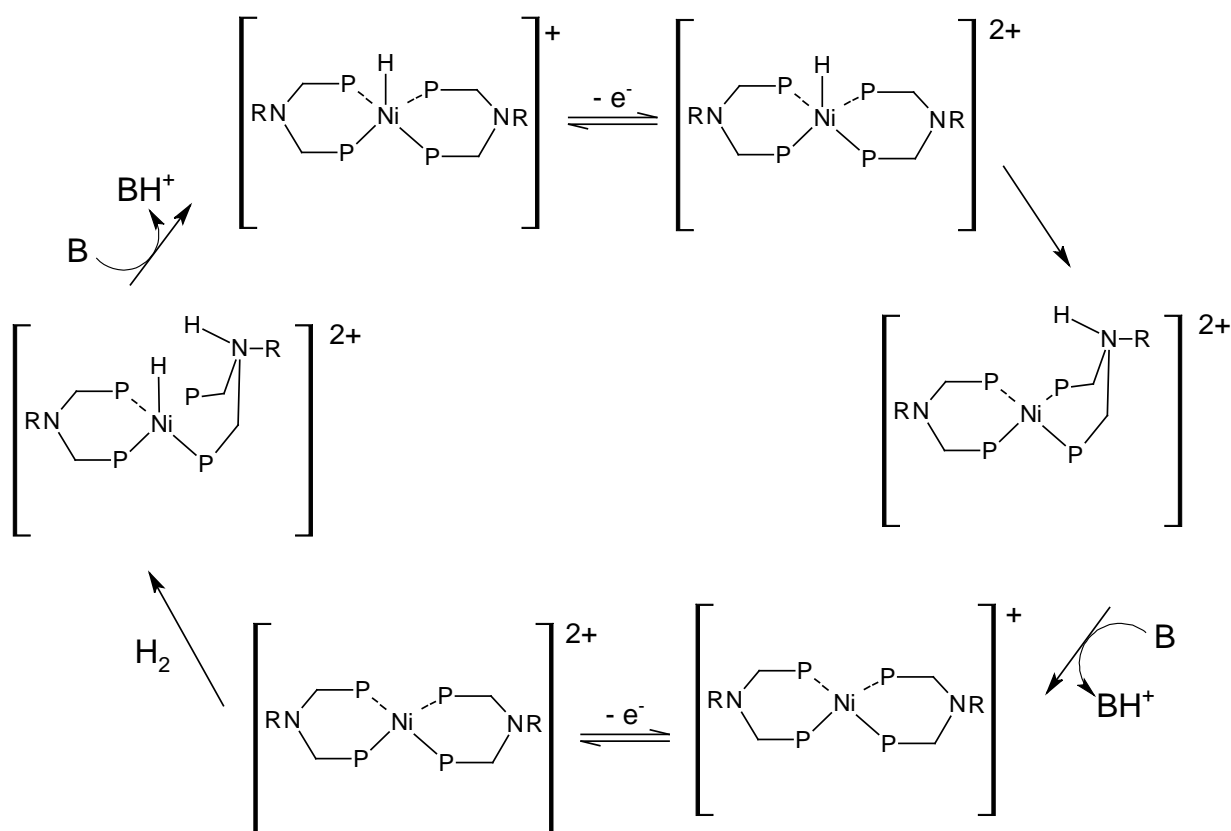


FIGURA 1.15: Proposta de mecanismo de Curtis e colaboradores³⁵ para a formação eletroquímica do complexo hidreto na presença de PNBuP.

1.2.2 Produção de Hidrogênio Molecular

O hidrogênio molecular, H₂, tem sido proposto como uma alternativa energética devido ao seu produto de queima não poluente:



Uma vez descobertas as formas economicamente viáveis de produção ele será uma alternativa aos combustíveis não renováveis. Atualmente, o processo industrial utilizado para se produzir hidrogênio consiste em reagir hidrocarbonetos leves com vapor de água com catalisadores de platina. Gaseificação de carvão e eletrólise da água também são processos industrialmente utilizados, porém o elevado custo da energia elétrica limita sobremaneira a sua aplicação em grande escala. Além disso, o uso de catalisadores a base de platina também aumenta os custos de produção. A busca por métodos alternativos mais baratos, eficientes e acessíveis apresenta um forte apelo energético e econômico e representa um grande desafio para a comunidade científica²⁶.

Para viabilizar a produção do hidrogênio molecular, uma das alternativas é a obtenção de catalisadores sintéticos e outra é através de processos biotecnológicos.

A perspectiva de um processo biotecnológico para produzir hidrogênio à temperatura ambiente é tentadora. A via biotecnológica é considerada sustentável desde que as matérias-primas utilizadas sejam renováveis⁴⁶. A princípio a via biotecnológica seria a melhor escolha do ponto de vista do meio-ambiente e de menor gasto de energia na produção, quando comparadas a processos termoquímicos e eletroquímicos. Estes processos são controlados por bactérias fermentativas ou fotossintéticas, onde as hidrogenases desempenham um papel importante⁴⁷. Os obstáculos para produção com o uso desta tecnologia estão na inibição dos microorganismos pelo oxigênio, no consumo do H₂ pelas bactérias, uma vez que as hidrogenases são bidirecionais com relação à redução e oxidação do hidrogênio e à baixa produtividade. O artigo de Pinto et al. mostra uma breve revisão com dados quantitativos de evolução de H₂ para vários organismos e em diferentes condições⁴⁸. A alternativa com o uso de catalisadores sintéticos será discutida a seguir.

1.2.2.1 Produção de Hidrogênio Molecular por Processos Catalíticos

Os catalisadores sintéticos podem ser obtidos com estruturas mais simples e mais resistentes que as enzimas. Há duas abordagens para a obtenção de catalisadores que são denominadas por Artero e Fontecave²⁶ de biomimética e bio-inspiradas. A abordagem biomimética procura reproduzir a estrutura/função do sítio catalítico e, a abordagem bio-inspirada procura introduzir novas propriedades estruturais ou eletrônicas a fim de alcançar a função química inerente ao sítio catalítico^{23,27}.

O desenvolvimento de catalisadores eficientes e de baixo custo passa por várias etapas. A primeira etapa consiste na síntese e caracterização de complexos que tenham semelhança estrutural com as hidrogenases ou que apresentem diferentes ligantes e metais, mas com propriedades estruturais e eletrônicas que levem à mesma função destas enzimas: catalisar os processos de redução ou oxidação do hidrogênio.

A segunda etapa consiste em realizar ensaios de atividade catalítica para determinar o potencial eletroquímico em que ocorre o processo catalítico, as condições para ocorrer o processo (solvente, fonte de prótons, etc.) e a eficiência catalítica.

As demais etapas, que estão além dos objetivos desta tese, envolvem o estudo do uso dos catalisadores em células à combustível. Nas células à combustível, as espécies catalíticas são ancoradas no eletrodo. Por exemplo, os catalisadores podem ser ligados a nanotubos de carbono que são depositados como um filme sobre um suporte. O suporte pode ser o óxido de índio dopado com estanho, ITO⁴⁹.

O uso de eletrocatalise em células à combustível exige altas frequências de *turnover* para alcançar correntes altas e sobrepotencial baixo; o catalisador deve ser resistente, isto é, deve ser termodinamicamente e cineticamente estável em condições atmosféricas normais e a números de *turnover* altos. Obter centros metálicos que gerem catalisadores com essas características é um desafio, porque cada etapa elementar no processo catalítico deve ser espontânea e rápida.

O estudo para obtenção de catalisadores tem considerado o efeito quelato como estratégia para alcançar estas propriedades. O sistema quelato evita a troca de ligante no estado intermediário e ainda pode estabilizar diferentes estados de

oxidação. Outra característica estrutural observada é a presença de um sítio básico próximo ao centro catalítico metálico que irá operar em processos heterolíticos.

A escolha dos ligantes deve considerar a densidade eletrônica sobre o metal. As propriedades dos átomos doadores na esfera de coordenação, duros ou macios, influenciam as etapas de protonação e de desprotonação e também os processos redox, porém estes efeitos são opostos para um dado ciclo catalítico: ligantes duros favorecem a protonação de íons metálicos de valência baixa e a hidricidade do resíduo hidreto metálico (representada na equação **2**), mas ao mesmo tempo torna o potencial da etapa de redução mais negativo. Em suma, ele acelera a reação, mas aumenta o sobrepotencial²⁶.

1.3 CATÁLISE MOLECULAR E ELETROCATÁLISE

O termo eletrocatalise é usado tradicionalmente para reações em que o material do eletrodo está envolvido quimicamente no processo catalítico. Savéant⁵⁰ sugere o termo catálise molecular, quando são usadas moléculas como catalisadores em reações eletroquímicas. Uma revisão sobre eletrocatalise é encontrada no artigo de Munichandraiah⁵¹, onde também são discutidos os estudos realizados para obtenção/consumo de hidrogênio molecular.

Catálise molecular implica que o material do eletrodo não participa na reação química. O eletrodo tem a função de doador (ou receptor) de elétrons, isto é, ocorre transferência de elétron heterogênea de esfera externa. Os processos por catálise molecular apresentam vantagens uma vez que a redução (ou oxidação) direta requer um grande sobrepotencial para surgir uma corrente significativa.

Na catálise molecular, as moléculas do catalisador podem estar dispersas homogeneamente na solução em que o eletrodo está imerso (catálise homogênea) ou podem estar depositadas em mono- ou multicamadas na superfície do eletrodo. A Figura 1.16 mostra os processos de eletrocatalise e catálise molecular homogênea na forma de esquema.

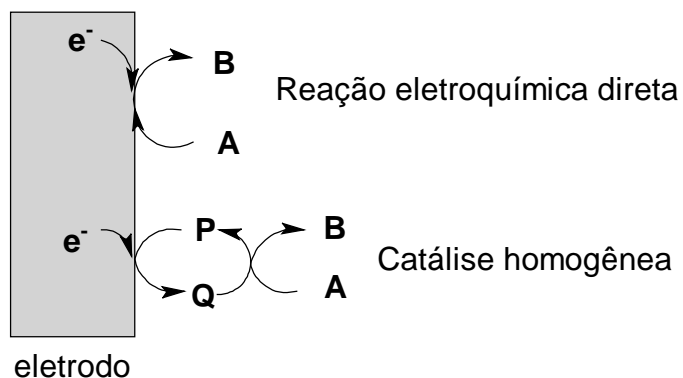
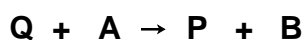


FIGURA 1.16: Processos de reação eletroquímica direta e de catálise molecular homogênea. **A** = substrato, **B** = produto, **P** = catalisador na forma oxidada, **Q** = catalisador na forma reduzida.

O mecanismo envolvido no processo de catálise molecular pode ser resumido como:



O processo catalítico ocorre quando a espécie reduzida **Q** reage com o substrato **A** e oxida novamente ao material de partida **P** e gera a espécie não eletroativa **B**, que é o produto. O ciclo catalítico reinicia reduzindo **P** novamente a **Q** e assim por diante. A magnitude da corrente gerada depende da quantidade de substrato presente na solução e da velocidade da reação entre **Q** e **A**. Este mecanismo é denominado de **EC**⁵².

A avaliação de um catalisador por técnicas eletroquímicas é realizada primeiramente por voltametria cíclica. O resultado da voltametria cíclica, isto é, o voltamograma mostra o potencial no qual ocorre o processo catalítico e a eficiência catalítica que é dada pela densidade de fluxo de corrente através do eletrodo neste potencial a uma dada concentração do substrato ou da sua pressão parcial.

A próxima etapa no desenvolvimento de catalisadores é uma avaliação em escala preparativa, sendo realizada por uma eletrólise com o potencial fixado e monitorando a variação da corrente com o tempo. Esta etapa estabelece o desempenho real e a viabilidade do sistema catalítico. A eletrólise permite

determinar o rendimento faradaico e fornece informação para estimar a estabilidade do catalisador.

1.3.1 Ensaio de Atividade Catalítica

O principal método para avaliação de um eletrocatalisador é a eletroquímica. A onda catalítica é observada usando voltametria cíclica e os experimentos de eletrólise acoplados a um Cromatógrafo a Gás fornecem as informações do rendimento Faradaico e da estabilidade (número de *turnover*) do catalisador.

A voltametria cíclica é restrita a espécies moderadamente ativas (para constante de velocidade de 2ª ordem maiores que $100 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), mas revela todas as espécies ativas mesmo aquelas com alto sobrepotencial. Para espécies menos ativas, que não é o caso desta tese, há outros teste como catálise de troca entre D_2 e H_2O ou H_2 e D_2O e o uso de substâncias redox com potencial padrão próximo ao do par H^+/H_2 . Essas substâncias são corantes reduzidos que atuam como doadores de elétrons para a redução do próton (azul de metileno, metil-viologênio, benzil-viologênio)²⁶.

Os ensaios de avaliação pela técnica de voltametria cíclica passa pela escolha do solvente e das condições ácido-base, tal que o pKa da fonte de prótons no solvente do ensaio deve ser considerado⁵³.

Esta tese tem interesse em modelos funcionais das hidrogenases e da desoxigenase acirredutona, ARD. O interesse surgiu de dois fatores: a) a observação do comportamento químico em meio aquoso de um complexo de níquel que leva à quebra de ligação C-C e b) pelo desafio que representa a busca por métodos mais baratos, eficientes e acessíveis de obtenção do hidrogênio molecular.

Para o estudo do comportamento químico em meio aquoso foram preparados os complexos não-macrocíclicos formados pelos ligantes bidentados oxigenados acetilacetato ou acetato e as diaminas etilenodiamina, *N,N'*-dimetiletilenodiamina ou *N,N'*-dietiletilenodiamina.

1.4 MACROCÍCLICOS TETRAIMINODIFENÓLICOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES PARA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO MOLECULAR

Os ligantes tetraiminodifenólicos, Figura 1.17, têm se mostrado versáteis como alternativa sintética de reprodução funcional ou estrutural de sítios metálicos de metaloenzimas⁵⁴. Ligantes desta natureza permitem: (a) acomodar dois ou mais íons metálicos relativamente próximos; (b) arranjos e modificações no número e tamanho da cavidade quelante; (c) a obtenção através de reações simples de condensação entre precursores *formil-* ou *ceto-* e aminas primárias; (d) a obtenção dos complexos por processo *template* com alto rendimento e pureza; (e) que sejam ancorados ou funcionalizados pela estrutura orgânica em suportes apropriados de acordo com a sua utilização.

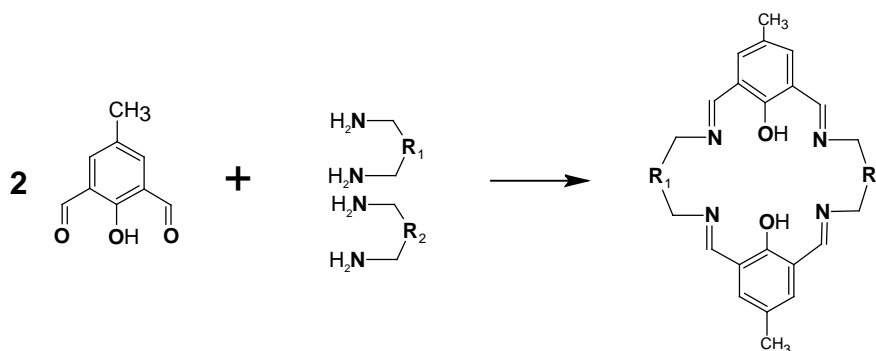


FIGURA 1.17: Esquema da estrutura dos precursores e dos ligantes tetraiminodifenólicos.

O desenvolvimento de procedimentos para a preparação e otimização de rotas sintéticas envolvendo ligantes compartimentais derivados de bases de Schiff foram realizados principalmente nas décadas de 70 e 80^{55,56,57,58}. Nosso grupo de pesquisa estuda os complexos macrocíclicos com o ligante tetraiminodifenólico em que R₁ = R₂ = -CH₂-, Figura 1.17, homo- e heterobimetálicos com ferro, rutênio, cobalto e cobre^{59,60,61}. Os objetivos gerais deste estudo são contribuições na área de novos materiais que possam ser investigados nos campos de magnetismo molecular e sistemas-modelo de catálise enzimática. Os estudos envolvem síntese e caracterização, estudos de atividade catalítica na oxidação de ciclo-octeno, cicloexeno e cicloexano a epóxidos, álcoois e cetonas e estudos das propriedades magnéticas com vistas à química supramolecular^{62,63}.

Nesta tese, o estudo se restringiu ao íon Ni^{2+} com o mesmo ligante simétrico ($\text{R1} = \text{R2} = -\text{CH}_2-$), com o ligante não-simétrico em que $\text{R1} = -\text{CH}_2-$ e $\text{R2} = -\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ e com o ligante simétrico em que $\text{R1} = \text{R2} = -\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Este estudo investiga esta classe de complexos macrocíclicos como modelos funcionais das hidrogenases, ampliando as suas possibilidades de uso e confirmando a versatilidade destas estruturas macrocíclicas. Observa-se que a otimização dos processos tecnológicos de obtenção do combustível “limpo” H_2 está intimamente relacionada à pesquisa básica no sentido de entender os processos no nível molecular. A química dos metais presentes nos catalisadores é relativamente bem conhecida, porém não muito explorada no enfoque das reações de evolução de H_2 . O trabalho aqui descrito pode auxiliar no entendimento dos mecanismos e caracterização química das espécies formadas ou intermediárias dos processos a partir de técnicas já bem estabelecidas como a voltametria cíclica. Os resultados obtidos, embora ainda insuficientes para uma aplicação tecnológica imediata, auxiliam não só no entendimento como também possibilitam o planejamento de novos compostos que apresentem as propriedades desejadas, diminuindo custos e aumentando a eficiência.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral é contribuir com o desenvolvimento da química fundamental do níquel a partir de complexos modelos funcionais e/ou estruturais das enzimas hidrogenanase [NiFe] e dioxigenase acirredutona, ARD.

Os objetivos específicos são:

- Preparar e caracterizar complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de níquel mono- e binucleares.
- Preparar complexos não-macrocíclicos mononucleares de níquel com os ligantes oxigenados acetilacetato ou acetato (AA) e com os ligantes nitrogenados etilenodiamina, 1,2-dimetiletlenodiamina ou 1,2-dietiletlenodiamina (diamina) de formulação $[\text{Ni}(\text{diamina})_2(\text{AA})]\text{PF}_6$.
- Investigar o potencial catalítico para evolução de hidrogênio molecular em solução por voltametria cíclica.
- Determinar as condições em que os complexos apresentam melhor desempenho como catalisador molecular.
- Determinar o sobrepotencial e comparar as eficiências catalíticas entre os complexos da série sintetizada e com aqueles registrados na literatura.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

- 2,4-pentanodiona (Vetec)
- Ácido acético (Synth)
- Etilenodiamina (Nuclear)
- Metanol (Synth)
- Etanol (Synth)
- Isopropanol (Synth)
- Dimetilformamida (Vetec)
- *N,N'*-diacetatoetilenodiamina (Aldrich)
- Dietilenotriamina (Aldrich)
- 1,3-propanodiamina (Aldrich)
- NH_4PF_6 (Aldrich)
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)
- $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec)
- $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mallincrodt)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Mallincrodt)
- $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Mallincrodt)
- NaClO_4 (Fluka)
- Ácido acético (Merck)
- 1,3-diaminopropano (Merck)
- Trietilamina (Aldrich)
- Éter etílico (Synth)
- Dimetilsulfóxido (Nuclear)
- Acetonitrila (Synth)

3.1.1 Compostos

O composto precursor **4-metil-2,6-diformilfenol**, o composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e os macrocíclicos $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MgMgL3}](\text{ClO}_4)_2$ foram sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa⁶²⁻⁶⁵. A estrutura de **L3** é mostrada na Figura 3.1.

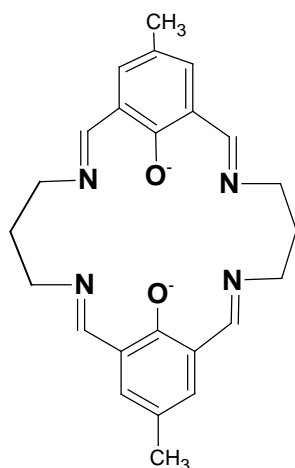


FIGURA 3.1: Estrutura do ligante **L3**.

O complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi preparado de acordo com Charles e Pawlikowski⁶⁶: a uma solução aquosa de 2,5 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados 5 mmol de acetilacetona, Hacac, diluída em metanol sob agitação. À mistura resultante foi adicionada uma solução aquosa de 5 mmol de acetato de sódio e aquecida a 60 °C por 20 min. Cristais verdes de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ foram filtrados após manter o meio de reação sob refrigeração.

3.1.2 Tratamentos dos Solventes

O metanol (Synth) foi tratado com Mg° e destilado. O dimetilsulfóxido (Nuclear) foi tratado com peneira molecular de 4 Å, destilado e mantido sobre peneira molecular de 4 Å. A acetonitrila (Synth) foi tratada com hidreto de cálcio, destilada e mantida sobre peneira molecular de 3 Å.

3.2 ANÁLISE INSTRUMENTAL

3.2.1 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP-SP com a colaboração do Prof^o Dr. Henrique Eisi Toma.

3.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

As análises foram realizadas num espectrofotômetro Bio-Rad Excalibur Series, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .¹ As amostras sólidas foram dispersas em KBr.

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram realizados no equipamento Cary 100, usando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm com as amostras em solução. Os espectros de reflectância difusa com as amostras no estado sólido foram obtidos no mesmo equipamento.

3.2.4 Análise de Difração de Raios-X em Monocristal

Os dados de difração de raios-X de monocristal foram obtidos num difratômetro detector de área Bruker APEX II CCD utilizando radiação Mo-K α monocromatizada com grafite ($I = 0.71073\text{Å}$) a 293 K, com a colaboração do Prof^o Dr. Manfredo Hörner, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.2.5 Análise de Difração de Raios-X em Pó

A difratometria de Raios-X de pó foi realizada no equipamento Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu, K α , $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) e velocidade de varredura de 2^o min^{-1} na faixa de 3 a 65^o (valores de 2θ).

3.2.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Netzsch STA 409C no Laboratório de caracterização de materiais do Centro de Ciências Tecnológicas, CCT-UDESC-Joinville, com a colaboração do Prof. Dr. Sérgio Pezzin.

3.2.7 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos num potenciostato AutoLab, LEAP – DQ- UFPR com a colaboração das Profas. Dra. Líliliana Micaroni e Dra. Regina Maria Queiroz de Mello e do Prof. Dr. Marcio Vidotti Miyata. Os sistemas de eletrodos foram:

a) Meio aquoso: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgCl (0,22234 V vs EPH). A força iônica de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ foi obtida utilizando-se KCl; contra-eletrodo: platina.

b) Em acetonitrila, metanol, DMSO ou DMF: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO₃ (0,503 V vs EPH) A força iônica de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ foi obtida utilizando-se hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆); contra-eletrodo: platina.

3.2.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

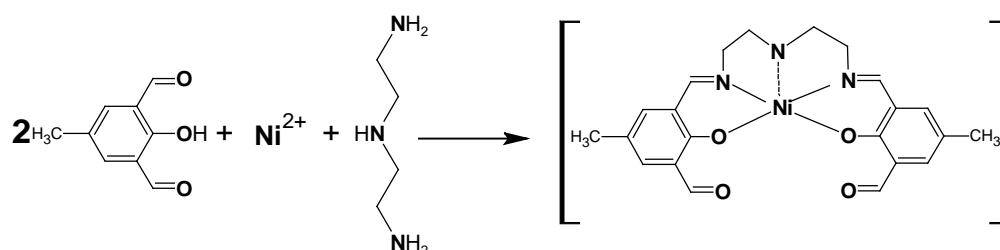
As análises de RMN foram realizadas no equipamento Bruker AC-200 no DQ-UFPR.

3.3 SÍNTESES DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS

As preparações dos complexos consistem na reação de condensação do 4-metil-2,6-diformilfenol com diaminas. Esta reação (reação *template*) pode ser na presença de um íon metálico (Mg^{2+} ou Pb^{2+}) e posterior troca pelo metal de interesse, na presença do íon metálico de interesse ou pela preparação do ligante protonado com posterior metalação.

3.3.1 Procedimentos das sínteses

[Ni(Lⁱ)]: A uma suspensão de 0,985 g (6 mmol) de 4-metil-2,6-diformilfenol em 20 mL de dimetilformamida a 40 °C e sob agitação foram adicionados 0,31 mL (3 mmol) de dietilenotriamina e 0,738 g (3 mmol) de $[Ni(OAc)_2] \cdot 4H_2O$. A agitação e o aquecimento foram mantidos por mais 1 hora. O meio foi concentrado em linha de vácuo e a adição de isopropanol resultou na precipitação de um sólido de cor laranja que foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 47 % em relação ao $[Ni(OAc)_2] \cdot 4H_2O$.



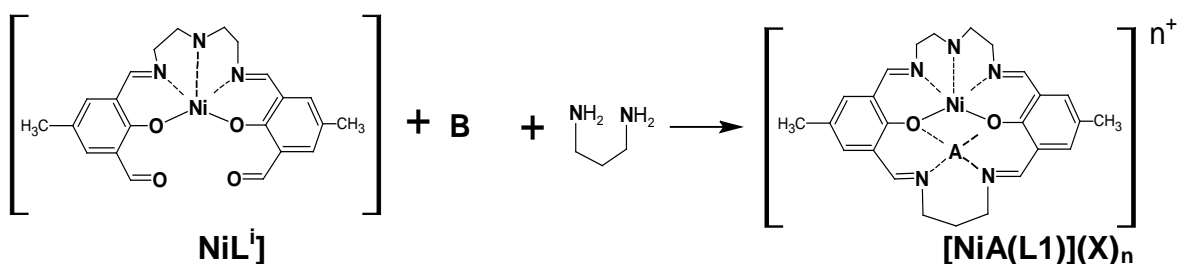
ESQUEMA 3.1: Representação para a síntese do complexo intermediário $[NiL^i]$.

$[NiA(L1)](X)_n$, onde $A = H^+$, Ni^{2+} , Mg^{2+} ou cavidade vazia e $X = PF_6^-$ ou ClO_4^- : Os complexos foram preparados segundo o procedimento de Nishio e colaboradores⁶⁷. As sínteses foram realizadas em duas etapas sucessivas sem isolar o intermediário $[NiL^i]$, o solvente foi o MeOH e o procedimento foi como descrito para o intermediário, ver o Esquema 3.1. A segunda etapa é descrita a seguir para os complexos $[NiNi(L1)](ClO_4)_2$, $[NiMg(L1)](ClO_4)_2$, $[Ni(HL1)]PF_6$ e $[Ni(L1)]$ e está representada no Esquema 3.2.

[Ni(L1)] : A síntese foi realizada com adição lenta de 1,3-propanodiamina (0,625 mols) dissolvida em 10 mL de MeOH ao meio contendo o intermediário **[NiLⁱ]** (0,625 mol) sob agitação e aquecimento. O meio foi mantido sob agitação por uma noite. O sólido de cor laranja foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. Rendimento: 46 % ao **[Ni(OAc)₂].4H₂O**.

[NiH(L1)]PF₆: A síntese foi realizada com adição lenta de 1,3-propanodiamina (0,625 mols) dissolvida em 10 mL MeOH ao meio contendo o intermediário **[NiLⁱ]** (0,625 mol) sob agitação e aquecimento durante 2 h. NH₄PF₆ (0,625 mols) foi adicionado e o meio deixado uma noite sob agitação à temperatura ambiente. O sólido de cor laranja foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. Rendimento: 72 % **[Ni(OAc)₂].4H₂O**.

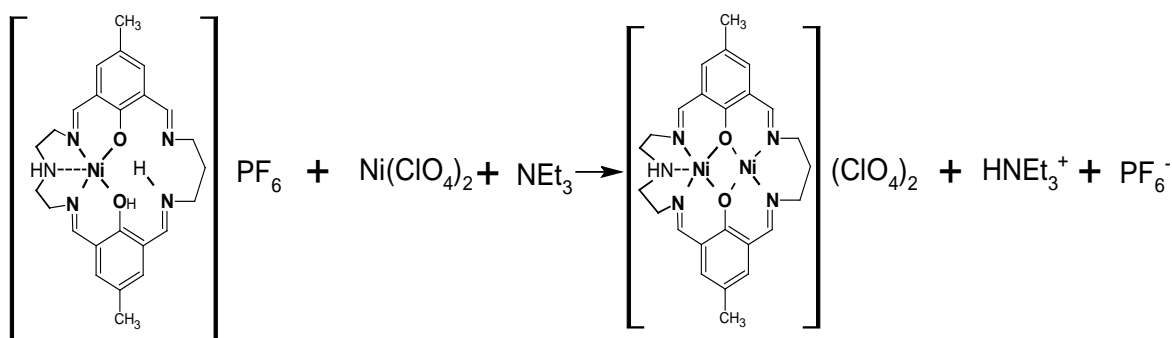
[NiMg(L1)](ClO₄)₂ : A síntese foi realizada com adição lenta de uma suspensão contendo 1,5 mol de Mg(ClO₄)₂ e 1,5 mol de 1,3-propanodiamina em MeOH ao meio contendo o intermediário **[NiLⁱ]** (1,5 mol) sob agitação e aquecimento durante 2 h e somente sob agitação por mais 24h. O sólido laranja foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. Rendimento: 32 % em relação ao **[NiLⁱ]**.



ESQUEMA 3.2: Representação para a segunda etapa da síntese dos complexos macrocíclicos. **B = NH₄PF₆, Ni(ClO₄)₂, Mg(ClO₄)₂; A = H⁺, Ni²⁺, Mg²⁺ ou cavidade vazia(n = 0).**

[NiNi(L1)](ClO₄)₂ : A uma suspensão de 0,2 mols do complexo **[NiH(L1)]PF₆** em 12 mL de MeOH foram adicionados 0,2 mol de Et₃N e 0,2 mols de **[Ni(H₂O)₆](ClO₄)₂**. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h à temperatura

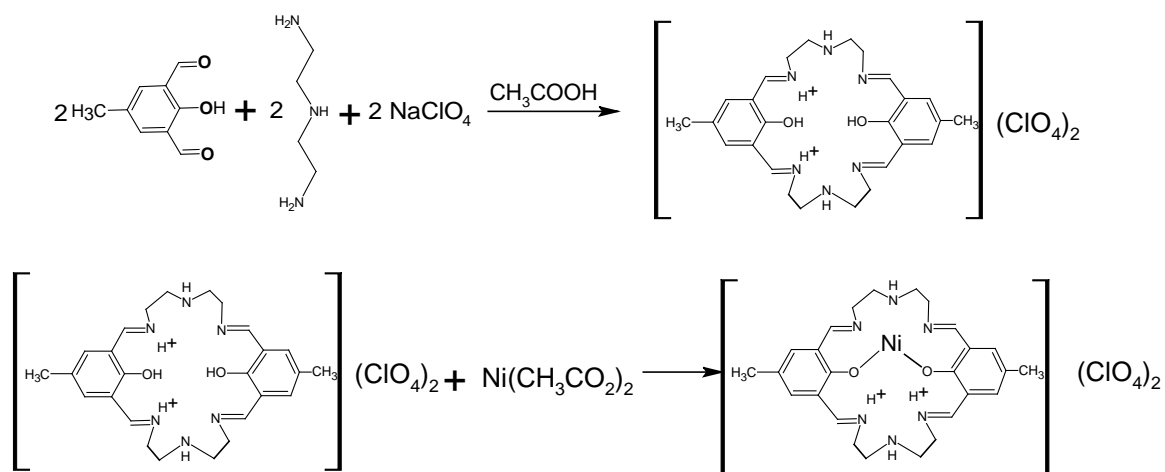
ambiente. O sólido de cor laranja foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. A síntese é representada no Esquema 3.3. Rendimento: 65 % em relação ao $[\text{NiH}(\text{L1})]\text{PF}_6$.



ESQUEMA 3.3: Representação para a síntese do complexo $[\text{NiNi}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$.

$\text{H}_4\text{L2}(\text{ClO}_4)_2$: Este ligante foi preparado segundo o procedimento de Dutta e colaboradores⁶⁶⁸. Foram misturados 2 mmol de 4-metil-2,6-diformilfenol, 8 mmol de NaClO_4 e 4 mmol de CH_3COOH em 30 mL de metanol e aquecidos a ebulição. A essa mistura foram adicionados lentamente 2 mmol de dietilenotriamina diluídos em 20 mL de metanol. A agitação foi mantida durante uma noite e depois o sólido foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. Rendimento: 65 % em relação ao 4-metil-2,6-diformilfenol.

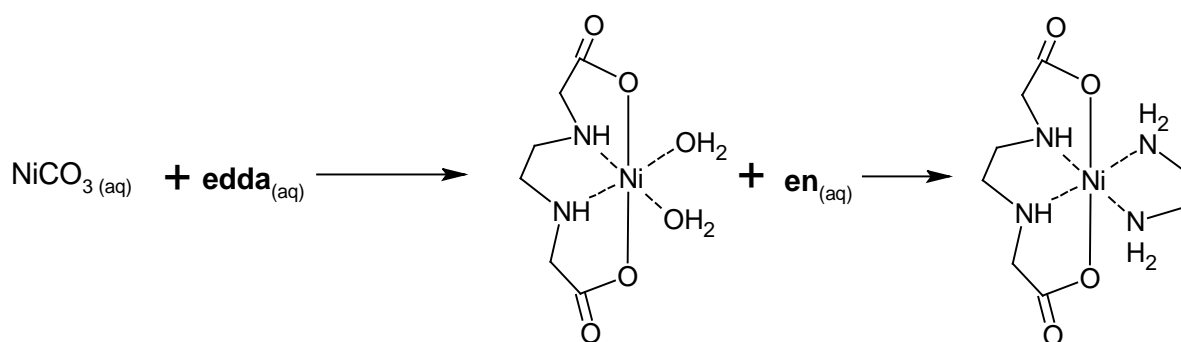
$[\text{NiH}_2(\text{L2})](\text{ClO}_4)_2$: A síntese foi realizada com 0,3 mmol de $\text{H}_4\text{L2}(\text{ClO}_4)_2$ e 0,3 mmol de $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 6 mL de MeOH, mantidos sob agitação durante 20 h. O sólido laranja foi filtrado, lavado com éter gelado, seco ao ar e depois mantido em dessecador com sílica-gel. Rendimento: 85 % em relação ao $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



ESQUEMA 3.4: Representação para a síntese do complexo $[\text{NiH}_2(\text{L}2)](\text{ClO}_4)_2$.

3.4 SÍNTESES DOS COMPLEXOS NÃO MACROCÍCLICOS

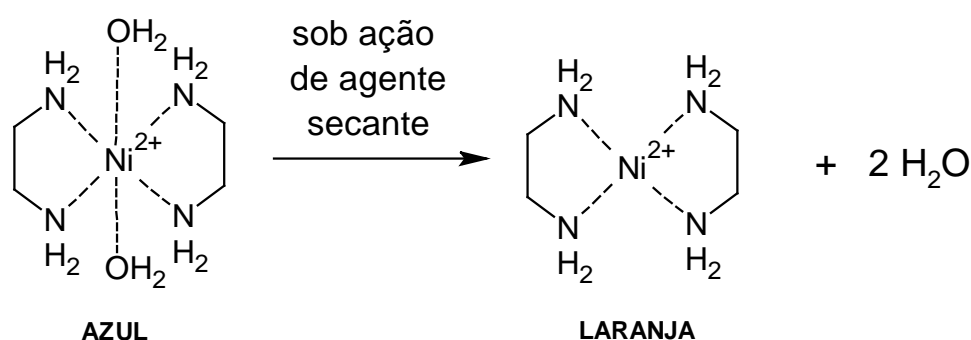
[Ni(edda)(en)]: A preparação deste complexo foi realizada em duas etapas sucessivas como mostrado no Esquema 3.5. Foram adicionados 0,352 g (2 mmol) de ácido etilenodiamina-N,N'- diacético e 0,237 g (2 mmol) de NiCO₃ em 20mL de água destilada e deixados sob agitação por 1 h. Após um dia em repouso foram adicionados 2 mmol de **en** sob agitação e à temperatura ambiente. A solução foi mantida em repouso ao ar, cristalizando um sólido que foi filtrado em papel, lavado com etanol, seco ao ar e depois em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 324 mg de sólido púrpura. Rendimento: 98 %em relação ao NiCO₃.



ESQUEMA 3.5: Representação das etapas da preparação do complexo **[Ni(edda)(en)]**.

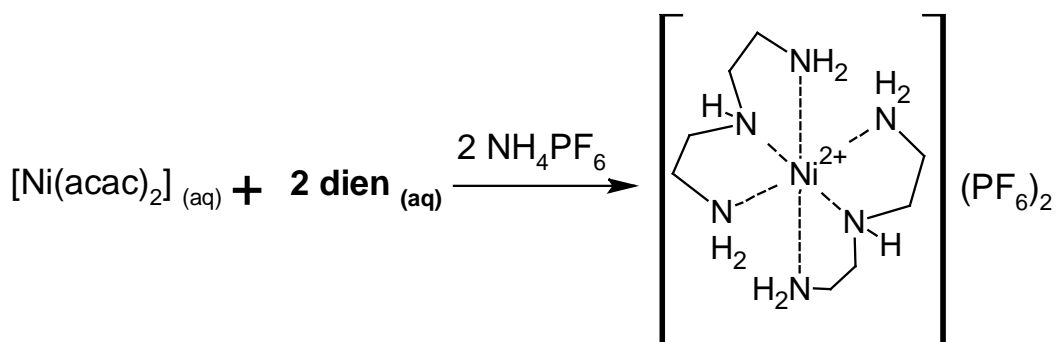
[Ni(en)₂](ClO₄)₂: A preparação deste complexo foi realizada em duas etapas mostradas no Esquema 3.6. Na primeira etapa foi obtido o complexo áquo e, na segunda, o complexo anidro. A síntese foi realizada segundo uma modificação do método descrito na literatura⁶⁹. Foram dissolvidos 0,256 g (0,7 mmol) de [Ni(H₂O)₆](ClO₄)₂ e 0,611 g (1,4 mmol) de [Ni(en)₃](ClO₄)₂ em 3 mL de H₂O. Após uma semana sob refrigeração foi filtrado um sólido azul, lavado com etanol gelado, seco ao ar e mantido em dessecador com sílica gel sob vácuo. Após uma semana, todo o sólido estava de cor laranja. Foram obtidos 0.597 g. Rendimento: 75% em relação à quantidade total de Ni²⁺.





ESQUEMA 3.6: Representação das etapas da preparação do complexo anidro $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$.

$[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$: Foram adicionados 0,22 mL (2 mmol) de dietilenotriamina e 0,2927 g (1 mmol) de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ em 200 mL de água destilada. A solução assumiu coloração violeta e foi mantida à temperatura ambiente e sob repouso por 25 dias. Adicionou-se 0,163 g (1 mmol) NH_4PF_6 . A solução foi concentrada até 30 mL. Obteve-se 204 mg de sólido púrpura e o filtrado estava de cor marrom. Rendimento 36,8 % em relação ao $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.



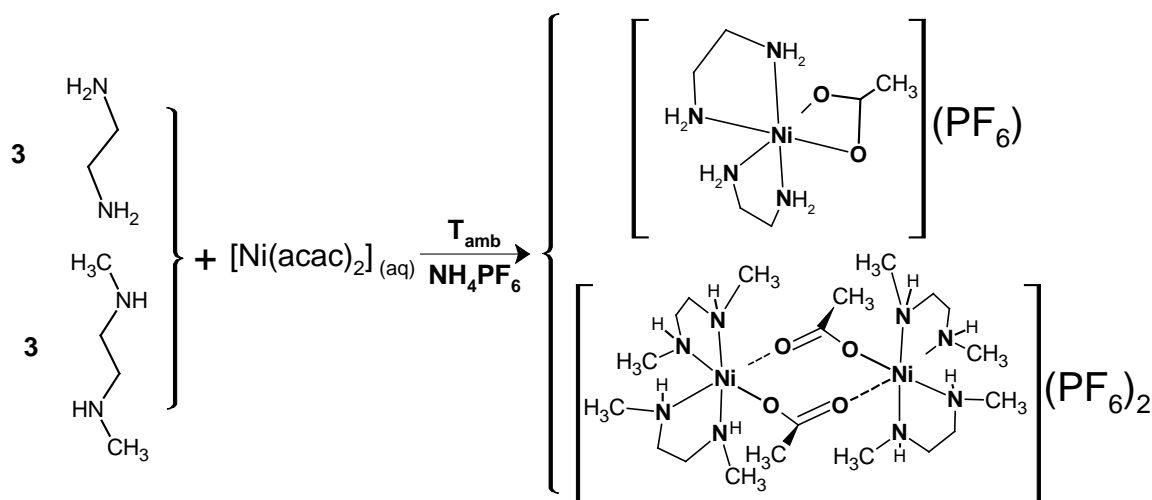
ESQUEMA 3.7: Representação da preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$.

3.4.1 Procedimentos das sínteses a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$

$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$: A 0,150 g (0,5 mmol) de $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvidos em 100 mL de água desionizada ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foram adicionados 0,10 mL (1,5 mmol) de **en**. A solução foi mantida em repouso ao ar e temperatura ambiente durante 20 dias. Adicionou-se 0,082 g (0,5 mmol) de NH_4PF_6 e o meio de

reação foi concentrado até 25 mL em roto-evaporador e em chapa de aquecimento até quase a secura. Foram adicionas 2 mL de água desionizada e deixado em repouso. Foram obtidos 40 mg de sólido cristalino azul. Rendimento: 21% em relação ao $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.

$[\{\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-OAc})\}_2](\text{PF}_6)_2$: A 0,150 g (0,5 mmol) de $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvidos em 100 mL de água desionizada ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foram adicionados 0,10 mL (1,5 mmol) de **N,N'-dmen**. A solução foi mantida em repouso, ao ar e temperatura ambiente durante 20 dias. Adicionou-se 0,082 g (0,5 mmol) de NH_4PF_6 e o meio de reação foi concentrado até 25 mL em roto-evaporador e em chapa de aquecimento até quase a secura. Foram adicionas 2 mL de água desionizada e deixado em repouso. O meio ficou com aspecto de óleo e foram isolados 23 mg de sólido verde por filtração. Rendimento 5% em relação ao $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.

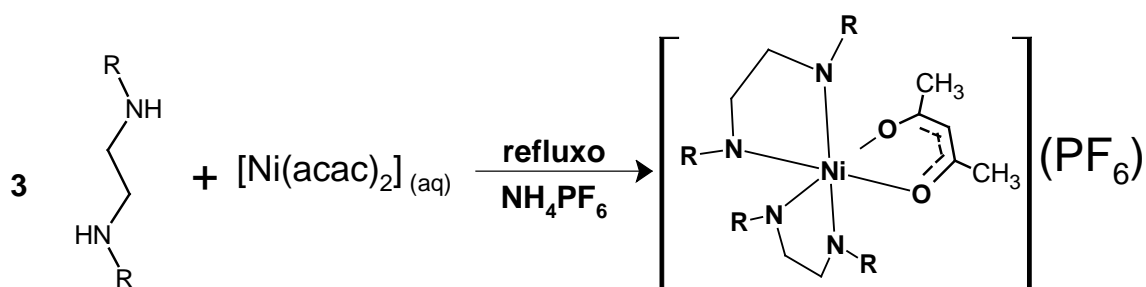


ESQUEMA 3.8: Representação da síntese dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ e $[\{\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-OAc})\}_2](\text{PF}_6)_2$.

$[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$: A 0,292 g (1 mmol) de $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvidos em 100 mL de água desionizada foram adicionados 0,32 mL (3 mmol) de **N,N'-dmen** e o meio foi mantido sob refluxo durante 3h. Após um dia em repouso, foi adicionado 0,163 g (1 mmol) de NH_4PF_6 . O meio de reação foi concentrado em roto-evaporador até 25 mL e mantido sob repouso ao ar e temperatura ambiente. Cristalizou um sólido cinza-azulado que foi filtrado em papel, seco ao ar e em

dessecador com silica gel. Obteve-se 136 mg. Rendimento:30 % em relação ao $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.

$[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$: Este complexo foi obtido através do mesmo procedimento acima. Obteve-se 135 mg de sólido cristalino cinza azulado. Rendimento: 35% $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.



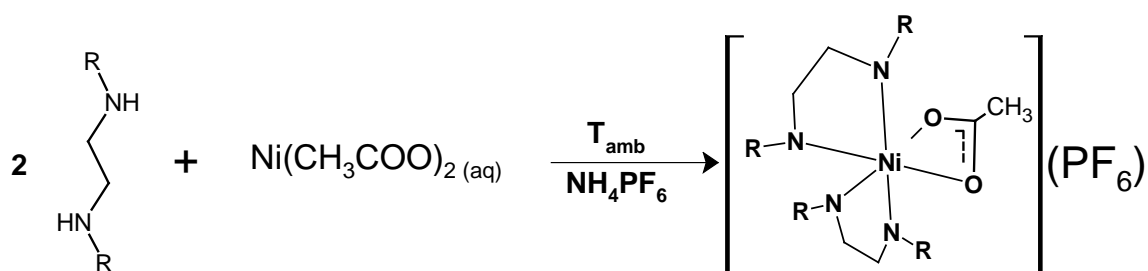
ESQUEMA 3.9: Representação da síntese dos complexos **$[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$** e **$[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$** .

3.4.2 Procedimentos das sínteses a partir do **$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$**

$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$: A 0,345 g (1,4 mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ dissolvidos em 20 mL de água desionizada foram adicionados 0,27 mL (4 mmol) de **en** e 0,326 g (2 mmol) de NH_4PF_6 . O meio foi mantido em repouso por 15 dias e, depois, concentrado em chapa de aquecimento até 4 mL. O complexo foi isolado na 2ª fração que cristalizou. Foram obtidos 181 mg de sólido azul. Rendimento: 20 % em relação ao $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

$\{[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-OAc})]\text{PF}_6\}_2$: A 0,498 g (2 mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ dissolvidos em 20 mL de água desionizada foram adicionados 0,43 mL (4 mmol) de **N,N'-dmen** e 0,326 g (2 mmol) de NH_4PF_6 . O meio foi concentrado com leve aquecimento, resfriado e adicionado isopropanol. Após 10 dias foram filtrados 248 mg de sólido verde. Rendimento: 28 % em relação ao $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

[Ni(*N,N'*-deen)₂(CH₃CO₂)]PF₆: A 0,249 g (1 mmol) de Ni(CH₃CO₂)₂ dissolvidos em 10 mL de água desionizada foram adicionados 0,30 mL (2 mmol) de ***N,N'*-deen** sob agitação. Após um dia, adicionou-se 0,163 g (1 mmol) de NH₄PF₆. Após uma semana em repouso foi filtrada uma mistura de sólido verde e azul. O sólido foi dissolvido em etanol quente e separado por filtração do sólido verde. No filtrado cristalizou 138 mg do complexo. Rendimento: 28 % em relação ao Ni(CH₃CO₂)₂.



ESQUEMA 3.10: Representação da síntese dos complexos [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆, [Ni(*N,N'*-dmen)₂(CH₃CO₂)]PF₆ e [Ni(*N,N'*-deen)₂(CH₃CO₂)]PF₆. R = -H, -CH₃ ou -CH₂CH₃.

3.5 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

As condições dos ensaios foram semelhantes às descritas na literatura para efeito de comparação⁷²⁻⁷⁷. A velocidade de varredura foi de 100 mVs^{-1} . Os ensaios foram realizados com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência de Ag/AgNO_3 0,01 M em MeCN e eletrodo auxiliar de platina. A concentração do complexo foi de 1 mmolL^{-1} . O eletrólito suporte foi TBAPF_6 0,1 M. A faixa de varredura de trabalho foi entre +1,0 V e -2,1 V. O meio foi mantido sob atmosfera de N_2 . Os potenciais são dados com referência ao potencial do par Fc^+/Fc em acordo com a recomendação da IUPAC⁸⁰. A aquisição do voltamograma do ferroceno foi realizada periodicamente nas mesmas condições dos ensaios. A Figura 3.2 mostra o voltamograma do ferroceno obtido em solução de DMSO.

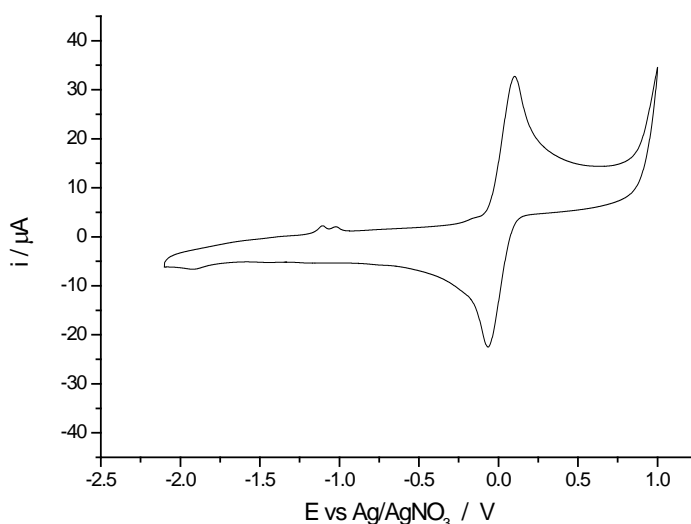


FIGURA 3.2: Voltamograma do ferroceno em solução de DMSO. Condições: Eletrólito TBAPF_6 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO_3 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

As variáveis nos ensaios foram:

- Solventes: DMSO ou DMF;

b) Fonte de prótons: H_2O , CH_3COOH e CF_3COOH .

Para identificar se o processo é difusional, foram realizadas varreduras a velocidades de 20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1} .

Os ensaios de eletrólise a potencial controlado foram realizados usando como eletrodo de trabalho um bastão de grafite (Sigma-Aldrich). O eletrodo auxiliar foi uma lâmina de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgNO_3 0,01 M em MeCN e o eletrólito suporte foi TBAPF_6 0,1 M.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS

4.1.1 Análise Elementar

Os valores experimentais da análise elementar estão de acordo com os valores esperados para as formulações propostas. Na maioria dos complexos foi necessário adicionar moléculas de solvente para que o valor teórico se aproximasse do experimental. No caso do complexo binuclear de níquel(II) assimétrico, $[\text{NiNi}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi considerada uma molécula de trietilamina, NEt_3 , para se obter a concordância dos resultados. A trietilamina deve estar coordenada ao níquel na cavidade sem a base suspensa^{36,37,38}. Os resultados das análises elementares encontram-se na Tabela 4.1.

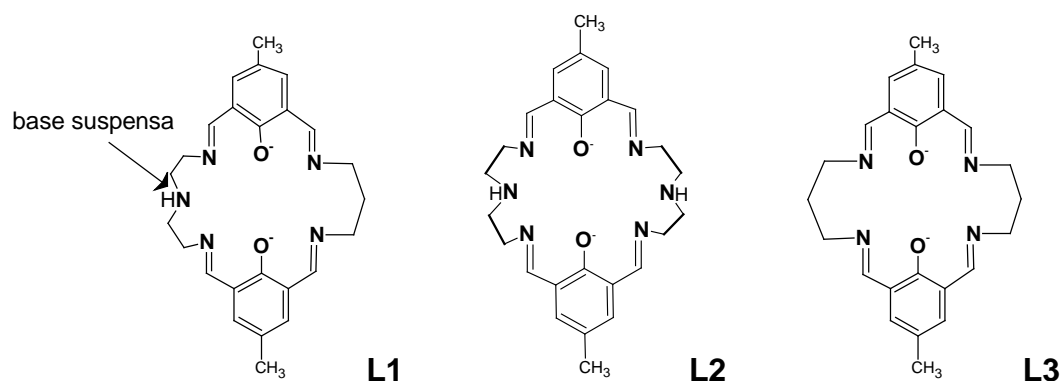


FIGURA 4.1: Estrutura dos ligantes macrocíclicos.

TABELA 4.1: Dados de Análise elementar do complexo monocondensado, Lⁱ, e dos complexos macrocíclicos assimétricos e simétrico.

Produto	% C (calc.)	% H (calc.)	% N (calc.)	Rendimento %
1 [Ni(Lⁱ)]·3H₂O	52,36 (52,13)	5,45 (5,72)	8,36 (8,29)	47
2 [NiL1] ·4H₂O	50,99 (53,25)	6,39 (6,58)	12,06 (12,45)	46
3 [Ni(HL1)](PF₆)·2H₂O	44,69 (44,62)	5,08 (5,06)	10,53 (10,41)	72
4 [NiNi(L1)](ClO₄)₂·2H₂O	41,35 (42,03)	5,26 (5,42)	9,63 (9,49)	65
5 [NiMg(L1)](ClO₄)₂,	41,64 (42,05)	4,86 (4,06)	10,48 (10,60)	32
6 [Ni(H₂L2)](ClO₄)₂	43,38 (43,32)	5,03 (4,72)	10,67 (11,66)	85
7 H₄L2(ClO₄)₂	42,62 (42,42)	5,52 (5,98)	10,56 (11,42)	65

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Figura 4.2 mostra a sobreposição dos espectros vibracionais do complexo [Ni(HL1)](PF₆) com ligante não-simétrico e do complexo com ligante simétrico [NiNiL3](ClO₄)₂ e a Tabela 4.2 resume as bandas do espectro das principais vibrações para caracterização dos complexos macrocíclicos e as bandas referentes aos respectivos contra-íons.

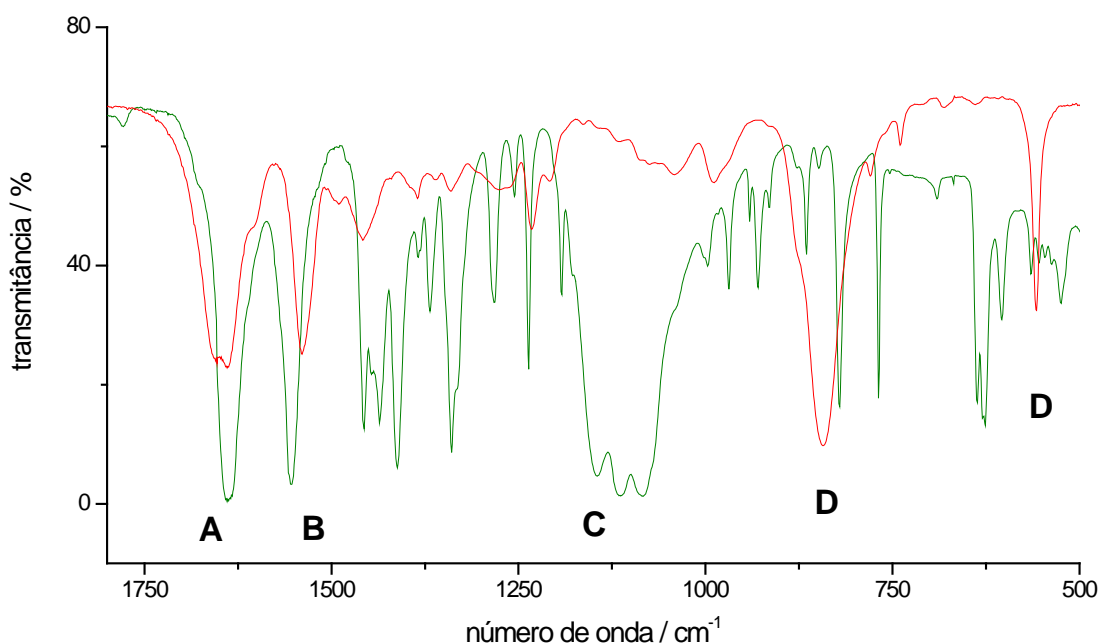


FIGURA 4.2: Sobreposição dos espectros vibracionais na região do IV dos complexos $[\text{Ni}(\text{HL1})](\text{PF}_6)$ (vermelho) e $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ (verde) dispersos em KBr. **A** = $\nu(\text{C}=\text{N})$, **B** = $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{fenil}})$, **C** = ClO_4^- , **D** = PF_6^- .

Os complexos com o ligante não-simétrico **L1** e com o ligante simétrico **L2** apresentam duas bandas na região do espectro referente ao grupo imina, $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ (**A** na Figura 4.2), indicando que as ligações no nitrogênio do grupo imina são diferentes. As diferenças nas ligações são devido à cadeia da amina condensada ou a ausência de metal numa cavidade (complexos mononucleares)⁴². No espectro do complexo binuclear simétrico com **L3**, foi observada somente uma banda.

A região de 1530 a 1550 cm^{-1} (**B** na Figura 4.2) corresponde à vibração do esqueleto do anel aromático, $\nu(\text{C}-\text{C})$ ⁴³. Nas regiões **C** na Figura 4.2 se observam as bandas características dos contra-íons: ClO_4^- (1100 cm^{-1}) e PF_6^- (840 cm^{-1} e 550 cm^{-1}).

É interessante observar que o espectro do ligante livre $[\text{H}_4\text{L2}](\text{ClO}_4)_2$ apresenta duas bandas na região de $\nu(\text{C}=\text{N})$, em 1670 e 1640 cm^{-1} , embora tenha uma estrutura simétrica, Figura 4.A. Esta observação indica a presença de grupos $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ não equivalentes ou devido à protonação parcial ou a diferente distorção da

cadeia lateral em cada cavidade. A cadeia lateral (-CH₂CH₂NHCH₂CH₂-) neste ligante é maior que a cadeia lateral (-CH₂CH₂CH₂-) no ligante **L3**, que apresenta somente uma banda em 1650 cm⁻¹ ³².

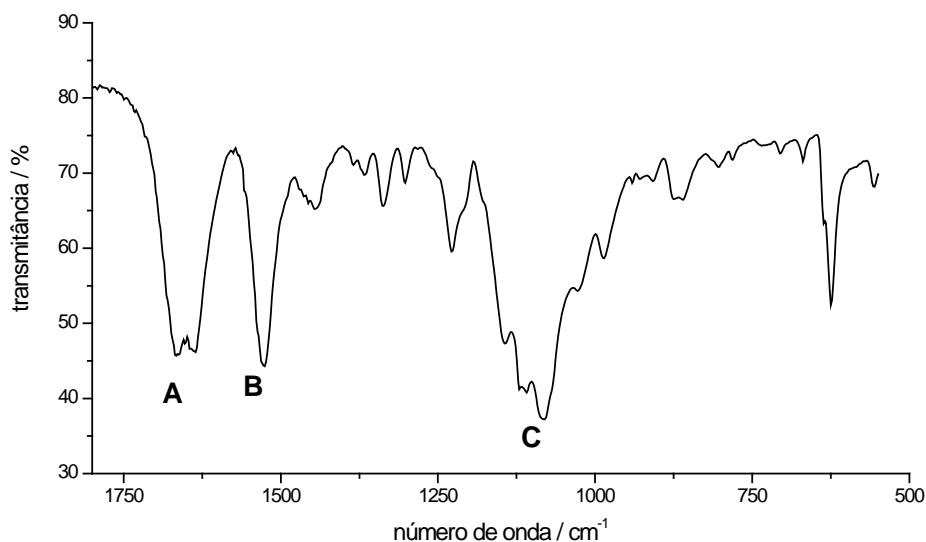


FIGURA 4.3: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre [H₄L₂](ClO₄)₂ disperso em KBr. **A** = $\nu(\text{C}=\text{N})$, **B** = $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{fenil}})$, **C** = ClO₄⁻.

TABELA 4.2: Atribuições das principais bandas dos espectros vibracionais.

Composto	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$ (A)	anel/ cm^{-1} (B)	$\nu(\text{NH})/\text{cm}^{-1}$ *	contra-íon / cm^{-1} (C) e (D)
2 [NiL1]	1652 e 1639	1540	3280	-
3 [Ni(HL1)](PF₆)	1652 e 1638	1540	3280	846
4 [NiNi(L1)](ClO₄)₂	1652 e 1639	1540	3240	1121, 1089 e 992 ^c
5 [Ni(H₂L2)](ClO₄)₂	1632 e 1616	1534	3280	1125 e 1097 ^c
6 [NiNiL3](ClO₄)₂	1637	1553	-	1140, 1114, 1082
7 [Ni(H₂L3)](ClO₄)₂	1639	1556	-	1145, 1118, 1089
8 [H₄L₂](ClO₄)₂	1640 e 1670	1526	3300	1142, 1122, 1083

* Cadeia lateral (-CH₂CH₂NHCH₂CH₂-)

4.1.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis

A Figura 4.4 mostra a região de 300 a 600 nm dos espectros eletrônicos dos complexos macrocíclicos **[NiL1]**, **[Ni(HL1)](PF₆)**, **[NiNi(L1)](ClO₄)₂**, **[Ni(H₂L2)](ClO₄)₂**, e **[NiNiL3](ClO₄)₂** obtidos em solução de DMF. Os complexos com os ligantes com base suspensa **L1** e **L2** apresentaram duas bandas nesta região e o espectro do complexo com o ligante sem base suspensa, **L3**, apresentou uma banda. A deconvolução por funções bigaussianas dos espectros eletrônicos dos complexos com os ligantes **L1** e **L2** mostraram quatro bandas. A deconvolução do espectro do complexo com o ligante **L3** mostrou três bandas, como ilustrado na Figura 4.5.

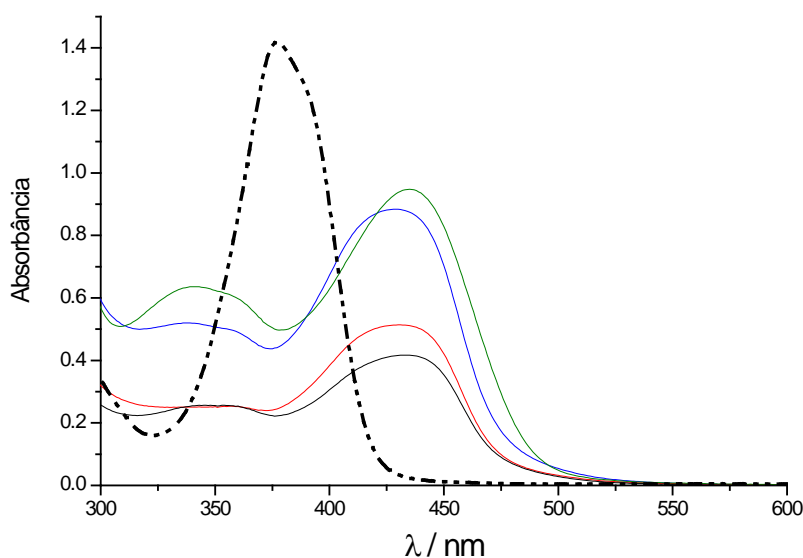


FIGURA 4.4: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos complexos **[NiL1]** (preto), **[Ni(HL1)]PF₆** (azul), **[NiNiL1](ClO₄)₂** (vermelho), **[NiH₂L2](ClO₄)₂** (verde) e **[NiNiL3](ClO₄)₂** (-----) em solução de DMF.

As bandas na região de 300 a 600 nm apresentaram absorvidade molar entre $3 \cdot 10^3$ e $8 \cdot 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ e foram atribuídas às transições internas do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). As transições de TCLM devem estar em torno de 400 nm encobertas pelas transições do ligante. As atribuições foram baseadas no trabalho de Bosnich⁷⁰ para compostos análogos. Os espectros também apresentaram um ombro na região de 500-600 nm e o início de uma banda em 800 nm atribuídas a transições de campo

ligante, características de níquel(II) alto spin em geometria octaédrica⁷¹. A Figura 4.5 mostra o espectro do complexo **[Ni(HL1)]PF₆** em solução de DMF.

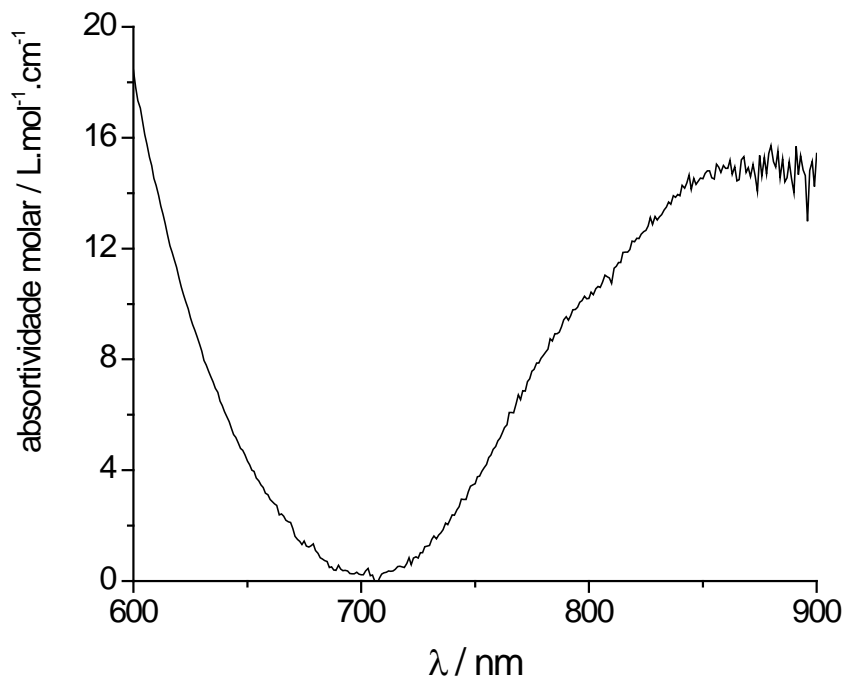


FIGURA 4.5: Espectro eletrônico do complexo mononuclear não simétrico **[Ni(HL1)]PF₆** em solução de DMF.

4.1.4 Voltametria Cíclica

Todos os complexos da série apresentaram processos de redução nas mesmas regiões como exemplificado pelo voltamograma do complexo **[NiNi(L1)](ClO₄)₂** na Figura 4.6. A onda observada em torno de -1,0 V vs Fc⁺/Fc também está presente no voltamograma do ligante **[H₄L2](ClO₄)₂** e foi atribuída à sua redução. A onda em torno de -1,83V foi observada nos complexos com Ni²⁺ coordenado a um ou aos dois sítios do macrocíclico e foi atribuída à redução de Ni²⁺ para Ni⁺. O sinal próximo a -1,6 V sugeriu mais um evento monoelétrônico, possivelmente associado ao segundo centro de níquel (II), o que é coerente com os ambientes não equivalentes dos dois centros de níquel ligados ao ligante macrocíclico L1. Não foram observados eventos nos voltamogramas dos complexos na varredura anódica realizada até +1,0 V.

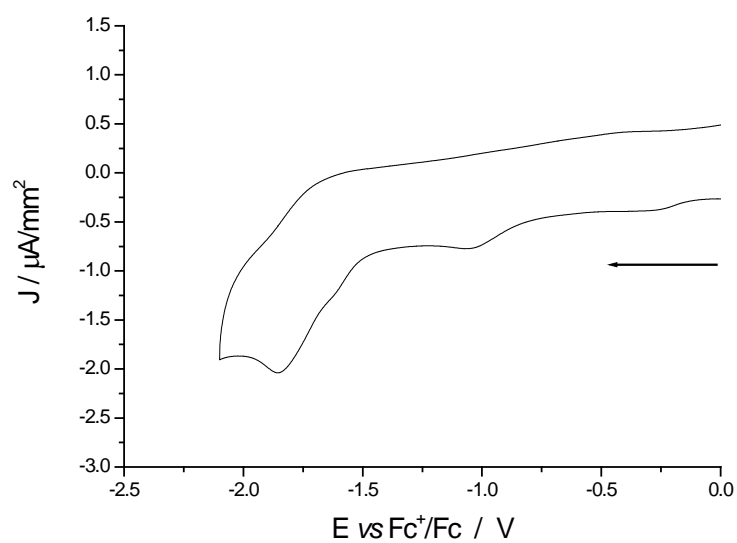


FIGURA 4.6: Voltamograma do complexo $[\text{NiNi}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$ em solução de DMSO. Condições: Eletrólito TBAPF_6 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO_3 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100\text{mVs}^{-1}$.

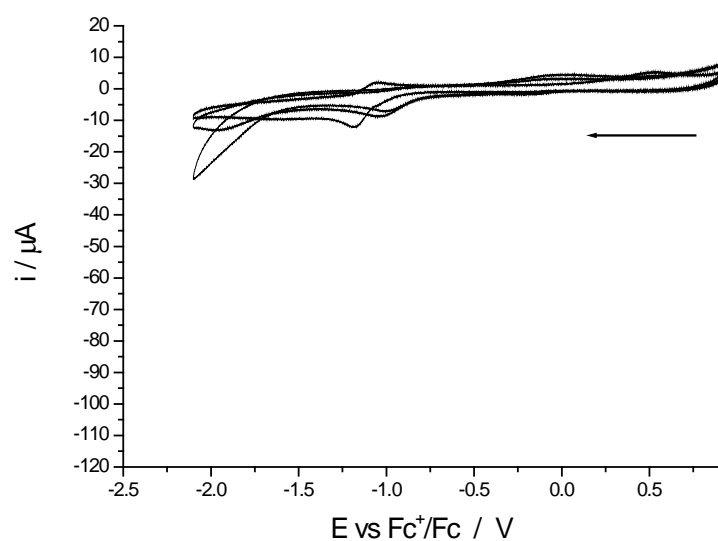
4.2 ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA DE EVOLUÇÃO DE H₂

O objetivo dos ensaios foi verificar se os complexos apresentam atividade catalítica de evolução de hidrogênio e determinar as condições de ensaio em que os complexos têm melhor eficiência.

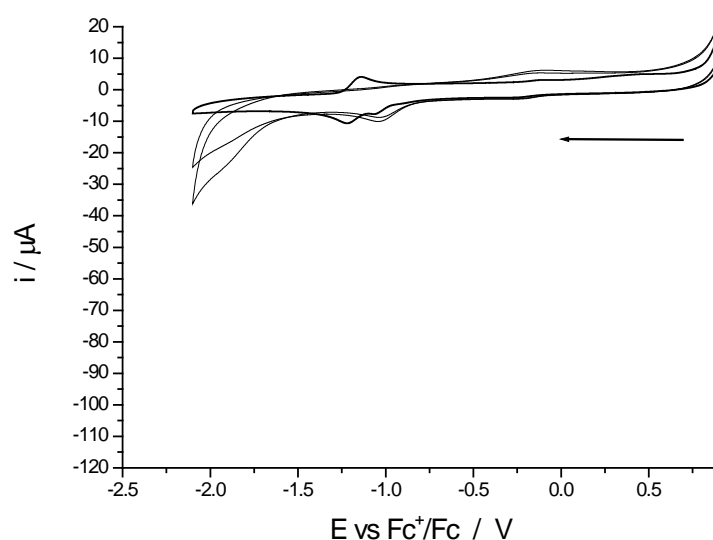
O ensaio de atividade catalítica consiste em adicionar quantidades conhecidas de uma fonte de prótons numa solução contendo a substância em estudo e acompanhar a resposta do sistema pela técnica de voltametria cíclica. Se a substância tem atividade catalítica para evolução de hidrogênio, a resposta do sistema à adição de prótons é o aparecimento de uma onda irreversível que tem sua intensidade aumentada com as sucessivas adições de H⁺ ⁵³.

Os complexos apresentaram atividade catalítica somente com CF₃COOH como fonte de prótons. Portanto, os resultados apresentados a seguir se referem aos ensaios realizados com este ácido.

Inicialmente foi realizado o ensaio sem a presença do complexo. Foram obtidos voltamogramas sem ácido e com adições de ácido correspondentes às quantidades adicionadas nos ensaios com os complexos. A Figura 4.8 mostra os voltamogramas obtidos sem ácido após adições de 50 μmol e de 100 μmol do ácido CF₃COOH no solvente DMF e no solvente DMSO. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições dos ensaios com os complexos: Eletrólito TBAPF₆ 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO₃ 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, v = 100mVs⁻¹.



(a)



(b)

FIGURA 4.8: Voltamogramas cíclicos sem catalisador e sem ácido e após adição de 50 μmol e de 100 μmol de CF_3COOH : (a) DMF; (b) DMSO. Condições: Eletrólito TBAPF_6 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO_3 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100\text{mVs}^{-1}$.

Nos voltamogramas com os solventes DMF e DMSO sem o catalisador, Figura 4.8, observou-se o início de uma onda na região de -2,0 V que aumenta de intensidade com a adição do ácido. Essa onda é atribuída à redução do H^+ . Porém, os picos têm potenciais mais negativos que os potenciais apresentados na presença dos complexos macrocíclicos e suas intensidades são menores após a adição da

mesma quantidade do ácido como pode ser observado na comparação das Figuras 4.8 e 4.9. Portanto, não há atividade catalítica na ausência dos complexos.

A atividade catalítica dos complexos investigados foi observada pelo aparecimento de uma onda irreversível que aumenta de intensidade com as sucessivas adições do ácido, Figura 4.9.

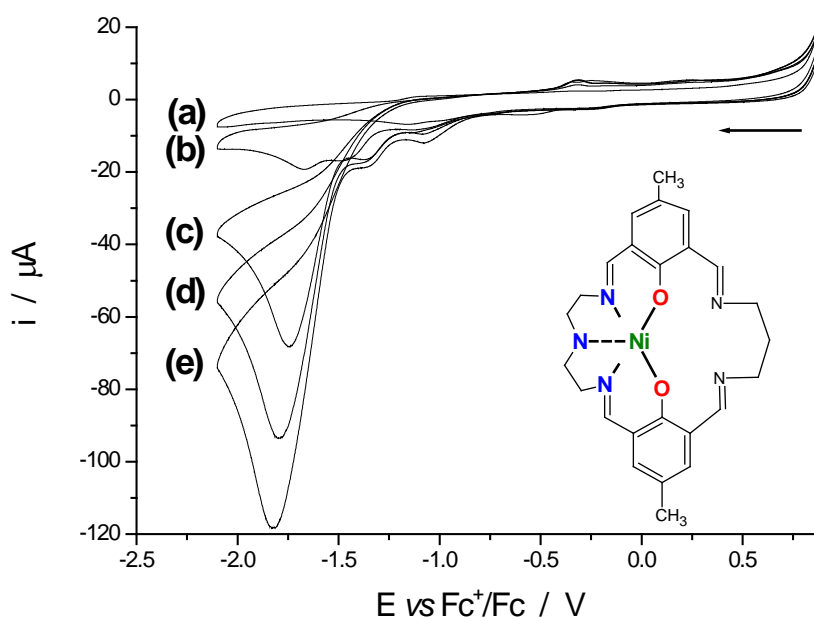
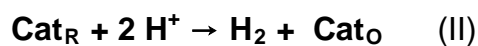
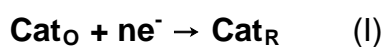


FIGURA 4.9: Sobreposição dos voltamogramas referente ao ensaio de atividade catalítica do complexo **[NiL1]**. (a) sem adição de ácido; (b) 25 μmol de ácido; (c) 50 μmol de ácido; (d) 75 μmol de ácido; (e) 100 μmol de ácido. Condições: Solução de DMSO/TBAPF₆ 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO₃ 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100\text{mVs}^{-1}$.

O aumento da altura do pico catalítico é interpretado como sendo devido ao ciclo catalítico que produz H₂ e a forma oxidada do catalisador que, por sua vez, é reduzido novamente, gerando mais corrente⁵³. O mecanismo simplificado é⁵²:



onde Cat_O é o catalisador na sua forma oxidada e Cat_R é o catalisador na sua forma reduzida. Portanto, a magnitude da corrente catalítica depende da quantidade de substrato e da velocidade de reação entre o Cat_R e o H^+ .

A Figura 4.10 mostra a sobreposição dos voltamogramas dos complexos $[\text{NiL1}]$, $[\text{NiHL3}]\text{ClO}_4$ e $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$ obtidos nas mesmas condições e concentração do complexo (1 mmolL^{-1}) e com proporção molar de 1:10 de ácido ($50 \text{ } \mu\text{mol}$).

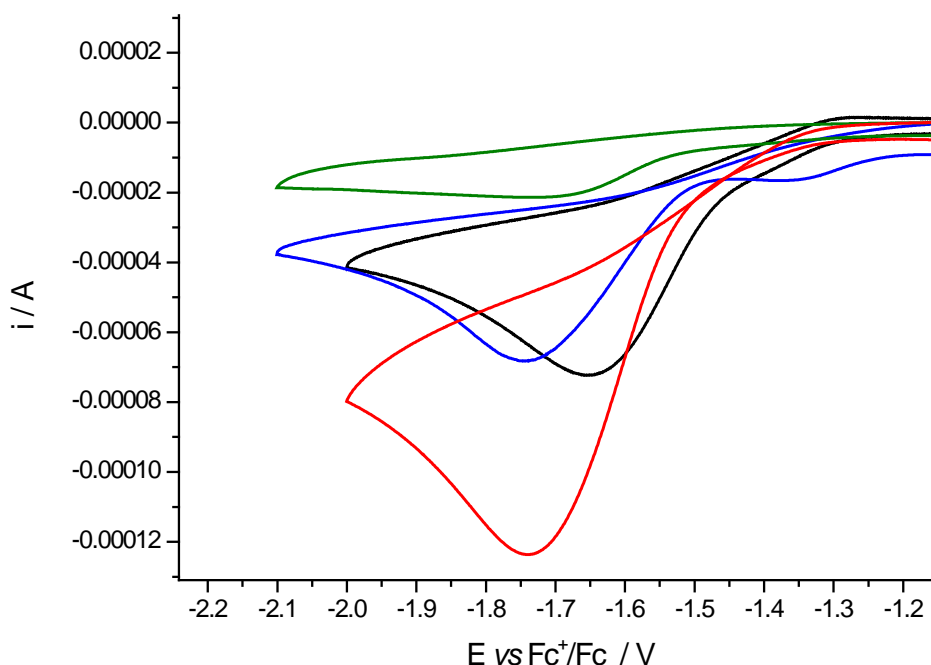


FIGURA 4.10: Sobreposição dos voltamogramas dos ensaios de atividade catalítica dos complexos $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$ (verde) , $[\text{NiL1}]$ (azul), $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ (preto), $[\text{NiHL3}]\text{ClO}_4$ (vermelho). Condições: Solução de DMSO/TBAPF₆ 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO₃ 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

A maior intensidade das ondas catalíticas de redução observadas nos voltamogramas dos complexos $[\text{NiL1}]$, $[\text{NiHL3}]\text{ClO}_4$ e $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ ($68,0 \text{ } \mu\text{A}$, $123,5 \text{ } \mu\text{A}$ e $72,5 \text{ } \mu\text{A}$, respectivamente) indicaram que eles têm o melhor desempenho

como catalisadores na série estudada. Os demais complexos da série apresentaram atividade catalítica neste solvente, mas com desempenho tão baixo quanto aquele observado no voltamograma do complexo **[NiNiL1](ClO₄)₂** (21,4 μA).

Os ensaios realizados em DMF indicaram atividade catalítica para os complexos **[NiL1]** e **[NiNiL3](ClO₄)₂**. Porém, o potencial de redução é mais negativo: para **[NiL1]** o potencial é de -1,767 V vs Fc⁺/Fc em DMSO e de -2,104 V em DMF; para **[NiNiL3](ClO₄)₂** o potencial é de -1,667 V vs Fc⁺/Fc em DMSO e de -2,054 V em DMF. Para proporção molar de 1:10 de ácido, as intensidades dos picos catalíticos são relativamente menores em DMF do que em DMSO. Para **[NiL1]** a intensidade é de 68,0 μA em DMSO e de 24,6 μA em DMF e para **[NiNiL3](ClO₄)₂** a intensidade é de 72,5 μA em DMSO e de 50,8 μA em DMF. Os dados estão na Tabela 4.3.

O sobrepotencial, também denominado de potencial de ativação, é a diferença entre o potencial eletrocatalítico e o potencial de equilíbrio do par 2H⁺/H₂ sob as mesmas condições de ensaio. O potencial de equilíbrio depende do pK_a dos ácidos nos solventes usados⁵⁴.

Dessa forma, para o estudo da atividade catalítica através da eletroquímica de ácidos em solventes polares apróticos são importantes o conhecimento do potencial padrão da redução do ácido e o conhecimento da contribuição da redução direta do ácido no eletrodo. O potencial padrão de redução (E^o_{HA}) do par 2H⁺/H₂ pode ser obtido pela equação⁵³:

$$E^{\circ}_{HA} = E^{\circ}_{H^+} - \left(\frac{2,303RT}{F} \right) pK_{a,HA} \quad (1)$$

$$\text{E o sobrepotencial:} \quad \eta = E_{\text{exp}} - E^{\circ}_{HA} \quad (2)$$

onde, R é a constante dos gases, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, E^o_{H⁺} é o potencial de equilíbrio H⁺/H₂ em determinado solvente, pK_a do ácido no solvente, E_{exp} é o potencial do pico catalítico obtido experimentalmente.

Os dados de pK_a e o potencial do par 2H⁺/H₂ nos solventes DMF e DMSO foram obtidos na literatura^{74,79,80} e listados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3. Valores de pKa e potenciais do par $2H^+/H_2$ nos solventes DMSO e DMF.

Solvente	Fonte de próton	pKa	$E^{\circ}H^+ / V$ vs Fc^+/Fc
DMSO	CF_3COOH	3,45	-0,830
	CH_3COOH	12,3	
	H_2O	32	
DMF	CF_3COOH	4,1	-0,770
	CH_3COOH	13,5	

O potencial de equilíbrio calculado do par $2H^+/H_2$ em DMSO é -0,830V vs Fc^+/Fc ⁵⁴. O pKa do CF_3COOH em solução de DMSO é de 3,45⁷⁴. A partir destes dados e da temperatura em que os ensaios foram realizados ($T = 293K$), o potencial padrão para redução de H^+ a partir do ácido trifluoroacético foi calculado como mostrado abaixo:

Em DMSO:

$$E^{\circ}_{CF_3COOH} = E^{\circ}_{H^+} - \left(\frac{2,303RT}{F} \right) pK_{a,CF_3COOH} = -0,830 - (0,05833).3,45 = -1,031V(\text{vs } Fc^+ / Fc)$$

E em DMF:

$$E^{\circ}_{CF_3COOH} = E^{\circ}_{H^+} - \left(\frac{2,303RT}{F} \right) pK_{a,CF_3COOH} = -0,770 - (0,05833).4,1 = -1,009V(\text{vs } Fc^+ / Fc)$$

Os sobrepotenciais calculados a partir dos dados dos voltamogramas com os complexos macrocíclicos e adição de 50 μmol de CF_3COOH são mostrados na Tabela 4.4.

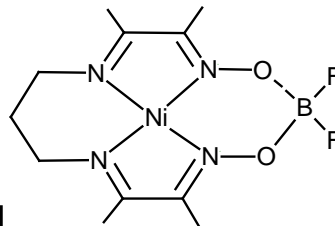
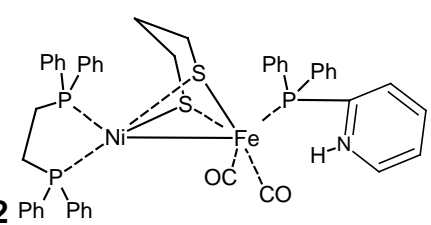
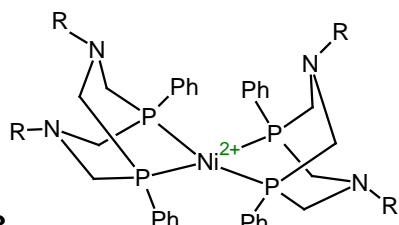
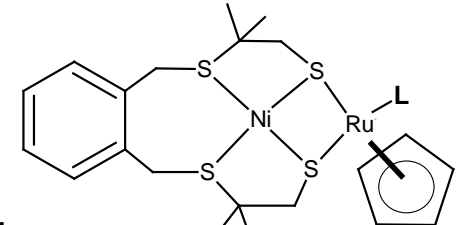
TABELA 4.4. Corrente do pico catalítico e sobrepotencial calculado para a redução do H⁺ na presença dos complexos macrocíclicos em solução de DMSO e DMF e proporção de 1:10 do ácido CF₃COOH (50 μmol).

Complexo	Solvente (E° _{H⁺})	E _{pc} vs Fc ⁺ /Fc / V	Sobrepotencial, η (E _{exp} -E° _{HA}) / mV	I _{pc} / μA
[NiHL1]PF ₆		-1,957	926	26,4
[NiL1]		-1,767	736	68,0
[NiHL3]ClO₄	DMSO	-1,757	726	123,5
[NiNiL1](ClO ₄) ₂	(-1,031 V)	-1,747	716	21,4
[NiMgL1](ClO ₄) ₂		-1,717	686	18,9
[NiNiL3](ClO₄)₂		-1,667	636	72,5
[NiL1]	DMF	-2,104	1095	24,6
[NiNiL3](ClO ₄) ₂	(-1,009 V)	-2,054	1045	50,8

O potencial de redução depende do pKa do ácido e o pKa depende do solvente. De acordo com os resultados da Tabela 4.4, os complexos macrocíclicos investigados apresentaram atividade catalítica com menores valores de sobrepotencial para ácidos fortes como o CF₃COOH em DMSO. Os complexos não apresentaram atividade catalítica dentro da faixa de varredura do potencial dos ensaios catalíticos com o CH₃COOH ou H₂O, que são ácidos mais fracos nestes solventes, Tabela 4.4.

Os sobrepotenciais observados em DMSO e em DMF estão dentro da faixa de 110 mV a 1200 mV, que são os sobrepotenciais registrados na literatura para outros complexos contendo níquel. A Tabela 4.5 mostra uma relação de complexos modelos das hidrogenases com os melhores sobrepotenciais obtidos em determinadas condições de ensaio catalítico.

TABELA 4.5. Estrutura dos complexos modelos das hidrogenases e os respectivos valores de sobrepotencial.

Complexo	Sobrepotencial / mV	Condições do Ensaio	Referência
<p>1</p> 	110	Solvente: MeCN Fonte de H ⁺ : <i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ ⁺	76
<p>2</p> 	260	Solvente: MeCN Fonte de H ⁺ : CF ₃ COOH	77
<p>3</p>  <p>R= Ph, Bz</p>	350	Solvente: MeCN Fonte de H ⁺ : [H ⁺ -DMF]OTF /DMF (OTF = CF ₃ SO ₃ ⁻)	72,81
<p>4</p>  <p>L = DMSO, CO, PPh₃, PCy₃</p>	660(L=DMSO) 870(L=CO) 910(L= PPh ₃) 840(L= PPh ₃)	Solvente: DMF Fonte de H ⁺ : Et ₃ NH ⁺	73

Os valores de sobrepotencial calculados para os complexos macrocíclicos da série deste estudo são comparáveis aos valores calculados para os complexos heterobinucleares NiRu estudados por Canaguier e colaboradores⁷³ (ver linha 4 na Tabela 4.5), embora apresentem estruturas diferentes, bem como a fonte de prótons. Já o complexo heterobinuclear NiFe, estudado por Barton e colaboradores⁷⁷

(ver linha **2** na Tabela 4.5), apresentou um sobrepotencial menor que os complexos macrocíclicos deste trabalho embora tenham usado a mesma fonte de prótons (CF_3COOH).

Neste trabalho com os complexos macrocíclicos foi observado que o aumento do pKa do CF_3COOH em DMSO de 3,45 para 4,1 em DMF aumentou significativamente o sobrepotencial de 636 mV para 1045 mV para o complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** e de 736 mV para 1095 mV para o complexo **[NiL1]**. Estas observações indicam a influência do pKa da fonte de prótons na eficiência do processo catalítico. O pKa do CF_3COOH em MeCN é 12,65⁷⁷ (linha **2** na Tabela 4.5) que é um valor maior que para o CF_3COOH nas condições usadas neste trabalho para o estudo dos complexos macrocíclicos. Esta observação, por sua vez, mostra a influência da estrutura do complexo na eficiência do processo catalítico. No trabalho de Canaguier (linha **4** na Tabela 4.5) o pKa da fonte de prótons, Et_3NH^+ , em DMF é 9,2⁵³ e os sobrepotenciais são comparáveis aos obtidos neste trabalho. Portanto, a eficiência de um processo catalítico é dependente de um conjunto de fatores e não somente da estrutura do catalisador. A estrutura do catalisador irá determinar a densidade eletrônica sobre o sítio metálico que irá formar o hidreto, a presença de um átomo receptor de próton próximo ao sítio metálico e a hidricidade. Já as condições do processo catalítico como solvente e fonte de prótons, irá determinar a possibilidade ou não dos prótons interagirem com o catalisador.

A eficiência dos catalisadores pode ser comparada pela variação da intensidade do pico catalítico com a concentração da fonte de prótons através do gráfico de i_{pc} vs [ácido]^{75,82}. Assim, quanto maior a inclinação da reta, maior será a eficiência. Esta análise foi realizada com os dados dos ensaios catalíticos dos complexos **(1) [NiHL3]ClO₄**, **(2) [NiL1]**, **(3) [NiNiL3](ClO₄)₂**, **(4) [NiNiL1](ClO₄)₂** e **(5) [NiMgL1](ClO₄)₂**, e em DMSO e CF_3COOH como fonte de prótons e com a mesma quantidade de complexo (2,5 μmol). O gráfico com as retas é mostrado na Figura 4.11 e os pontos foram omitidos para melhorar a visualização. A Tabela 4.6 mostra a equação das retas, o valor de R e destaca os valores da taxa de variação da intensidade do pico catalítico como uma função da quantidade de ácido adicionada (inclinação da reta).

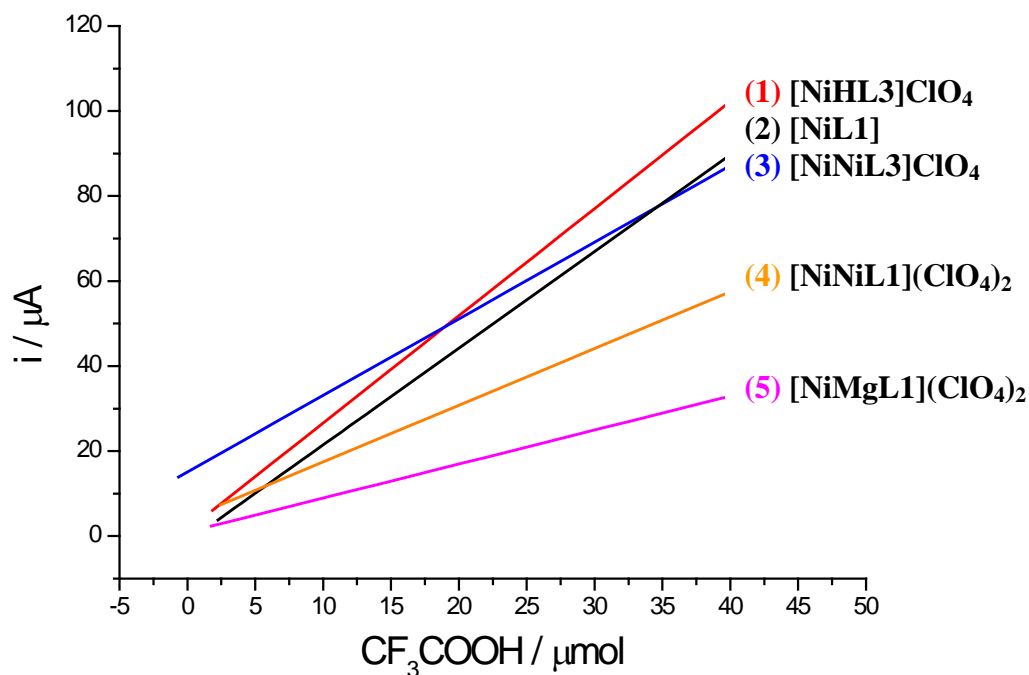


FIGURA 4.11: Gráfico de i_{pc} em função da quantidade de ácido adicionado em μmol a uma solução 1mM do complexo em DMSO.

TABELA 4.6. Taxa de variação da intensidade de corrente do pico catalítico com a quantidade de ácido adicionado para uma mesma quantidade de catalisador.

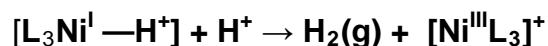
Complexo	Equação da reta (R)	Inclinação / $\mu\text{A}/\mu\text{mol}$ de CF_3COOH
1) $[\text{NiHL3}]\text{ClO}_4$	$y = 1,37364 + 2,52237x$ (R= 0,99738)	2,52
2) $[\text{NiL1}]$	$y = -1,3 + 2,27414x$ (R= 0,99843)	2,27
3) $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$	$y = 15,07303 + 1,80215x$ (R= 0,9979)	1,80
4) $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$	$y = 4,1 + 1,33431x$ (R= 0,99272)	1,33
5) $[\text{NiMgL1}](\text{ClO}_4)_2$	$y = 0,93869 + 0,80007x$ (R= 0,99261)	0,80

Observa-se na Figura 4.11 e na Tabela 4.6 que a taxa de variação é maior para os complexos **(1) [NiHL3]ClO₄** e **(2) [NiL1]** que têm, portanto, a melhor eficiência catalítica da série, apesar de não exibirem os menores valores de sobrepotencial.

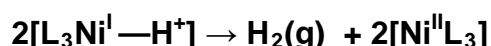
O mecanismo da catálise observada deve envolver o intermediário hidreto $[\text{Ni}^{3+}\text{—H}]^{2+}$ que é formado pela protonação da espécie Ni^+ gerada eletroquimicamente, uma vez que a onda catalítica é próxima do potencial do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ em torno de 1,80 V vs Fc^+/Fc .

As diferenças de eficiência observadas entre os complexos são atribuídas às diferentes estruturas dos ligantes e do caminho para evolução de hidrogênio que pode ser heterolítico e monometálico ou homolítico e bimetálico:

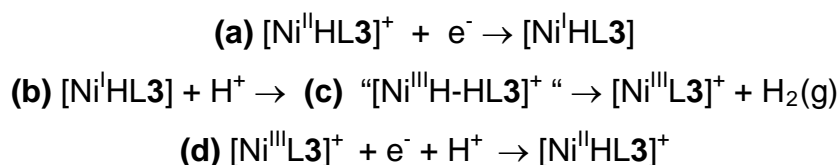
No processo heterolítico o H carrega os dois elétrons na ruptura da ligação M-H:



No processo homolítico o H fica um elétron e o metal com outro elétron na ruptura da ligação M-H :



O complexo **[NiHL3]ClO₄** contém um íon H^+ ligado a um nitrogênio imínico ou a um oxigênio fenólico. A sua proximidade com o centro metálico, que funciona como receptor de hidreto, pode gerar um efeito cooperativo coerente com um caminho catalítico heterolítico e com a eficiência observada. A Figura 4.12 mostra a proposta do ciclo catalítico, resumida nas seguintes etapas:



onde **(c)** representa um estado de transição em que ocorre a ruptura da ligação Ni-H e formação da ligação H-H.

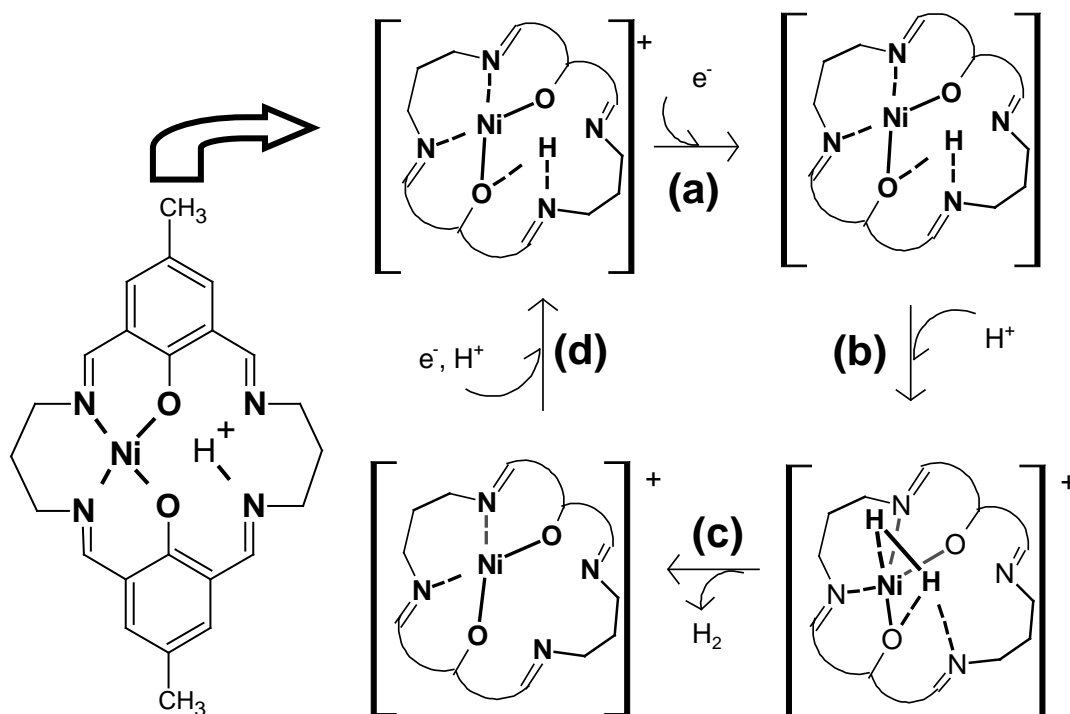
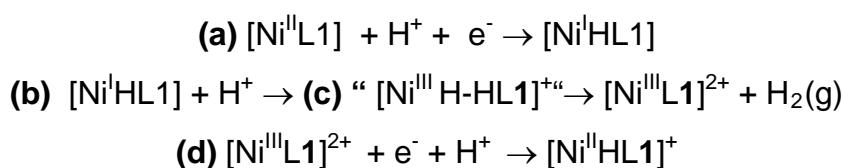


FIGURA 4.12: Estrutura do complexo $[\text{NiHL3}]^+$ e proposta do ciclo catalítico para evolução de H_2 .

A eficiência catalítica observada para o complexo $[\text{NiL1}]$ é atribuída ou à presença da base suspensa próxima ao sítio metálico, como mostrado na Figura 4.13, ou à cavidade com os nitrogênios imínicos e os oxigênios fenólicos como para o complexo $[\text{NiHL3}]^+$, Figura 4.12. Ambos os fragmentos no macrocíclico podem atuar como receptores de prótons e o caminho catalítico também será o heterolítico. O ciclo catalítico com cooperação da base suspensa é resumido nas seguintes etapas:



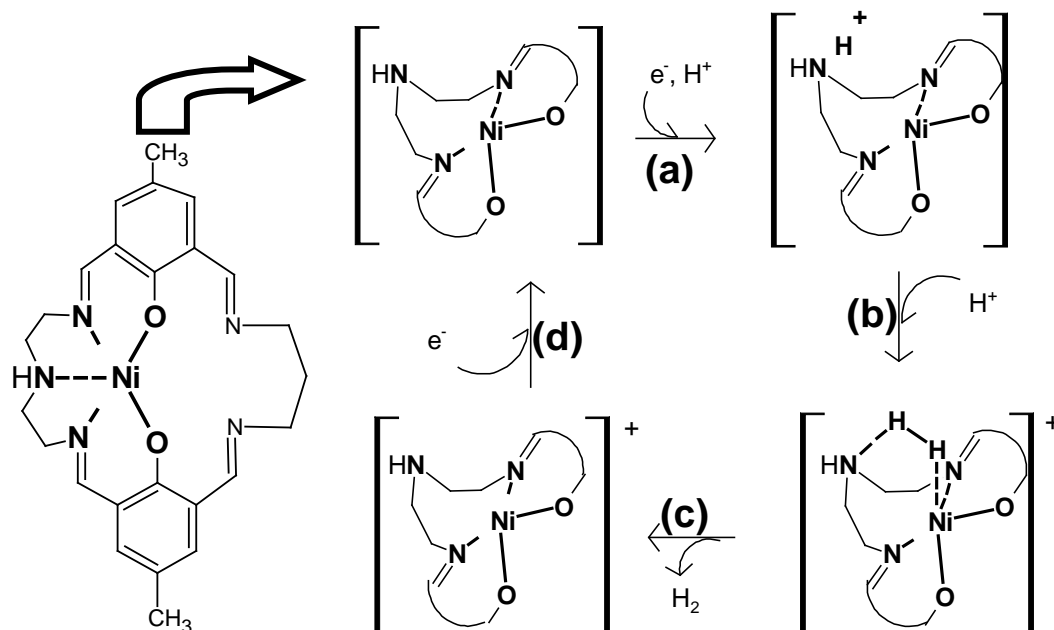


FIGURA 4.13: Estrutura do complexo **[NiL1]** e proposta do ciclo catalítico para evolução de H_2 .

Entretanto, o complexo **[NiNiL1](ClO₄)₂** que contém a base suspensa demonstrou uma menor eficiência (linha 4 na Tabela 4.6) comparada à eficiência dos complexos **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]** (linhas 1 e 2 na Tabela 4.6). Aparentemente, a maior basicidade da amina secundária comparada à dos grupos fenolato e imínico dificulta a formação e liberação da molécula de H_2 . Portanto, o ciclo catalítico mostrado na Figura 4.12 é o mais plausível para a atuação do complexo **[NiL1]**.

As propostas de ciclo catalítico apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13 estão fundamentadas no trabalho teórico de Rodriguez e Liu⁴⁰, que mostraram que os complexos com melhor desempenho como catalisadores devem ter interação moderada com as espécies do hidrogênio, combinando sítios receptores de prótons (átomos doadores de par de elétrons) e sítios receptores de hidretos (íons metálicos), trabalhando cooperativamente. DuBois e colaboradores⁷², mostraram que o posicionamento da base receptora de prótons próxima ao sítio metálico resultou num transporte mais rápido de próton e também na diminuição significativa da barreira de ativação para a quebra ou formação da ligação H-H.

Como esperado, a eficiência catalítica do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** (linha 3 na Tabela 4.6) é menor quando comparada à eficiência dos complexos **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]** (linhas 1 e 2 na Tabela 4.6), uma vez que não há disponibilidade de átomos doadores próximos ao sítio metálico para receber o próton. Então, o caminho

sugerido é o homolítico, contudo o próton também pode ser fornecido diretamente pelo substrato e neste caso o caminho será heterolítico. Ambas as possibilidades devem ser consideradas.

O caminho homolítico também foi sugerido por Jacques e colaboradores⁷⁶ para o complexo $[\text{Co}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pnBr}_2]$, **A** na Figura 4.14. Para o complexo $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$, **B** na mesma Figura, atua através do mecanismo heterolítico pela protonação da ponte O-H---H, gerando o intermediário mostrado no destaque da Figura 4.14.

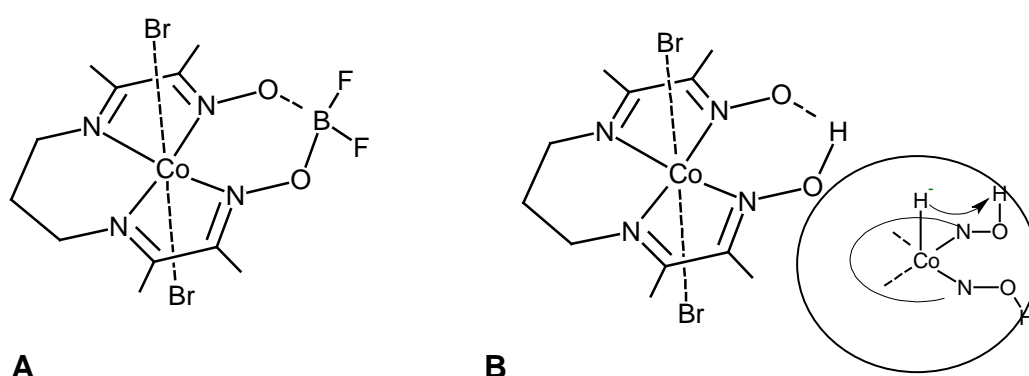


FIGURA 4.14: Estrutura dos complexos $[\text{Co}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pnBr}_2]$, **A**, e $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$, **B**. No destaque é mostrado o intermediário de **B**.

A integridade dos complexos após os ensaios catalíticos foi verificada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Os complexos foram caracterizados por bandas entre 300 nm e 450 nm referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo imina ($\text{C}=\text{N}-\text{R}$) e de transferência de carga, TCML e TCLM⁷¹. A ação de um meio ácido pode levar à degradação do complexo pela abertura do anel liberando o precursor aldeído e as aminas, Figura 4.15.

O complexo $[\text{Ni}(\text{L}3)](\text{ClO}_4)_2$ se mostrou mais resistente e a degradação foi observada apenas após um tempo prolongado (tipicamente, 4 dias) em meio ácido, quando se observa o aparecimento da banda em 350 nm referente à transição do precursor aldeído, como ilustra a Figura 4.16. Na Figura também se observa que o perfil do espectro não mudou com adições sucessivas até a proporção molar de 1:100 de ácido e após 1h:40min de eletrólise com proporção molar de 1:50 de ácido, Figura 4.16. Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos demais

complexos que apresentaram atividade catalítica indicaram degradação a partir da proporção molar de 1:30 de ácido.

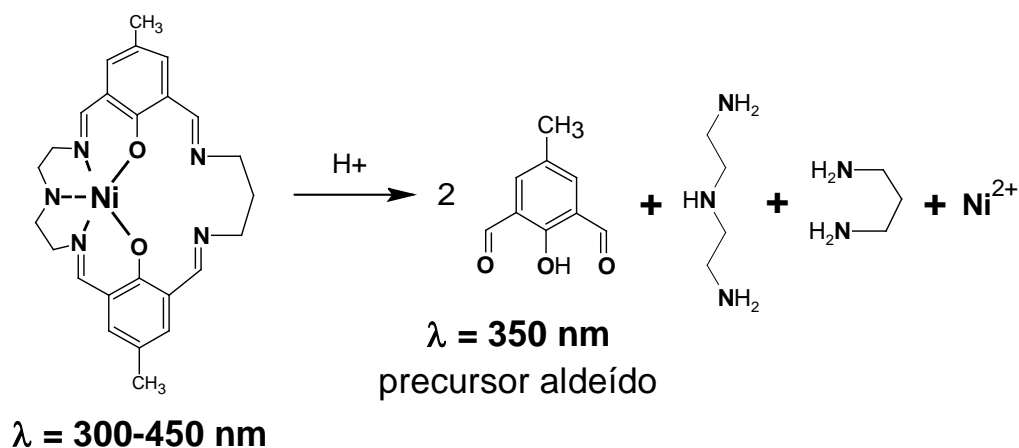


FIGURA 4.15: Representação das estruturas das espécies macrocíclicas e dos possíveis produtos da degradação pela ação de meio ácido. Em destaque os comprimentos de onda, λ , característicos das espécies.

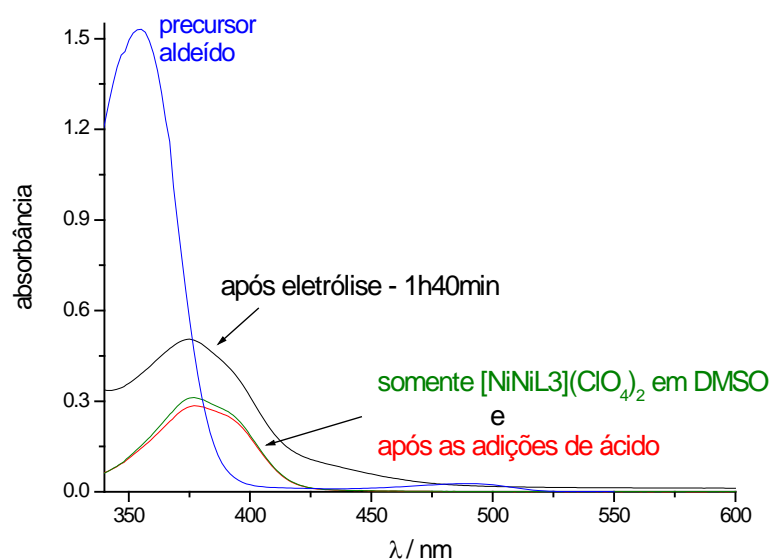


FIGURA 4.16: Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO sem adição de ácido (verde), após as adições de ácido (vermelho), após eletrólise durante 1h40min com proporção molar de 1:50 de ácido e espectro do precursor aldeído (azul).

Com o complexo $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$, que se mostrou o mais resistente às condições ácidas dos ensaios, foram realizados experimentos para verificar o efeito a concentração do catalisador e do ácido sobre a intensidade da onda catalítica. Mantendo-se constante a concentração do ácido, observou-se uma dependência linear da corrente do pico catalítico com a concentração de catalisador, Figura 4.17. Esse comportamento indica uma dependência de 1ª ordem com relação ao catalisador⁷².

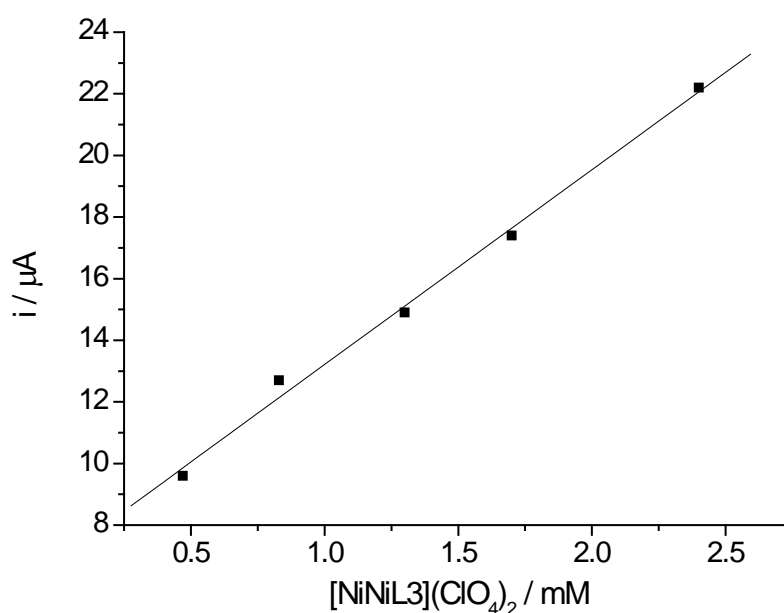


FIGURA 4.17: Gráfico da corrente do pico catalítico *versus* a concentração do complexo $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$ na presença de uma quantidade fixa do ácido CF_3COOH . Condições: Solução de $\text{DMSO}/\text{TBAPF}_6$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO_3 $0,01 \text{ molL}^{-1}$ em MeCN , eletrodo auxiliar Pt , $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

De maneira geral, a intensidade da onda catalítica exibe um comportamento de saturação com o aumento da concentração do ácido⁷². Este comportamento não foi observado para o complexo $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$. O pico catalítico se deslocou para potenciais mais negativos, fora da faixa de trabalho utilizada. A saturação deve acontecer, então, em um potencial menor que $-2,1 \text{ V}$.

Segundo Frazee e Barton^{83,84} podemos calcular uma constante de velocidade observada, k , da reação catalisada usando a equação (3) abaixo:

$$\frac{i_c}{i_p} = \frac{n}{0,4463} \sqrt{\frac{RTk}{Fv}} \quad (3)$$

onde i_c = corrente do pico catalítico, i_p = corrente de redução sem o ácido, n = nº de elétrons transferidos, R = constante dos gases, T = temperatura, F = constante de Faraday e v = velocidade de varredura.

A equação (3) rearranjada para os dados na região do gráfico antes da saturação e para elevadas concentrações do ácido⁷² conduz à equação (4):

$$\frac{i_c}{i_p} = \frac{n}{0,4463} \sqrt{\frac{RT}{F}} \sqrt{\frac{k[H^+]^2}{v}} = 0,72 \sqrt{\frac{k[H^+]^2}{v}} \quad (4)$$

A equação (4) permite, a partir do gráfico i_c/i_p vs $[H^+]$, se obter os coeficientes lineares, $0,72\sqrt{k/v}$ para cada velocidade de varredura. O gráfico destes coeficientes *versus* $1/v^{1/2}$, gera o coeficiente angular $0,72k^{1/2}$, permitindo obter a constante k . Porém, esta constante deve ser composta pelas constantes de equilíbrio e de velocidade, não fornecendo informação sobre a etapa catalítica fundamental⁷². Mesmo assim, este tratamento foi aplicado para o complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂**.

Nos voltamogramas do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** foi observado aumento linear na região do gráfico com valores baixos de $[H^+]$, que indica dependência da velocidade de evolução de hidrogênio sobre a protonação do hidreto-complexo, isto é, a velocidade é de segunda ordem em relação à concentração do ácido⁷². A dependência da corrente catalítica com a concentração de ácido foi verificada para várias velocidades de varredura e é mostrada na Figura 4.18.

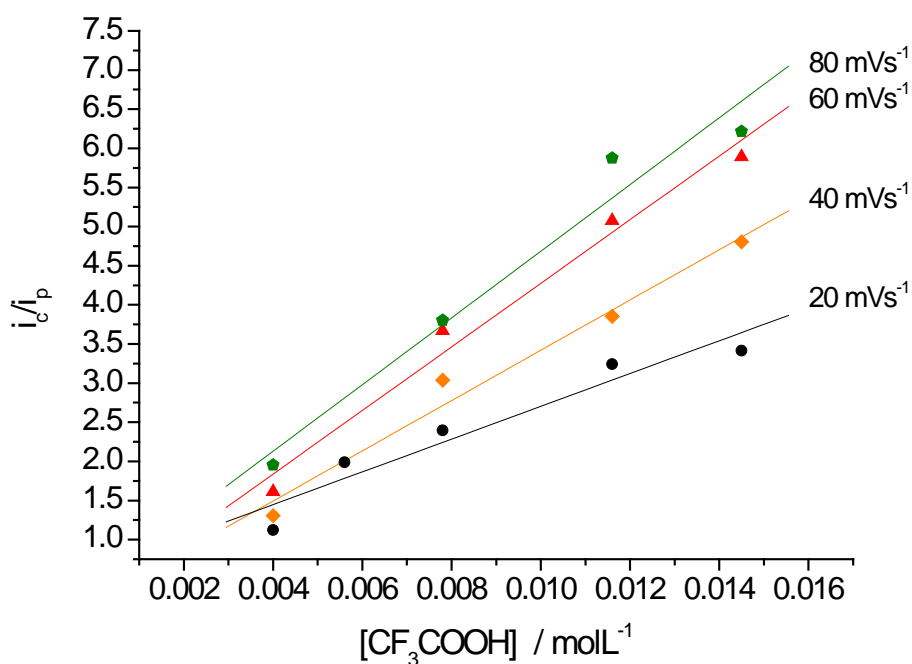


FIGURA 4.18: Gráfico da corrente de i_c/i_p vs $[H^+]$ na presença de uma quantidade fixa do complexo $[NiNiL3](ClO_4)_2$ a várias velocidades de varredura. Condições: Solução de DMSO/TBAPF₆ 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO₃ 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt.

A equação (4) permite, a partir do gráfico i_c/i_p vs $[H^+]$, Figura 18, se obter os coeficientes lineares, $0,72\sqrt{k/v}$ para cada velocidade de varredura. O gráfico destes coeficientes *versus* $1/v^{1/2}$, gera o coeficiente angular $0,72k^{1/2}$, permitindo obter a constante observada k_{obs} , Figura 4.19.

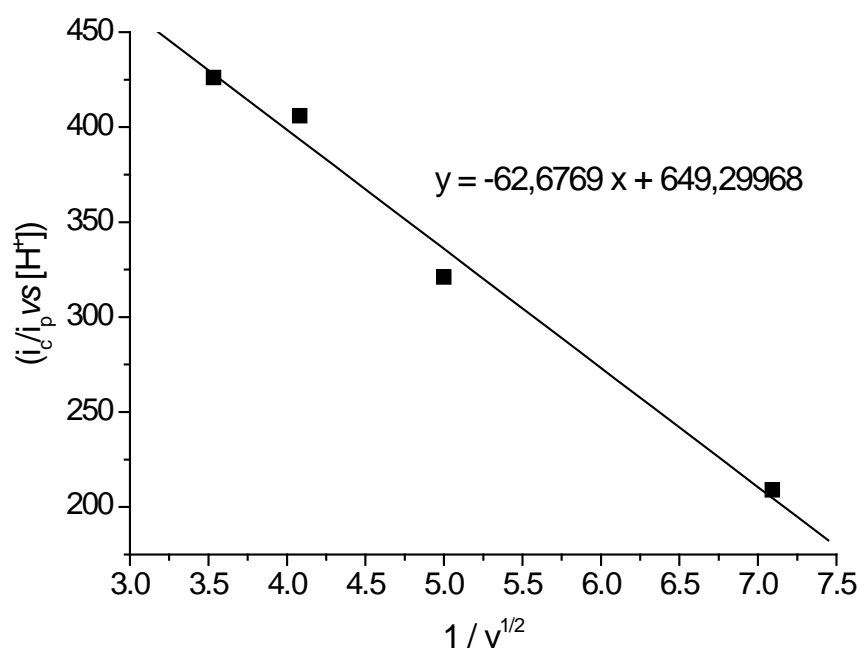


FIGURA 4.19: Gráfico da inclinação (i_c/i_p vs $[H^+]$) vs $1/v^{1/2}$ com os dados de voltametria cíclica do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂**.

A constante observada para o complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** foi:

$$-62,6769 = 0,72 k^{1/2}$$

$$k = 7,6 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Este valor é da mesma ordem de grandeza do valor registrado na literatura para o complexo **[Ni(P^{Ph}₂P^{Ph}₂)₂](BF₄)₂**, Figura 4.20. Porém, a constante k não fornece informações da etapa fundamental do mecanismo permitindo qualquer outro tipo de comparação entre o complexo da literatura e o **[NiNiL3](ClO₄)₂**.

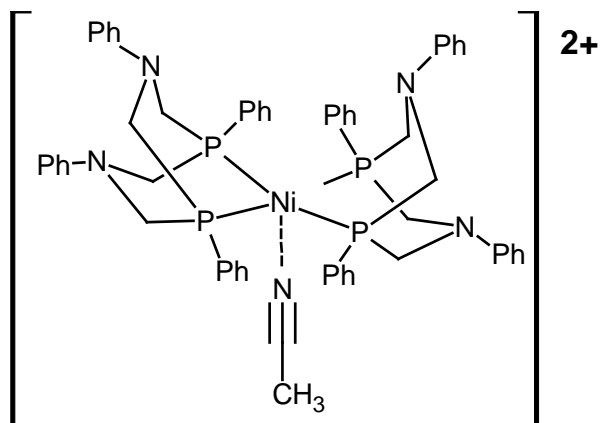


FIGURA 4.20: Estrutura do complexo mononuclear de níquel com base suspensa⁷².

É interessante notar que a inclinação do gráfico i_c/i_p vs $[H^+]$ aumenta com a velocidade de varredura no ensaio com o complexo $[NiNiL3](ClO_4)_2$. Este comportamento é invertido comparado ao do complexo $[Ni(P^{Ph_2}P^{Ph_2})_2](BF_4)_2$ (a inclinação da reta aumenta com a diminuição da velocidade de varredura).

A proposta para este comportamento é a adsorção do catalisador no eletrodo como descrito por Wopschall e Shain⁸⁵. A justificativa é a tendência na diminuição da função $I_{pc} / v^{1/2}$ com o aumento da velocidade de varredura e a presença de uma pré-onda em torno de $-1,5$ V vs Fc^+/Fc (a onda catalítica é em torno de $-1,6$ V vs Fc^+/Fc). A Figura 4.21 mostra esta tendência com os dados dos voltamogramas obtidos a velocidades de 20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1} e proporção molar de 1:7 de ácido. Este comportamento é típico de processos em que ocorre adsorção.

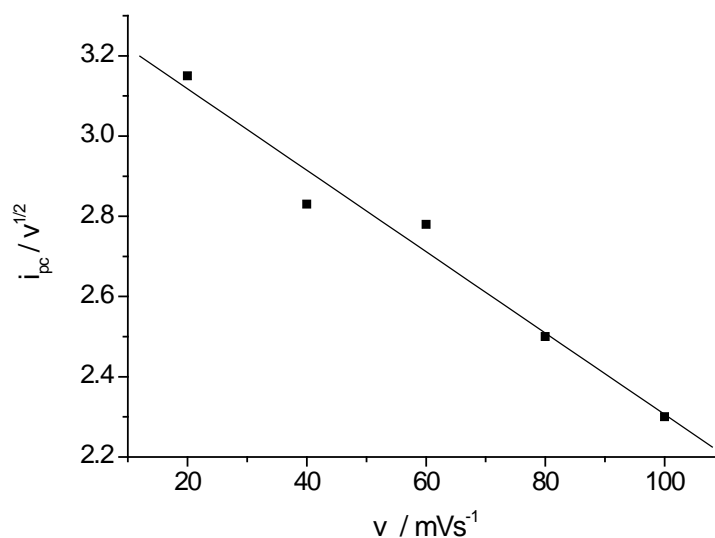


FIGURA 4.21: A razão $I_{pc} / v^{1/2}$ como uma função da velocidade de varredura.

Para os demais complexos preparados, os espectros eletrônicos na região do UV-Vis indicaram degradação antes de atingir a saturação. Mesmo assim, foi realizado o experimento com o complexo **[NiNiL1](ClO₄)₂**, que mostrou modificação no espectro de UV-Vis a partir da proporção molar 1:40, voltamograma em azul na Figura 4.22. O aumento da corrente de pico com adições de ácido na proporção molar acima de 1:40 mostra que ainda há atividade catalítica, justificada pela degradação parcial do complexo.

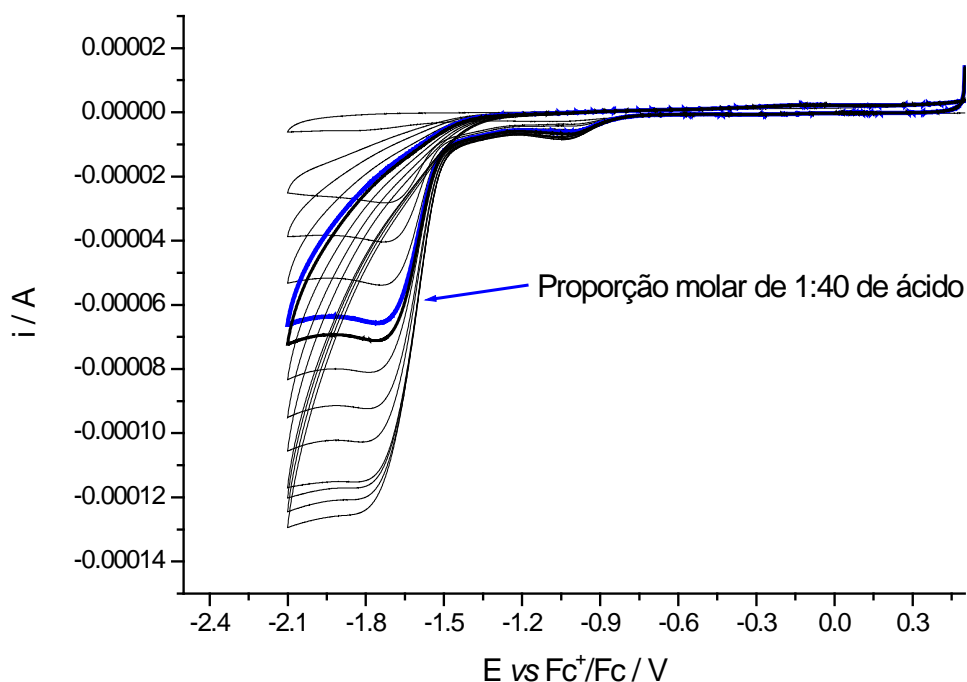


FIGURA 4.22: Voltamogramas do complexo $[\text{NiNiL1}](\text{ClO}_4)_2$ obtidos após adições sucessivas de CF_3COOH . Em azul o voltamograma na proporção de 1:40 de ácido. Condições: Solução de $\text{DMSO}/\text{TBAPF}_6$ 0,1 M, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgNO_3 0,01M em MeCN, eletrodo auxiliar Pt, $v = 100\text{mVs}^{-1}$.

4.2.1 Considerações Parciais

Os complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de níquel(II) apresentaram atividade catalítica para evolução de H_2 com ácidos de pKa relativamente baixos como fonte de prótons, como é o caso do ácido trifluoroacético. Os sobrepotenciais calculados estão dentro da faixa de sobrepotencial relatados em outros trabalhos na literatura, embora os valores sejam ainda elevados para uma aplicação prática. O menor valor de sobrepotencial (636 mV) foi observado para o complexo $[\text{NiNiL3}](\text{ClO}_4)_2$, enquanto que o composto $[\text{Ni}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pn}]$ relatado na literatura⁷⁷ exibiu um dos melhores resultados para um sistema macrocíclico, com um sobrepotencial de apenas 110 mV .

Por outro lado, quando se considera a intensidade da corrente catalítica em função da concentração do substrato, a melhor eficiência, dentre os complexos macrocíclicos preparados, foi observada para os complexos mononucleares **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]**. Como o ligante L3 não possui base suspensa, esta observação mostra que a base suspensa não é absolutamente essencial nestes processos e que o intermediário no mecanismo deve envolver a formação do hidreto metálico e a protonação na cavidade livre do macrocíclico como ilustrado na Figura 4.23:

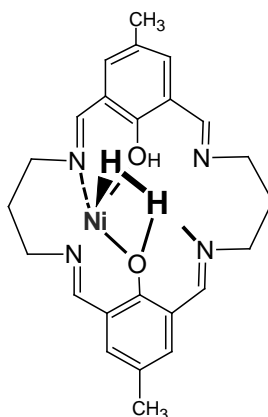


FIGURA 4.23: Proposta de estrutura para o intermediário no ciclo catalítico com o complexo **[NiHL3]ClO₄**.

Esta conclusão está de acordo com o comportamento do complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂**. Como destacamos acima, ele apresentou uma eficiência menor que os complexos **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]**, mas se mostrou mais resistente ao substrato ácido e com menor sobrepotencial, 636 mV. Os resultados obtidos também apontam à possibilidade de adsorção no eletrodo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÃO MACROCÍCLICOS

4.3.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar dos complexos são coerentes com as formulações propostas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7. Resultados de análise elementar dos complexos não-macrocíclicos de níquel (II).

Formulação proposta	%C (calculado)	%H (calculado)	%N (calculado)
1 [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	19,09 (18,81)	4,60 (4,96)	14,12 (14,63)
2 [{Ni(N,N'-dmen) ₂ (μ-CH ₃ CO ₂) ₂](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	26,31 (26,25)	6,44 (6,34)	12,19 (12,25)
3 [Ni(N,N'-deen) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	33,41 (33,93)	7,68 (7,07)	11,15 (11,31)
4 [Ni(N,N'-dmen) ₂ (acac)]PF ₆	33,06 (32,45)	6,61 (6,86)	11,81 (11,65)
5 [Ni(N,N'-deen) ₂ (acac)]PF ₆	38,72 (38,15)	7,22 (7,35)	10,58 (10,47)
6 [Ni(en) ₃](PF ₆) ₂	14,64 (13,62)	4,75 (4,54)	16,02 (15,89)
7 [Ni(edda)(en)].2H ₂ O	29,67 (29,18)	6,38 (6,68)	17,07 (17,02)
8 [Ni(en) ₂](ClO ₄) ₂	12,65 (12,70)	4,51 (4,23)	16,05 (14,82)
9 [Ni(dien) ₂](PF ₆) ₂	17,30 (17,31)	4,68 (4,72)	14,31 (15,14)

4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais da série dos complexos não macrocíclicos foram caracterizados pelas bandas de vibração dos principais grupos presentes nos ligantes: $\nu(\text{NH})$; $\delta(\text{NH})$; $\rho(\text{NH})$, $\nu(\text{CH})$, $\nu_{\text{s/as}}(\text{CO})$. Os espectros dos complexos com o contra-íon PF_6^- apresentaram as bandas características na região de 840 cm^{-1} e de 560 cm^{-1} . O espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ apresentou as bandas características do contra-íon ClO_4^- na região de 1100 cm^{-1} e 625 cm^{-1} ⁸⁶.

Os espectros dos complexos com o ligante acetato apresentaram as duas bandas correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo $-\text{COO}^-$ do acetato. A diferença $\nu_{\text{as}}(\text{CO})-\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, Δ , caracteriza a forma de coordenação do acetato como monodentado ($\Delta > 250\text{ cm}^{-1}$), bidentado ($\Delta < 60\text{ cm}^{-1}$) ou ponte ($\Delta \approx 144\text{ cm}^{-1}$). A Tabela 4.8 mostra as bandas e Δ . Os valores de Δ para os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ e $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, 48 e 36 cm^{-1} , respectivamente, indicam que o acetato está coordenado de forma bidentada. O valor de $\Delta = 155\text{ cm}^{-1}$ para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$ (Figura 4.24) e de 269 cm^{-1} para o complexo $[\text{Ni}(\text{edda})(\text{en})]$ indicam que o acetato deve estar coordenado em ponte e de forma monodentada, respectivamente.

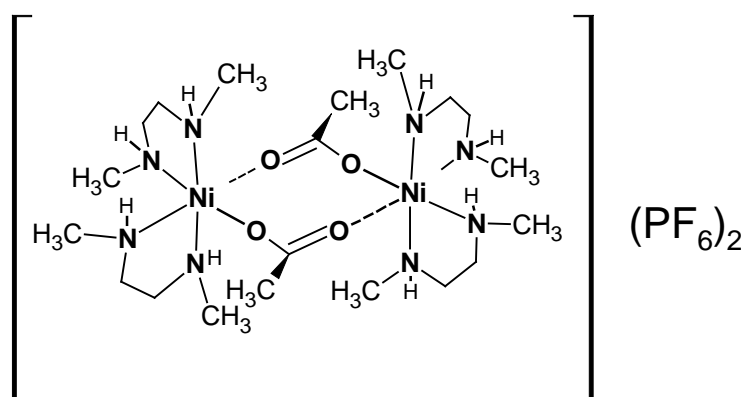


FIGURA 4.24: Proposta de estrutura para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$ obtidos nas sínteses a partir de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ e de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

TABELA 4.8. Atribuições das bandas referentes ao grupo carboxilato.

Complexo	Atribuição / cm^{-1}		
	ν_{as} (CO)	ν_{s} (CO)	Δ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{a}}$)
1 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	1597	1449	48
2 $[\{\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$	1598	1413	155
3 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	1556	1418	36
7 $[\text{Ni}(\text{edda})(\text{en})]$	1653	1384	269

Os complexos apresentaram o conjunto de bandas na região de 3300 cm^{-1} referentes ao modo de vibração $\nu(\text{NH})$. Entre 1600 e 1400 cm^{-1} foram observadas duas bandas referentes ao modo $\delta(\text{NH})$ assimétrico e simétrico. O modo de vibração $\rho(\text{NH})$ foi observado nos espectros dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, $[\{\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$, nos demais complexos há sobreposição de bandas. Observou-se no espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$ um desdobramento do modo $\nu(\text{C-N})$ devido à presença de amina primária e amina secundária. A Tabela 4.9 apresenta a proposta de atribuição destas bandas.

Todos os complexos apresentaram um conjunto de bandas na região de $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ referentes à $\nu(\text{CH})$. Os complexos $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ apresentaram bandas atribuídas a $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$ em $1602\text{-}1535 \text{ cm}^{-1}$ e $1603\text{-}1522 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estas bandas caracterizam o ligante acac coordenado de forma bidentada⁸⁶.

TABELA 4.9. Proposta de atribuição das bandas referentes ao grupo amino nos espectros vibracionais dos complexos não macrocíclicos de níquel (II).

Complexo	Atribuição / cm^{-1}		
	$\nu(\text{C-N})$	$\delta_{as}/\delta_s(\text{NH})$	$\rho(\text{NH})$
1 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	1038	1535/enc.	674
2 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	1041	enc./1460	661
3 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	1064	enc./1417	660
4 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$	1034	1525/1403	enc.
5 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$	1063	1521/1406	enc.
6 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$	1028	1580/1458	648
7 $[\text{Ni}(\text{edda})(\text{en})]$	1039	1583/1456	enc.
8 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	1027	1583/1458	680
9 $[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$	1090 e 1020	1592/1481	enc.

enc. – banda encoberta

4.3.3 Análise de Difração de Raios-X em Monocristal

Os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ e $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ tiveram as suas estruturas determinadas por difração de raios-X de monocristal.

O complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ cristaliza no sistema tetragonal com grupo espacial $P4_12_12$ ($N^\circ 92$)⁸⁷. A representação ORTEP da estrutura cristalina do composto é mostrada na Figura 4.25. O íon níquel(II) exibe geometria octaédrica coordenado a quatro átomos de **N** de duas etilenodiaminas e a dois átomos de **O** de um ligante acetato na estrutura molecular. A carga positiva do monocatión assim formado é balanceada pelo ânion hexafluorofosfato. A Tabela 4.10 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação.

O íon níquel(II) de natureza duro/macio intermediária, está ligado ao nitrogênio a uma distância média de 2,092(3) Å enquanto a distância Ni-O é de 2,155(2) Å. A geometria octaédrica apresenta uma distorção observada pelos ângulos N-Ni-N e N-Ni-O que abrangem uma faixa ampla entre 61,17(9° a

99,71(14)° para os átomos doadores em configuração *cis*. Considerando os átomos em configuração *trans*, os ângulos observados, N3-Ni-O11 158,49(12)°, N2-Ni-O12 161,03(12)° e N1-Ni-N4 177,20(14)°, indicam distorção rômbrica.

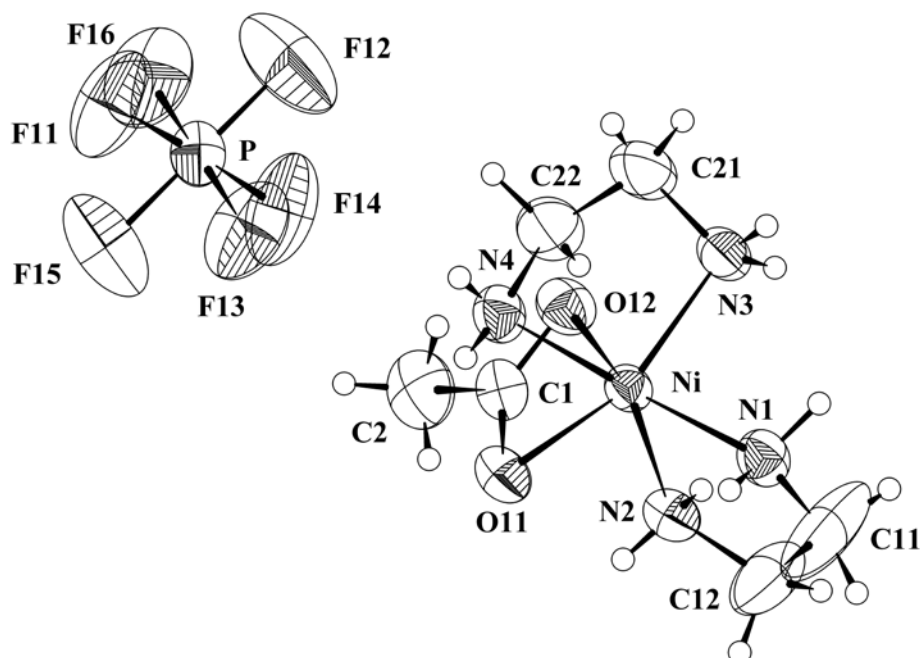


FIGURA 4.25: Representação ORTEP do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$.

TABELA 4.10. Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆.**

Principais distâncias de ligação / Å				Principais Ângulos de ligação / °			
C1-O12	1,255(4)	C22-N4	1,466(5)	N3-Ni-N4	82,81(13)	N1-Ni-N4	177,20(14)
C1-O11	1,268(4)	N1-Ni	2,089(3)	N3-Ni-N2	99,71(14)	N1-Ni-N2	82,80(13)
C1-C2	1,510(5)	N2-Ni	2,098(3)	N4-Ni-N2	96,70(14)	N3-Ni-O12	98,50(13)
C11-C12	1,376(8)	N3-Ni	2,088(3)	N1-Ni-O12	90,51(12)	N4-Ni-O12	90,80(13)
C11-N1	1,432(7)	N4-Ni	2,091(3)	N2-Ni-O12	161,03(12)	N3-Ni-O11	158,49(12)
C12-N2	1,448(6)	O11-Ni	2,155(2)	N1-Ni-O11	92,72(12)	N4-Ni-O11	90,08(12)
C21-C22	1,470(6)	O12-Ni	2,155(3)	N2-Ni-O11	101,27(12)	O12-Ni-O11	61,17(9)
C21-N3	1,477(5)	N3-Ni-N1	94,56(13)				

A estrutura cristalina mostra que a interação entre os pares iônicos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^+$ e $[\text{PF}_6]^-$ é realizada por ligações de hidrogênio clássicas N–H...O e C–H...F gerando uma estrutura tridimensional. A Tabela 4.11 lista os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio intermoleculares. As ligações de hidrogênio intermoleculares no cristal relacionadas ao cátion complexo, $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^+$, e ao ânion, $[\text{PF}_6]^-$, são mostradas na Figura 4.26.

TABELA 4.11: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio para o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$.

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H / Å	H... <i>A</i> / Å	<i>D</i> ... <i>A</i> / Å	∠ <i>D</i> –H... <i>A</i> / °
N1–H11...F15a	0,96(5)	2,30(5)	3,201(5)	155(4)
N1–H12...O11b	0,93(5)	2,07(5)	2,972(4)	165(4)
N2–H21...O12c	0,79(6)	2,46(6)	3,163(4)	149(5)
N2–H22... F16d	0,75(4)	2,52(4)	3,250(5)	166(4)
N3–H31... O11b	0,86(6)	2,41(6)	3,187(4)	150(5)
N3–H31... F15e	0,86(6)	2,53(6)	3,119(5)	126(5)
N3–H32... F12d	0,88(5)	2,40(5)	3,259(7)	165(4)
N4–H41...F14	0,81(5)	2,49(5)	3,248(5)	157(5)
N4–H42... F13f	0,81(5)	2,41(5)	3,136(5)	150(5)

D = átomo doador; A = átomo receptor

A diferença observada nos ângulos O11–Ni–N2 101.27(12)°, O11–Ni–N4 90.08(12)°, O12–Ni–N4 90.80(13) e O12–Ni–N3 98.50(13)° pode ser atribuída à associação promovida pela ligação de hidrogênio N–H...O.

O comprimento de ligação C11–C12 de 1,376(8) Å na etilenodiamina e os ângulos de ligação de 117.4(4)° e 117.1(5)° dos fragmentos C11–C12–N2 e N1–C11–C12, respectivamente, sugerem um caráter de dupla ligação e hibridização sp^2 para os carbonos C11 e C12. Comparar, por exemplo, com o comprimento da ligação C1–C2 de 1,510(5) Å no acetato e com o comprimento da ligação C21–C22 de 1,470(6) Å na outra etilenodiamina, bem como com o ângulo de 110,5(3)° do fragmento C22–C21–N2, característico de hibridização sp^3 .

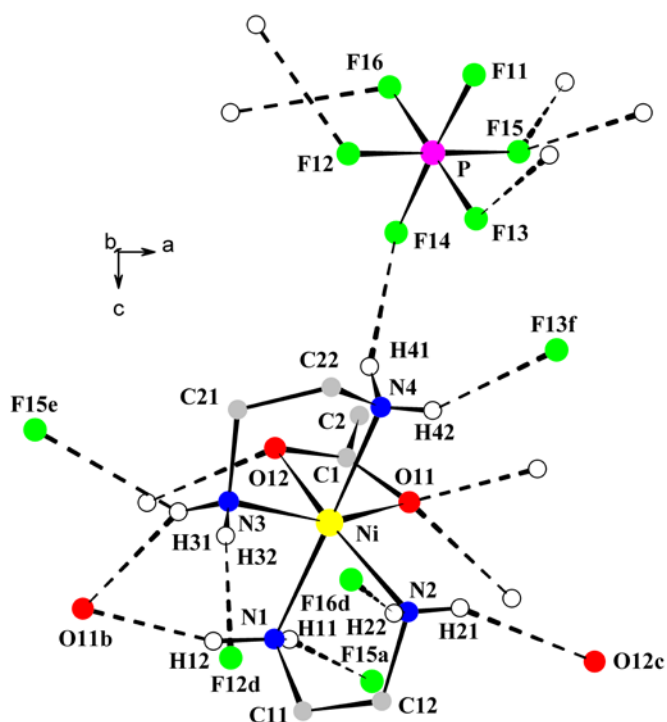


FIGURA 4.26: Visão do arranjo 3-D do $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ na direção $[010]$ levemente inclinada. O arranjo tridimensional inclui os vetores base cristalográfico $[100]$, $[010]$ e $[001]$ via ligação de hidrogênio clássica (indicada pelas linhas pontilhadas) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$. Os átomos de hidrogênio que não fazem ligação de hidrogênio foram omitidos para clareza da figura.

O complexo $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ cristaliza no sistema ortorrômbico com grupo espacial $Ibca$. A Figura 4.27 mostra a estrutura do cátion complexo no padrão de bolas porque os elipsóides termais se sobrepõem deixando a projeção do cátion sem clareza. O íon níquel(II) exibe geometria octaédrica coordenado a quatro átomos de **N** de duas etilenodiaminas e a dois átomos de **O** de um ligante acetilacetato na estrutura molecular. A carga positiva do monocátion assim formado é balanceada pelo ânion hexafluorofosfato. A Tabela 4.12 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação.

TABELA 4.12. Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo **[Ni(*N,N'*-deen)₂(acac)]PF₆.**

Principais distâncias de ligação / Å			
C11-C12	1,523(8)	Ni-O11'	2,036(3)
C13-C14	1,429(11)	Ni-N11'	2,154(3)
C15-C16	1,512(7)	Ni-N12'	2,163(4)
C21-C22'	1,390(5)	C12-N11	1,439(8)
C21-C22	1,390(5)	C13-N11	1,466(8)
N11-Ni	2,154(3)	C14-N12	1,439(8)
N12-Ni	2,163(4)	C15-N12	1,376(6)
Principais ângulos de ligação / °			
N12-Ni-N12'	174,66(18)	O11-Ni-N12	92,73(13)
N11'-Ni-N12'	82,90(15)	N11-Ni-N11'	91,6(2)
N11-Ni-N12'	93,36(17)	O11'-Ni-N11'	175,59(13)
O11'-Ni-N12'	92,73(13)	O11-Ni-N11'	89,26(13)
O11-Ni-N12'	91,04(15)	O11'-Ni-N11	89,26(13)
N11'-Ni-N12	93,36(17)	O11-Ni-N11	175,59(13)
N11-Ni-N12	82,90(15)	O11-Ni-O11'	90,27(14)
O11'-Ni-N12	91,04(15)		

Neste complexo o comprimento de ligação Ni-N (*N,N'*-deen) é relativamente maior que o comprimento da ligação Ni-O (acac), 2,154/2,163 Å e 2,036 Å, respectivamente. Esta relação nos comprimentos de ligação do complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** é invertida, isto é, as ligações Ni-N (en) são menores que Ni-O (acetato). Esta inversão é justificada pela presença do substituinte etila no átomo doador **N** e na estrutura de ressonância do ligante acac que o torna menos duro, quando comparado ao acetato.

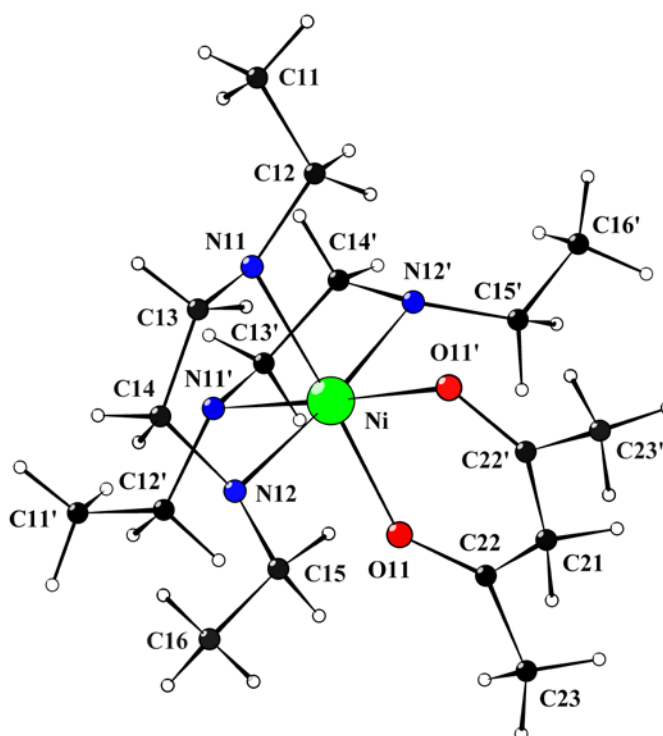


FIGURA 4.27: Representação da estrutura do cátion $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]^+$ no padrão de bolas.

4.3.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros foram obtidos em solução aquosa. A energia e a intensidade das bandas dos complexos não macrocíclicos sugerem que é o níquel(II), d^8 , de spin alto num ambiente com geometria octaédrica ou pseudo-octaédrica, porque os espectros apresentaram as duas transições eletrônicas características permitidas por spin de ${}^3A_{2g}$ para ${}^3T_{1g}(\text{P})$, ${}^3T_{1g}(\text{F})$ e o início da banda referente à transição ${}^3A_{2g}$ para ${}^3T_{2g}(\text{F})$ (ver a Figura 4.28). A Tabela 4.13 lista as atribuições feitas às bandas observadas nos espectros eletrônicos. As atribuições estão fundamentadas no trabalho de Higginson e colaboradores⁸⁸, que estudaram duas formas de complexos de Ni^{2+} obtidas com os ligantes 1,2-difeniletilenodiamina e dicloroacetato. Na Figura 4.28 também se observa um ombro na região entre 780-800 nm. Essa banda é atribuída a uma transição proibida por spin, ${}^3A_{2g}$ para 1E_g ⁸⁹.

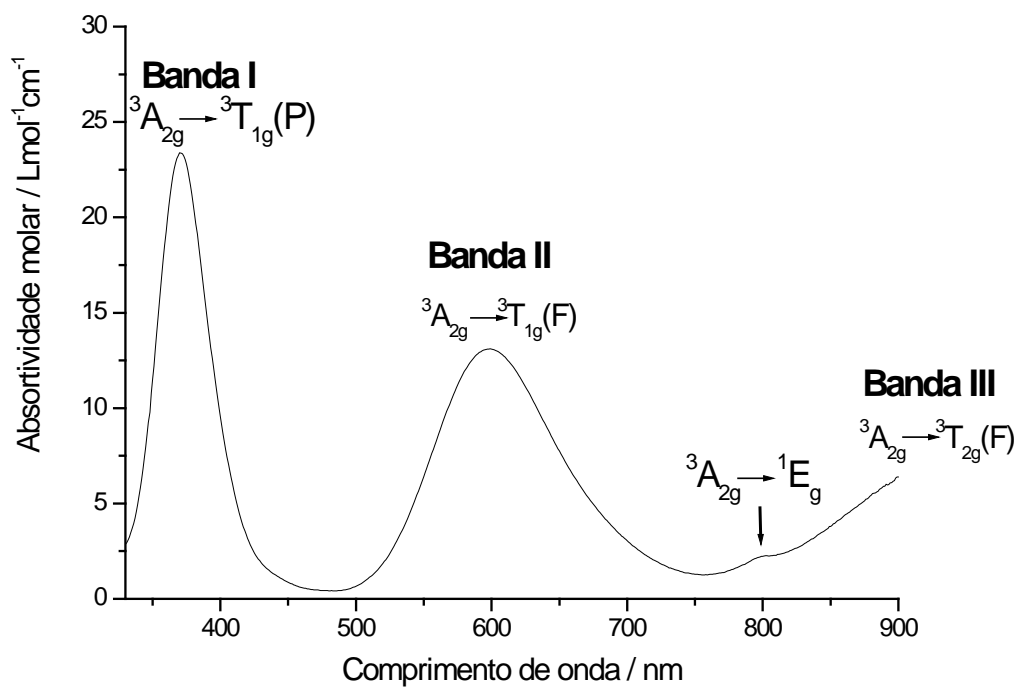


FIGURA 4.28: Espectros eletrônico na região do UV-Vis obtido em meio aquoso do complexo $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$. Em destaque a transição proibida por spin do estado fundamental para o estado excitado ${}^1\text{E}_g$.

TABELA 4.13. Comprimento de onda máximo e atribuição das bandas observadas nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos complexos em solução aquosa.

Atribuição Complexo	Comprimento de onda máximo / nm (ϵ / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)			
	π - π^* acac	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P) Banda I	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F) Banda II	³ A _{2g} → ¹ E _g (D) ombro
1 [Ni(en) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆ *	-	356 (5)	576 (3)	770
2 [Ni(N,N'-dmen) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	-	365 (20)	586 (10)	795
3 [Ni(N,N'-deen) ₂ (CH ₃ CO ₂)]PF ₆	-	370 (23)	598 (12)	800
4 [Ni(N,N'-dmen) ₂ (acac)]PF ₆	302 (16600)	350 (ombro)	570 (10)	795
5 [Ni(N,N'-deen) ₂ (acac)]PF ₆	296 (12000)	350 (ombro)	584 (12)	795
6 [Ni(en) ₃](PF ₆) ₂	-	343 (9)	548 (7)	780
7 [Ni(edda)(en)]	-	342 (8)	555 (3)	-
8 [Ni(dien) ₂](PF ₆) ₂	-	342 (15)	536 (8)	790

* Dados do complexo obtido na síntese a partir de [Ni(CH₃CO₂)₂].

A Banda II foi escolhida para observação dos efeitos dos substituintes das aminas nos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ (1), $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ (2) e $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ (3) com o ligante acetato e nos complexos $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ (4) e $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ (5) com o ligante acac, porque ela está bem definida nos espectros de todos os complexos. Observou-se que a banda II desloca para maior λ_{max} na ordem em $\text{N,N}'\text{-dmen} < \text{N,N}'\text{-deen}$ (complexos 1 vs 2 vs 3 e complexos 4 vs 5, na Tabela 4.13), independente do ligante oxigenado. A ordem do deslocamento observado no λ_{max} segue a ordem do efeito indutivo do substituinte no átomo doador **N**, $\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3$.

A comparação das bases oxigenadas mostrou que o deslocamento do λ_{max} aumenta na ordem $\text{acac} < \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ (complexos 2 vs 4 e 3 vs 5), indicando que o acac tem maior força de campo ligante.

4.3.5 Voltametria Cíclica

Os complexos foram caracterizados pelos seus potenciais de oxirredução obtidos pela técnica de voltametria cíclica com eletrodo estacionário. Para ilustrar, as Figuras 4.29 e 4.30 mostram os voltamogramas obtidos com os complexos $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ em MeCN e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ em água.

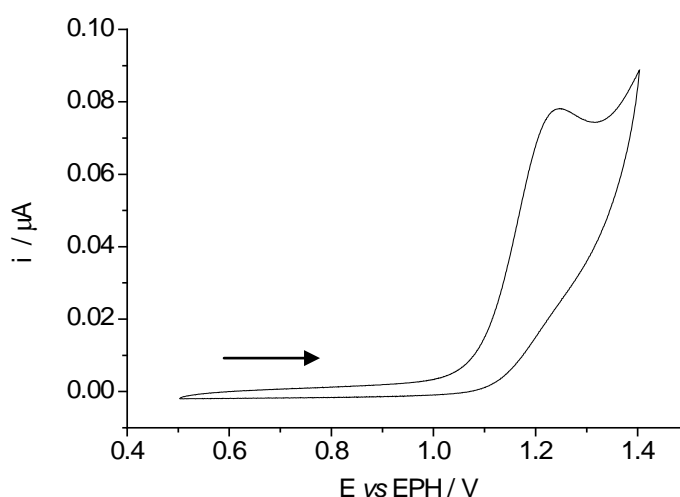


FIGURA 4.29: Voltamograma cíclico do $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ realizado em solução de MeCN.

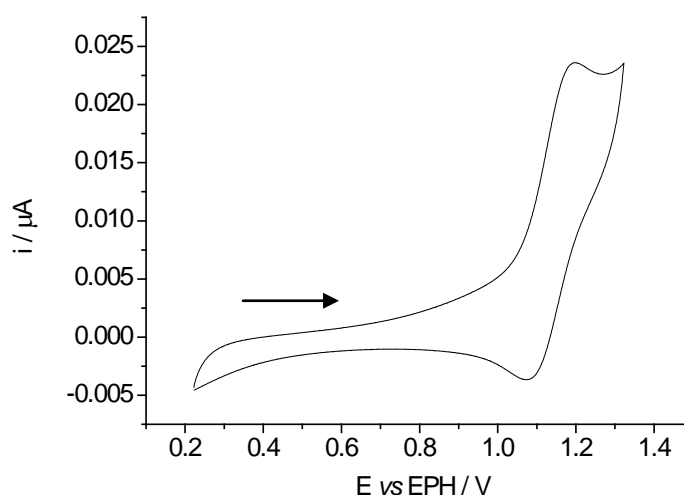


FIGURA 4.30: Voltamograma cíclico do $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ realizado em solução aquosa.

O voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ em MeCN apresentou vários eventos dificultando a sua interpretação. Acredita-se que deva ocorrer substituição de ligante pelo solvente em uma ou mais posições. Os demais voltamogramas também foram obtidos em solução de MeCN. A Tabela 4.14 mostra os resultados obtidos.

TABELA 4.14. Potenciais redox do par $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ dos complexos não-macrocíclicos.

Complexo	Solvente	Potencial redox $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ / V vs EPH		
		E_{pa}	E_{pc}	ΔE /mV
1 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$	$\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	+1,197	+1,075	122
2 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$		+1,342	-	-
3 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$		+1,331	-	-
4 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$	MeCN^b	+1,252	-	-
5 $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$		+1,248	-	-
6 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$		+1,355	+1,279	76

a) Eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrólito suporte $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ $0,1\text{molL}^{-1}$.

b) Eletrodo de referência Ag/AgNO₃, eletrólito suporte TBAPF₆ $0,1\text{molL}^{-1}$ em MeCN.

Os potenciais listados na Tabela 4.14 indicam que a presença de substituintes nas aminas tornam o processo irreversível. Observou-se ainda que não há diferença significativa entre os potenciais redox para os complexos com os ligantes dmen e deen, **2** vs **3** e **4** vs **5**. Porém, Harding e colaboradores⁹⁰ reportaram um processo quase reversível com $E_{pc} = +0,88$ V vs EPH e $E_{pa} = +1,01$ V vs EPH ($\Delta E = 130$ mV) para o complexo $[\text{Ni}(\text{tmhd})_2(\text{N,N-dmen})]$, Figura 4.31. O menor potencial para a oxidação é outra evidência da maior estabilidade do estado de oxidação +3 na presença dos átomos doadores O_4 .

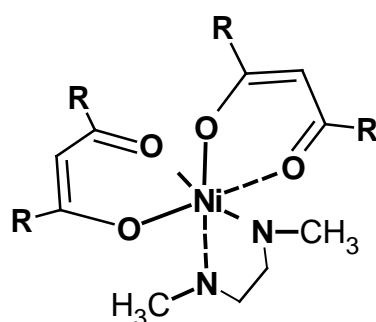


FIGURA 4.31: Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{tmhd})_2(\text{N,N-dmen})]$ estudado por Harding e colaboradores. R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

4.4 O SISTEMA AQUOSO $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{ETILENODIAMINA}$

4.4.1 Obtenção do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$.

A síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ e na presença de etilenodiamina, foi realizada em meio aquoso com as concentrações relativas ao Ni^{2+} igual ou inferiores a $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e na presença de oxigênio molecular. A Figura 4.32 mostra as condições de síntese em que se obteve o melhor rendimento do composto $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$.

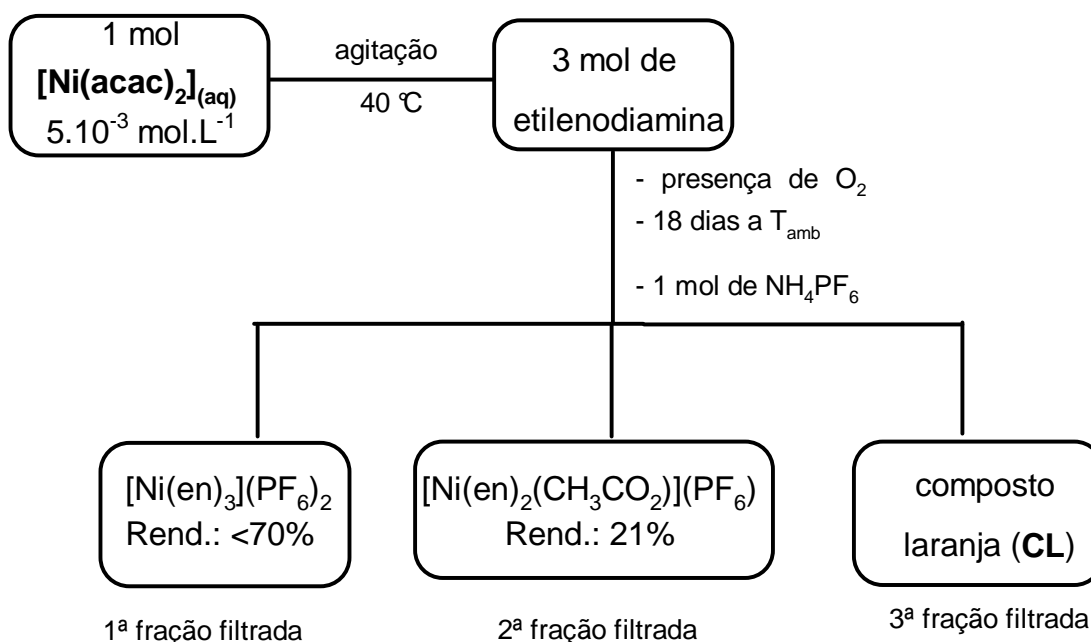


FIGURA 4.32: Esquema da rota de síntese para obtenção do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$.

As investigações da reatividade do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ com a etilenodiamina em meio aquoso envolveram a variação da concentração inicial do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, a variação das proporções relativas dos reagentes $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{etilenodiamina}$, a variação da temperatura da reação e das condições de atmosfera inerte ou ao ar. Os estudos mostraram que a reação da quebra de ligação C-C com a formação do acetato

ocorre em meio aquoso básico diluído com relação ao reagente $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ e na presença de O_2 .

A concentração inicial do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ influenciou na natureza do produto. A síntese realizada com a concentração inicial de $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ produziu o **[Ni(acacen)]**, Figura 4.33, em concordância com relatos na literatura para preparações nas mesmas condições⁹¹.

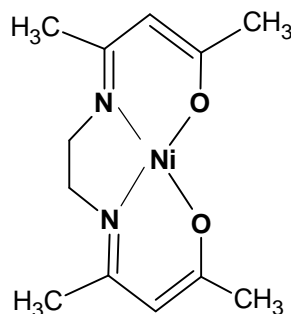


FIGURA 4.33: Estrutura do complexo **[Ni(acacen)]**.

O andamento da reação foi monitorado pelo desaparecimento da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante acac na região de 298 nm ⁹². O desaparecimento da banda foi observado nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos de alíquotas retiradas do meio de reação. Sob aquecimento de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ o desaparecimento se completou em 3h30min e, à temperatura ambiente, levou aproximadamente 18 dias. O rendimento do produto **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** nos ensaios sob aquecimento foi desprezível e aumentou o rendimento do produto denominado **composto laranja**, ver a Figura 4.32. Em condições de atmosfera inerte, a banda característica do acac permaneceu nos espectros obtidos de alíquotas do meio de reação mesmo sob aquecimento, indicando que não ocorre reação de quebra da ligação C-C.

Foram realizados dois experimentos de controle sem a presença do íon níquel(II). No primeiro experimento, o acetilacetato de sódio foi refluxado na ausência de etilenodiamina, sendo observado o deslocamento da banda em 298 nm para 278 nm , característico da forma ácida Hacac⁹². No segundo experimento, acetilacetato de sódio foi refluxado na presença de etilenodiamina e também não foi observada a formação de acetato, mostrando a importância do íon Ni^{2+} no caminho da reação. Neste experimento ocorreu a reação de condensação gerando o ligante acacen, ver a Figura 4.33.

4.4.2 Sínteses com as Diaminas Substituídas

Com o propósito de verificar a influência da amina coordenada na formação do acetato a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, foram realizados ensaios com as diaminas N,N' -substituídas ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$) nas mesmas condições de reação mostradas na Figura 4.29. O ensaio com N,N' -dmen gerou o produto $[\{\text{Ni}(N,N'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$ com rendimento inferior a 5%. O ensaio com N,N' -deen gerou somente o produto $[\text{Ni}(N,N'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$. Nos ensaios com as aminas com substituintes mais volumosos ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$) não ocorreu reação e os reagentes foram recuperados mesmo submetendo o meio de reação ao aquecimento.

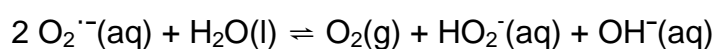
A síntese com a triamina dien nas mesmas condições mostradas na Figura 4.32 produziu somente o complexo $[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$.

Portanto, baseado nos resultados, pode-se concluir que a reação é sensível à natureza da amina e a reatividade diminui com o aumento do efeito estérico dos substituintes nas diaminas.

4.4.3 Proposta de mecanismo

Os resultados experimentais obtidos para a formação de acetato a partir de acetilacetato dos compostos de níquel(II) aqui preparados levaram à proposta de mecanismo apresentada na Figura 4.34 que também se baseia nos estudos de reatividade realizados neste trabalho⁸⁸, assim como nos trabalhos de Berreau e colaboradores¹⁴ e de Straganz e colaboradores^{12,13}.

Foi observado que a adição da etilenodiamina na proporção de 3:1 de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ deixa o pH do meio em torno de 10 e de acordo com um recente trabalho de Bard e colaboradores⁹³ o meio alcalino favorece a formação do íon $\text{O}_2^{\bullet -}$ de acordo com o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para esta reação é em torno de 10^3 , porém elevadas concentrações de OH^- podem deslocar o equilíbrio de forma significativa.

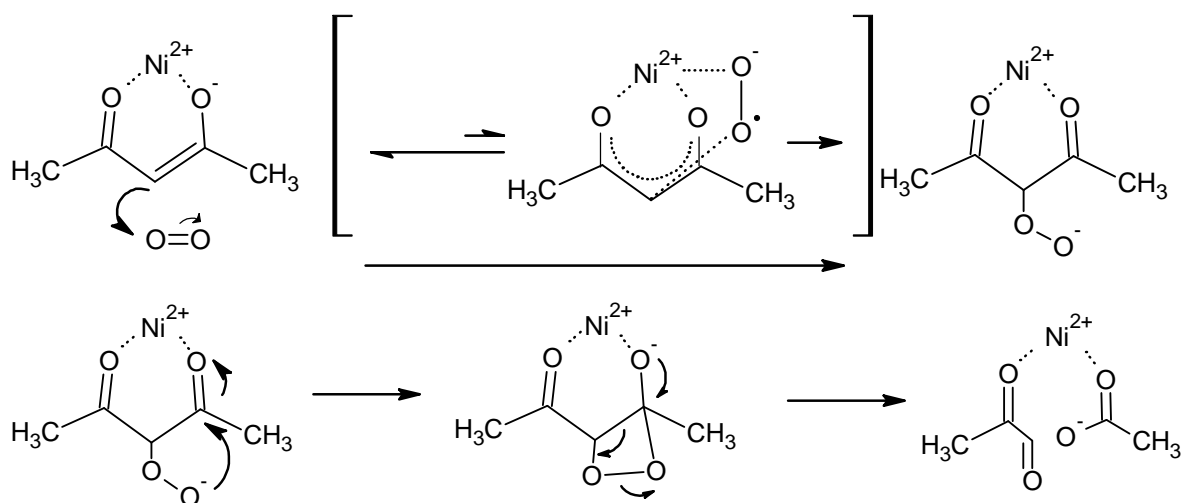


FIGURA 4.34: Proposta de mecanismo para a formação de acetato a partir do acetilacetonato coordenado ao íon níquel (II).

Sob as condições da reação, o ligante acetilacetonato se comporta como ácido de Brønsted, transferindo um H^+ para OH^- e produzindo H_2O , Figura 4.35.

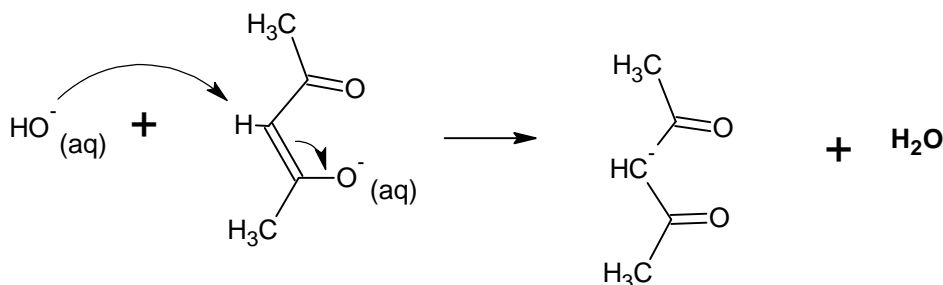


FIGURA 4.35: Esquema do acetilacetonato atuando como ácido de Brønsted.

Um mecanismo retro-Claisen como proposto por Fukuda e colaboradores⁹⁴ para a reação de OH^- com hexafluoroacetilacetato foi descartado para esta situação, porque naquele caso a presença do grupo $-\text{CF}_3$ na β -dicetona faz com que ela se comporte como ácido de Lewis, Figura 4.36.

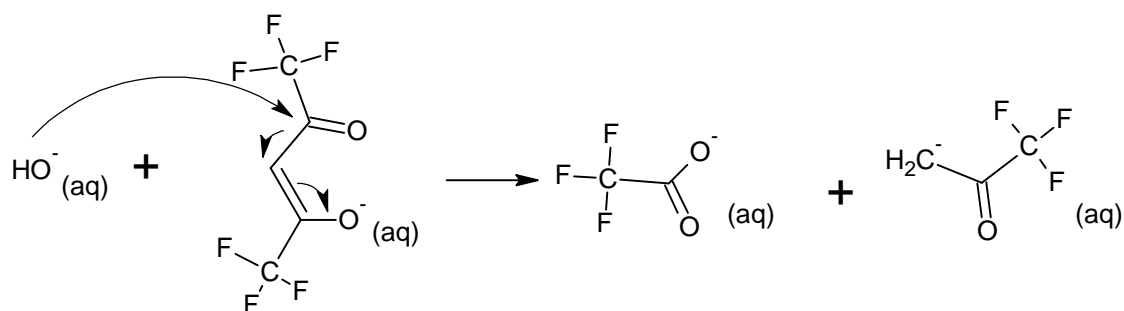


FIGURA 4.36: Mecanismo retro-Claisen para quebra de ligação C-C do hexafluoroacetilacetato⁹⁴.

Os resultados obtidos nos experimentos com as aminas substituídas estão de acordo com a proposta da influência da ligação de hidrogênio de Berreau e col.¹⁴. O complexo com acetato foi obtido na presença da etilenodiamina ou da *N,N'*-dimetiletilenodiamina, embora o rendimento tenha sido muito baixo (28% e 5%, respectivamente). Dessa forma, acredita-se que deve ocorrer a coordenação de pelo menos uma etilenodiamina promovendo a interação entre o H da amina e o O do acac. O baixo rendimento com a *N,N'*-dimetiletilenodiamina ou a não formação do acetato com a *N,N'*-diiletilenodiamina se deve ao impedimento estérico para a formação da ligação de hidrogênio, Figura 4.37. Outro fator a considerar é o efeito indutivo do grupo alquila ligado ao átomo doador **N** que deve modificar a densidade eletrônica sobre o íon metálico.

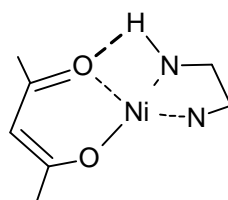


FIGURA 4.37: Esquema com o fragmento do intermediário de reação mostrando a proposta de ligação de hidrogênio intramolecular.

4.4.4 Complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ obtido a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$

A síntese do complexo de formulação $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ foi realizada por dois procedimentos: a partir de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, que foi denominado de produto **A** e a partir de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, que foi denominado de **B**. A Figura 4.38. mostra a foto dos cristais obtidos nas duas reações. Eles serão tratados separadamente como **A** e como **B**, porque apresentaram propriedades químicas diferentes. O produto **A** não é

solúvel em MeOH e, ao acrescentar água ocorre reação com formação de uma solução marrom claro. O produto **B** é solúvel em MeOH ou em H₂O gerando uma solução da cor do cristal.

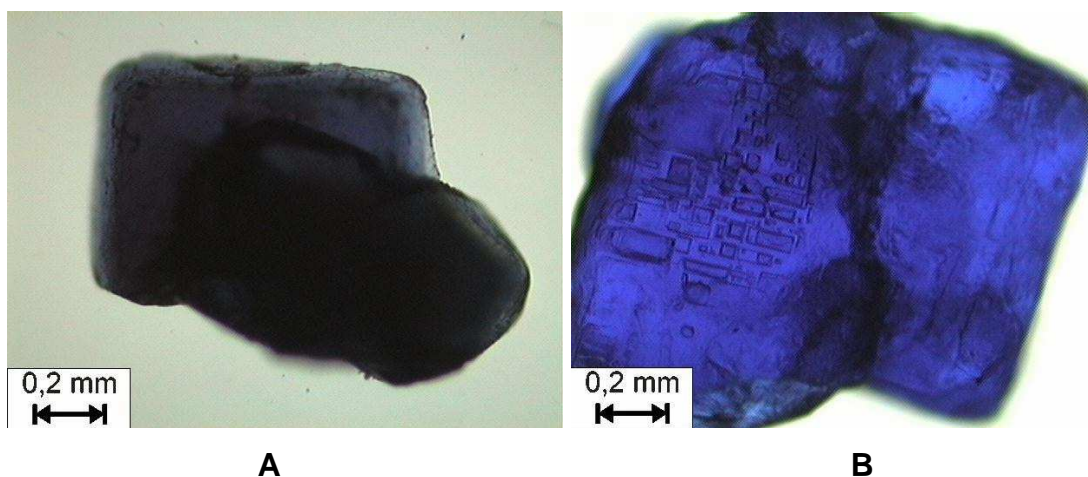


FIGURA 4.38: Fotos dos cristais do complexo de formulação $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{PF}_6$ obtidos na síntese a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, **A**, e a partir do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, **B**.

A análise dos espectros vibracionais na região do IV dos produtos **A** e **B** de formulação $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, apresentaram todas as bandas nas mesmas posições. Só foi observada diferença na intensidade relativa da banda em 1328 cm^{-1} compara à banda em 1280 cm^{-1} que é maior no espectro do produto **A**, Figura 4.39. Essa banda é atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{C}-\text{C})$ e, a diferença observada pode estar relacionada à distância de ligação de ligação C11-C12 de $1,376(8)\text{ \AA}$ na etilenodiamina e os ângulos de ligação de $117.4(4)^\circ$ e $117.1(5)^\circ$ dos fragmentos C11-C12-N2 e N1-C11-C12, respectivamente, que sugerem um caráter de dupla ligação e hibridização sp^2 para os carbonos C11 e C12 como discutido na seção 4.3.3 neste trabalho.

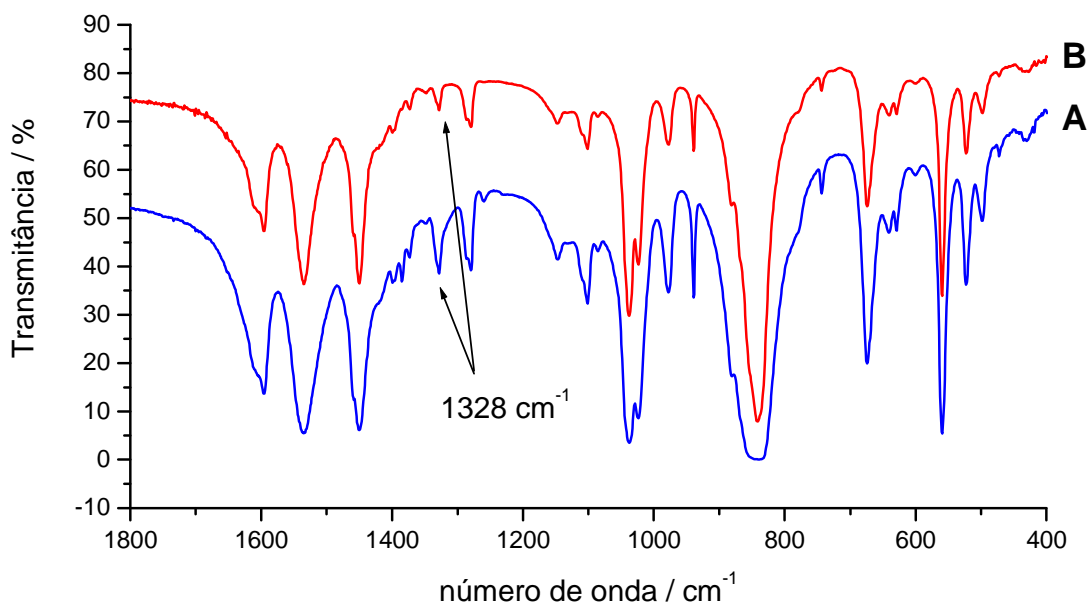


FIGURA 4.39: Sobreposição dos espectros vibracionais dos produtos **A** e **B**. Em destaque a diferença no perfil do espectro dos dois compostos.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos produtos **A** e **B** são praticamente idênticos e apresentaram as bandas características de níquel(II) spin alto. A banda na região de 350 nm no espectro do complexo **A** se apresentou como um ombro de outra banda de maior energia, em 325 nm, observada somente no produto **A** Figura 4.40.

A estrutura do composto **A** foi determinada por difração de raios X⁸⁷. A estrutura é mostrada na Figura 4.41. A estrutura mostra algumas particularidades interessantes: a distância C₁₁-C₁₂ é de 1,37 Å, os ângulos C₁₁-C₁₂-N₂ e N₁-C₁₁-C₁₂ são de 117,4° e 117,2°, respectivamente. A distância e os ângulos das ligações sugerem uma ligação dupla entre carbonos sp². A outra etilenodiamina apresenta distância C₂₁-C₂₂ de 1,47 Å e ângulos C₂₁-C₂₂-N₄ e N₃-C₂₁-C₂₂ de 110,5° e 109,7°, que estão de acordo com ligação simples entre carbonos sp³. Esta diferença no comprimento de ligação C-C pode estar relacionada à diferença observada no espectro vibracional na região de 1328 cm⁻¹ (ver a Figura 4.36) e à presença da

banda em 325 nm no espectro eletrônico na região do UV-Vis, observada no espectro do composto **A** e não observada no espectro do composto **B**, Figura 4.40.

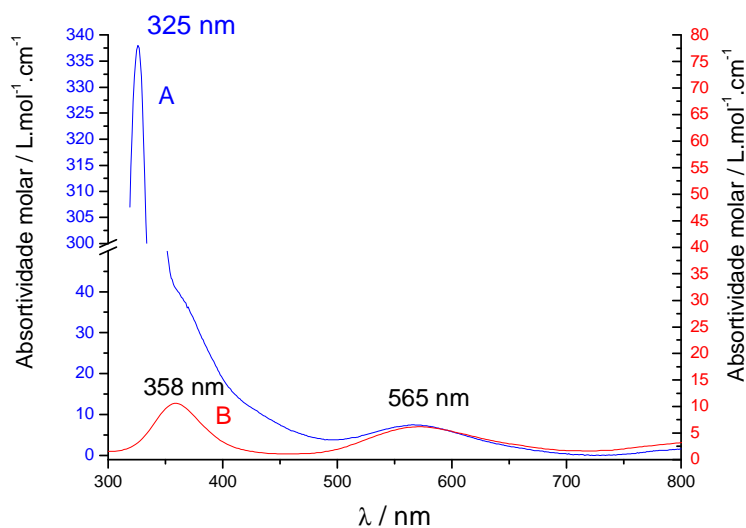


FIGURA 4.40: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos produtos **A** e do produto **B** em solução de DMSO.

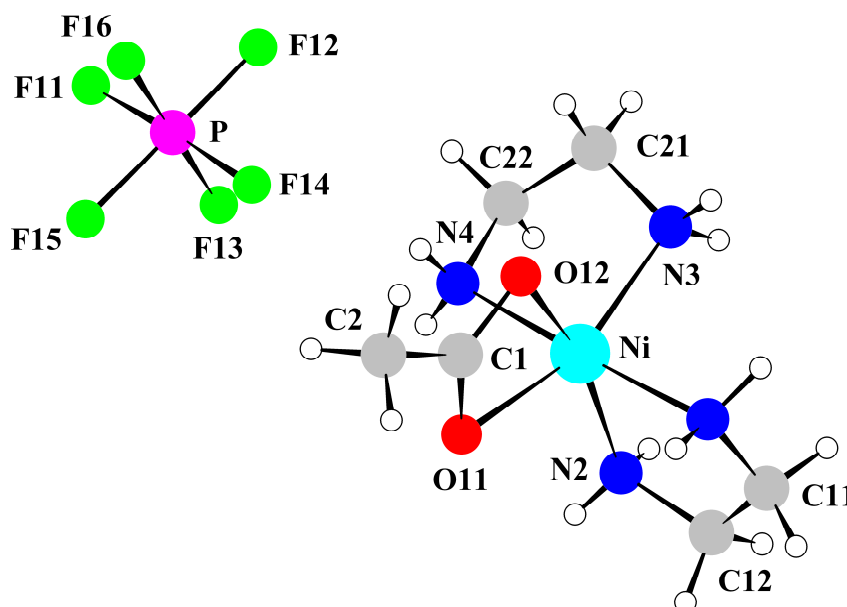


FIGURA 4.41: Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, produto **A**. Complexo quiral. Grupo espacial $P4_1 2_1 2$.

O produto **B** é solúvel em DMSO, MeOH e/ou H₂O gerando solução de cor azul igual a cor do cristal. O produto **A** só é solúvel em DMSO. Numa mistura de MeOH/H₂O o composto **A** se mostrou reativo gerando uma solução de cor marrom clara da qual cristaliza um composto de cor laranja escuro. O composto laranja (**CL**) também foi obtido como produto da reação de obtenção do **A**, Figura 4.42.

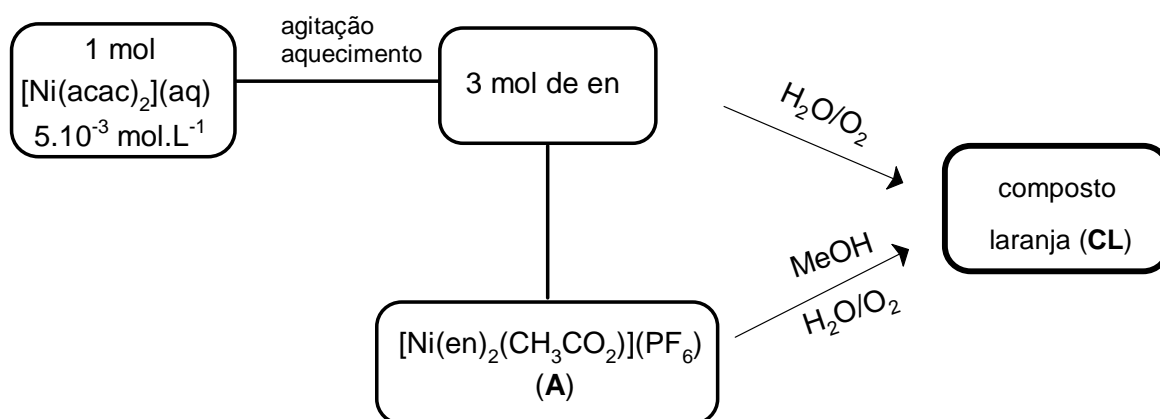


FIGURA 4.42: Esquema das rotas de reação para obtenção do composto laranja, **CL**.

Portanto, o composto **A** pode ser um intermediário estável na reação do [Ni(acac)₂] com etilenodiamina em meio aquoso produzindo o composto laranja, **CL**. Sendo assim, o composto laranja foi investigado com o intuito de auxiliar o entendimento da reatividade de **A**.

4.4.5 Caracterização do Composto Laranja

As várias tentativas para cristalizar o composto laranja, **CL**, e obter monocristal para análise de difração de Raios X, foram sem êxito. Dessa forma, optou-se por outras técnicas de caracterização para propor uma estrutura. A estratégia usada foi comparar os resultados obtidos nas várias técnicas empregadas com dados de complexos conhecidos. As técnicas utilizadas foram: análise elementar, espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do IV, análise termogravimétrica, espectroscopia de ¹H RMN e difração de Raios X de pó.

Primeiro foi observada a semelhança nos resultados da análise elementar do composto laranja com os valores calculados para os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$. Estes valores são mostrados na Tabela 4.15. Na tabela também são mostrados os valores calculados para as formulações $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$ possíveis. Os dados indicam que o composto laranja deve ter a proporção de C, H e N muito próxima à proporção no complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$.

TABELA 4.15. Dado experimental de análise elementar do **CL** e valores calculados para os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$.

Complexo	%C	%H	%N
Composto laranja (CL)	15,05	4,67	15,92
$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$	13,62	4,54	15,89
$[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$	10,24	3,41	11,94
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$	9,51	3,96	11,09

O próximo passo foi a análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho. Dois dados importantes obtidos com essa técnica foram:

- a) a ausência das bandas referentes a $\nu_{\text{s/as}}(\text{CO})$ do grupo carboxilato, indicando que o acetato não está presente e;
- b) a presença das bandas referentes ao contra-íon PF_6^- .

A comparação dos espectros vibracionais dos complexos **CL**, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, mostraram diferenças nas intensidades relativas e nas posições das bandas nas regiões de 1600 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}/\delta_{\text{s}}$ (NH)), de 1100 cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$) e de 650 cm^{-1} ($\rho(\text{NH})$), como destacado na Figura 4.43. As diferenças no espectro vibracional do **CL** indicam que o arranjo dos ligantes em torno do metal é diferente, isto é, o **CL** não é o complexo *tris*- ou *bis*-etilenodiamina.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho afastado ($600\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) dos complexos **CL** e $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ apresentaram as bandas referentes ao anel e a ν (N-Ni) nas mesmas regiões, em 469 cm^{-1} e em 280 cm^{-1} , respectivamente. As atribuições foram feitas com base no trabalho de Lever e Mantovani⁹⁵.

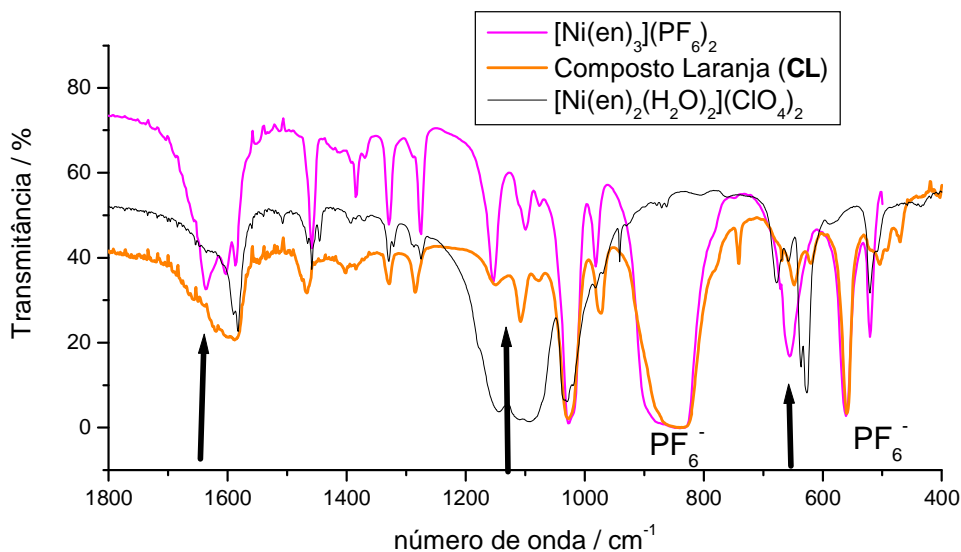


FIGURA 4.43. Sobreposição dos espectros do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, composto laranja, **CL**, e $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$. Em destaque as diferenças no perfil dos espectros e posição do contra-íon PF_6^- .

O espectro eletrônico do composto laranja, **CL**, foi comparado ao espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, que tem geometria octaédrica e apresenta as três transições eletrônicas características permitidas por spin: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ e ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$., bandas I, II e III na Figura 4.44, respectivamente. O complexo quadrado planar $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ em solução tem as posições axiais ocupadas por moléculas do solvente, gerando uma estrutura octaédrica. Assim, foram obtidos espectros eletrônicos do $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ e do **CL** no estado sólido, Figura 4.45.

Os valores de λ_{max} são mostrados na Tabela 4.16 e as atribuições são para complexos com geometria octaédrica.

TABELA 4.16: Comprimento de onda máximo e atribuição das bandas observadas nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ e do composto laranja.

Comprimento de onda máximo / nm (ϵ / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)				
Atribuição	Discussão	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$
Complexo	no texto	Banda I	Banda II	Banda III ^(a)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	-	344 (35)	548(10)	~900
	-	345 ^(b)	544 ^(b)	~900 ^(b)
Composto Laranja (CL)	322 (180)	350 (ombro)	550 (ombro)	-
	331 ^(b)	380/450 ^(b)	534 ^(b)	~900 ^(b)

(a) Observado somente o início da banda

(b) Espectro de reflectância.

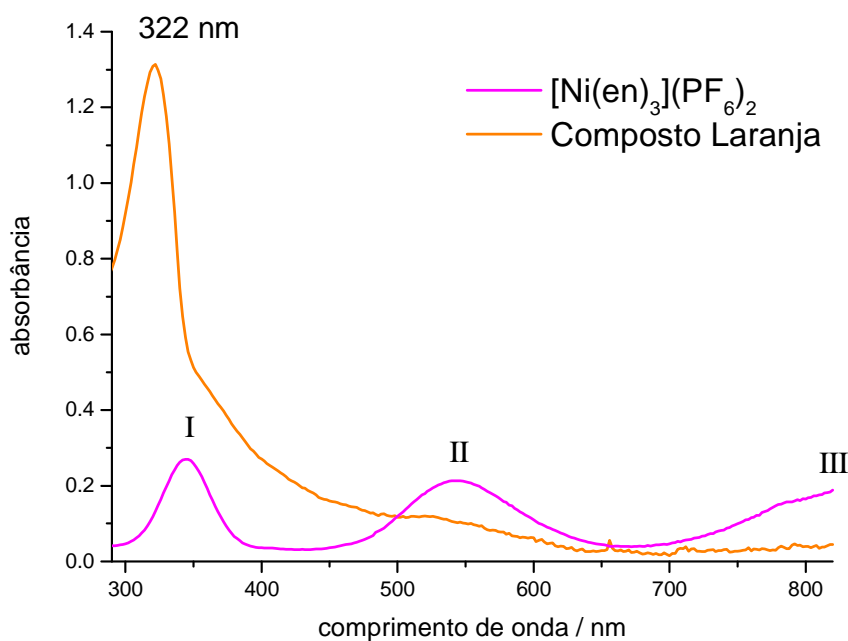


FIGURA 4.44: Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e do composto laranja obtidos em solução aquosa.

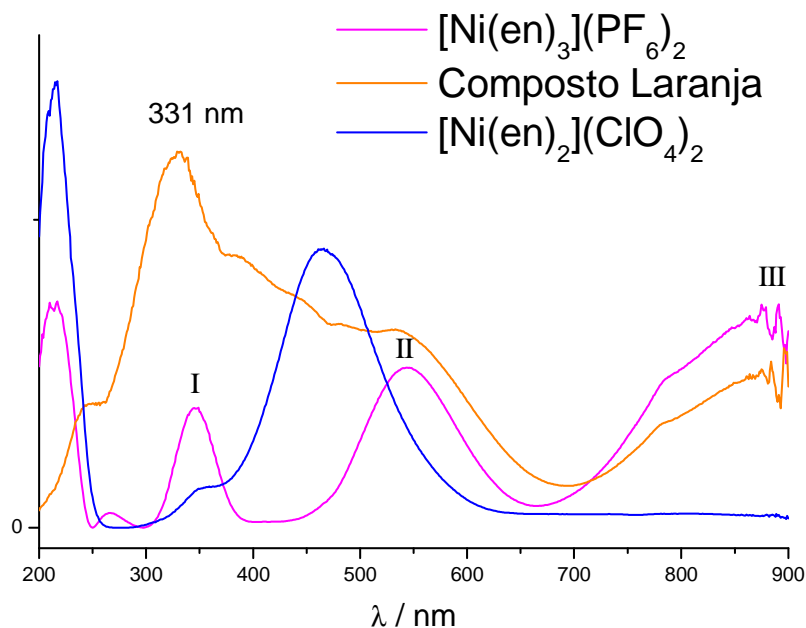


FIGURA 4.45: Espectro eletrônico de reflectância difusa dos complexos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ e CL.

Os complexos do íon metálico Ni^{2+} com geometria quadrado planar apresentam uma única banda na região de 460 nm. Nos complexos quadrado planares o orbital de mais alta energia pode ser d_{xy} ou $d_{x^2-y^2}$, e os demais orbitais têm energias muito próximas resultando numa única banda no espectro eletrônico na região do UV-Vis⁷¹, Figura 4.46.

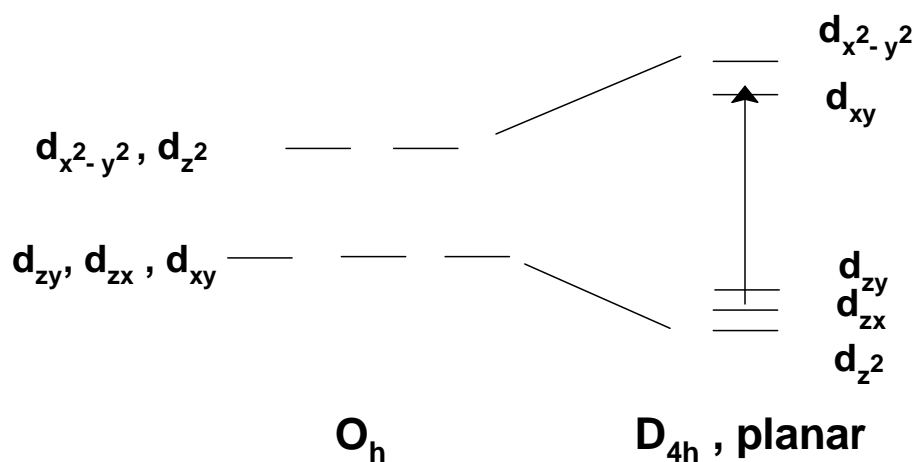


FIGURA 4.46: Representação do desdobramento dos orbitais d do Ni^{2+} numa geometria D_{4h} planar.

O composto laranja apresenta as três bandas típicas de uma geometria O_h , porém exibe também uma banda intensa em 331 nm e absorções na faixa de 375 a 475 nm. Isto sugere uma provável mistura de compostos

O complexo $[Ni(en)_3](PF_6)_2$ e o composto laranja, **CL**, foram submetidos à análise termogravimétrica. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.47. O complexo $[Ni(en)_2](ClO_4)_2$ tem o perclorato como contra-íon, e sua natureza potencialmente explosiva inviabilizou a análise. Tentativas de síntese com outros contra-íons resultaram em misturas de produtos.

O composto $[Ni(en)_3](PF_6)_2$ só apresentou um evento endotérmico predominante em torno de 360 °C com perda de massa em torno de 75 %, sugerindo a perda de todos os ligantes etilenodiamina. O composto $[Ni(en)_3]_2Sn_2S_6$ também apresenta a perda de todos os ligantes etilenodiamina em um único evento a 291°C⁹⁶. Por outro lado, observou-se que o composto laranja apresenta um evento endotérmico a 310 °C e outro em torno de 360 °C. A perda de massa em 310 °C, em torno de 10%, é comparável à massa de um ligante etilenodiamina. Esse resultado sugere que uma etilenodiamina está mais fracamente ligada ao Ni^{2+} .

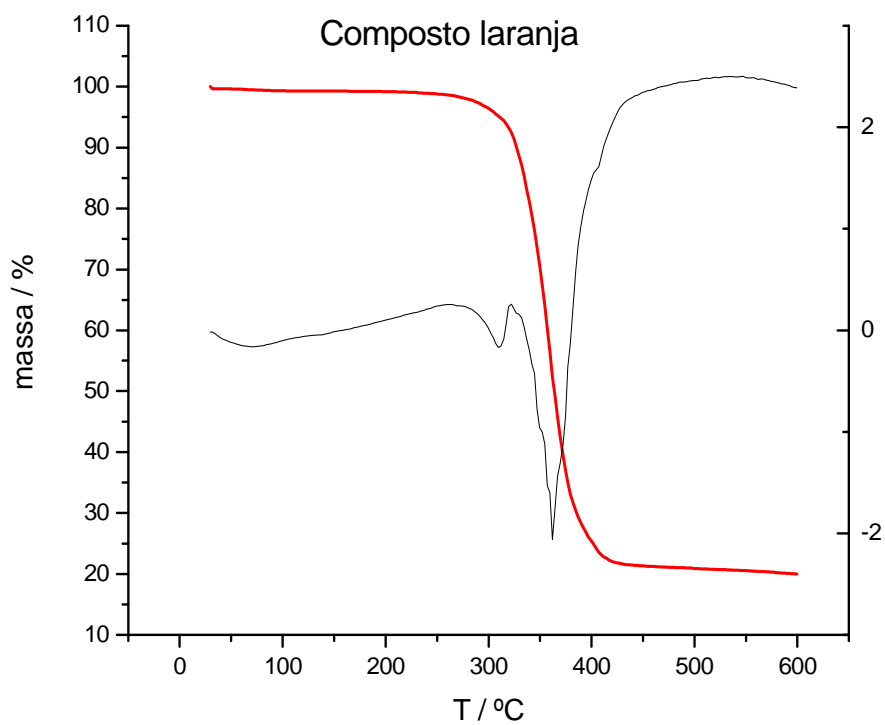
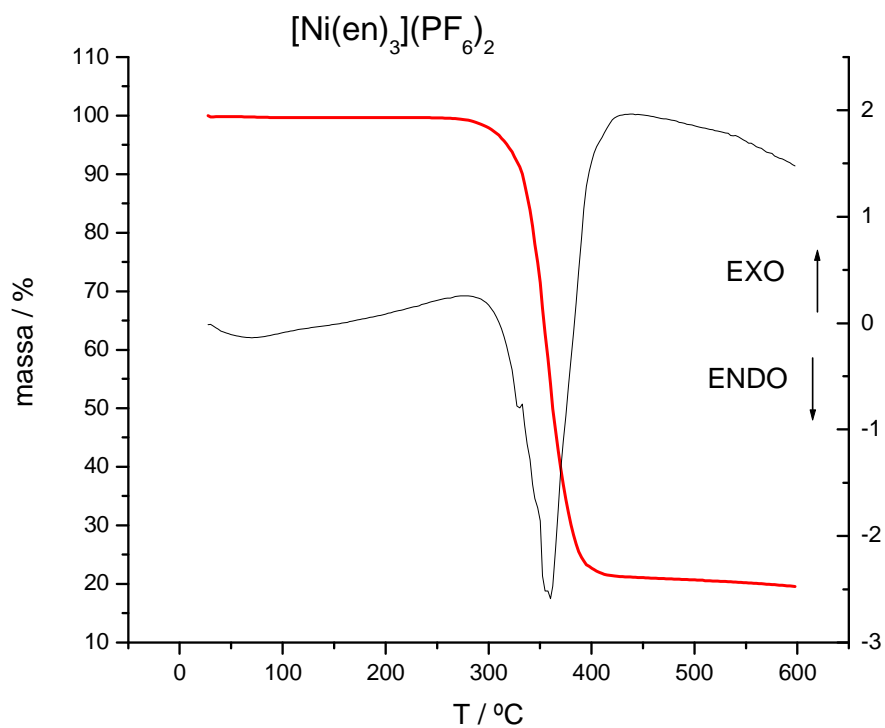


FIGURA 4.47: Curvas TGA e DSC dos compostos $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e **CL** (composto laranja).

A difratometria de Raios-X de pó também foi usada para comparar os compostos laranja, **CL**, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ como mostrado na Figura 4.48.

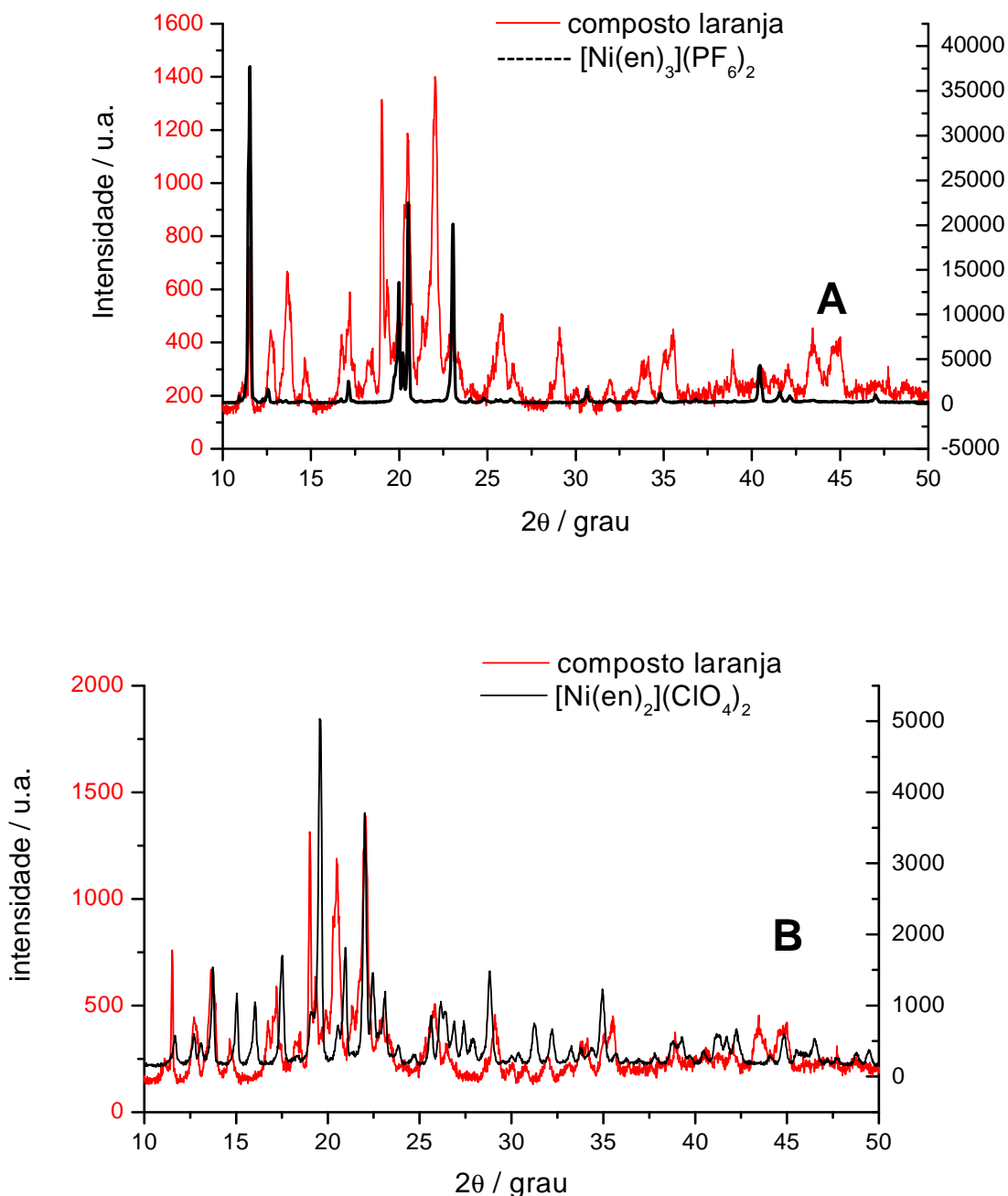


FIGURA 4.48: Sobreposição dos difratogramas do **composto laranja** e do composto octaédrico $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ em **A** e do composto quadrado planar $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ em **B**.

Observou-se que o padrão do **CL** é diferente daquele do composto octaédrico $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PF}_6)_2$ e do composto quadrado quadrado planar $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$. Os sinais para o **CL** são coerentes com um material cristalino não descartando a possibilidade de misturas de compostos.

A espectroscopia de RMN foi usada nesse trabalho como uma ferramenta a mais na tentativa de elucidar a estrutura do composto laranja. Por exemplo, complexos planares tetracoordenados são diamagnéticos e resultam em espectros de RMN de próton bem resolvidos, complexos octaédricos ou tetraédricos são paramagnéticos ($S=1$) e complexos pentacoordenados podem ser de spin alto ($S=1$) ou spin baixo dependendo da natureza dos átomos doadores. Complexos de níquel (II) pseudo-octaédricos tem o estado fundamental triplamente degenerado e apresentam um tempo de relaxação mais curto que os complexos octaédricos análogos e, portanto, o espectro também deve ser melhor resolvido.

A espectroscopia de RMN de hidrogênio tem se mostrado interessante no estudo de compostos com íons metálicos paramagnéticos como técnica de caracterização no estudo de metaloproteínas⁹⁷ e como técnica para determinar a distribuição de densidade de spin em compostos magnéticos^{98,99}.

Reilley e Ho^{100,101} obtiveram espectros de RMN de ^1H de complexos de níquel (II) com etilenodiamina e etilenodiamina *N*-alquila substituída. Complexos com etilenodiamina coordenada de forma bidentada pode apresentar dois tipos de conformação, porém, na escala de tempo da técnica, as duas conformações não são distintas e observa-se um único sinal médio. A Figura 4.49 mostra o espectro obtido por Reilley e Ho¹⁰¹.

O espectro do composto laranja, **CL**, mostra dois sinais, em torno de 116 ppm e outro em torno de 70 ppm, indicando que há prótons metilênicos com diferentes influências do centro paramagnético. Este fenômeno pode ser justificado por diferentes interações metal-ligante, isto é, etilenodiamina coordenada ao centro metálico de formas diferentes.

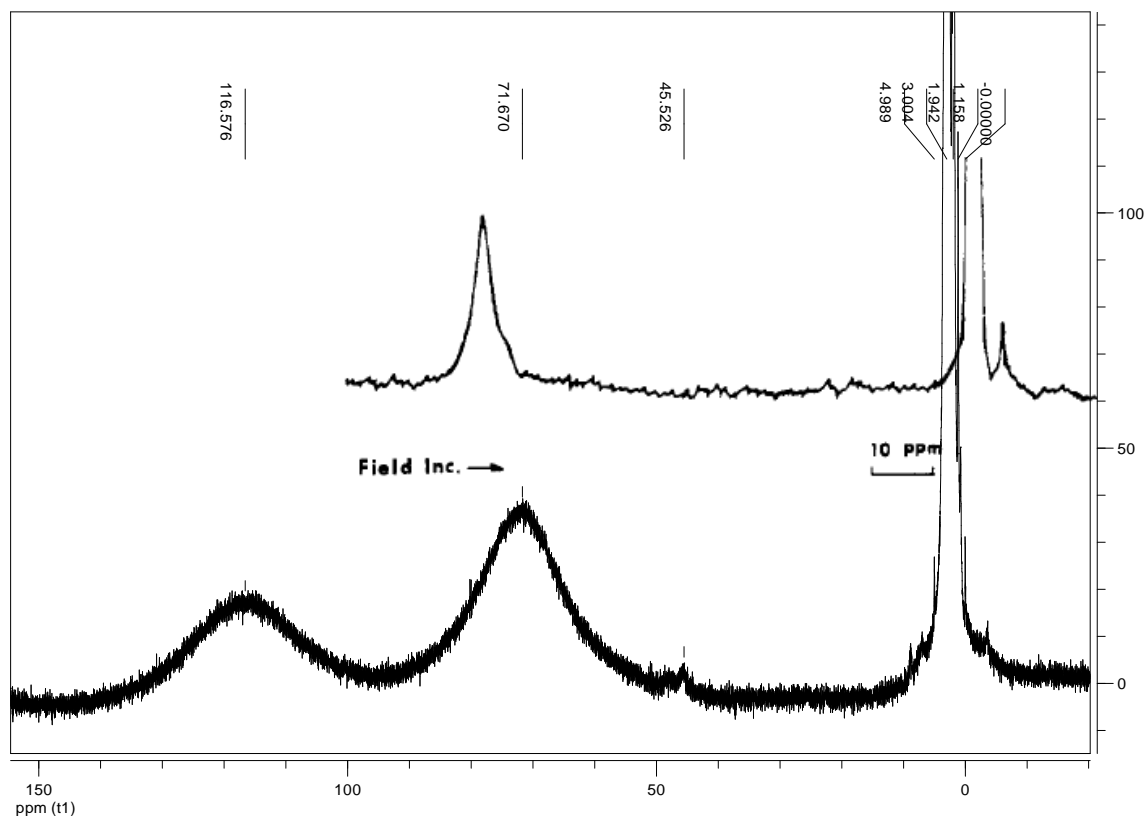


FIGURA 4.49: Espectro de RMN de ^1H do composto laranja e espectro do íon complexo tetraaquoetilendiamina níquel (II) em D_2O a 60°C (linha no topo)¹⁰¹.

Em função dos resultados aqui apresentados, a estrutura proposta para o composto laranja é de um complexo binuclear ou de maior nuclearidade, que contém uma etilendiamina coordenada na forma de ponte como mostrado na Figura 4.50 e a estrutura proposta é consistente com:

- Os espectros vibracionais semelhantes, porém não idênticos.
- Com uma geometria intermediária entre O_h e D_{4h} , justificando a presença de bandas no espectro UV-Vis nas mesmas regiões observadas para os compostos $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$. O comprimento das ligações axiais seria maior e, portanto justificam as distorções tetragonais
- A presença de um evento de perda de massa em concordância com a saída de uma etilendiamina e com um comprimento de ligação Ni-N maior nas posições axiais e, conseqüentemente, com uma ligação mais fraca.

- d) Um padrão de difração de raios X de pó que não corresponde à estrutura octaédrica do cátion complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ nem à estrutura quadrado planar do cátion complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$.
- e) A presença de dois sinais O primeiro, em 116 ppm, é referente aos H dos grupos metilênicos da etilenodiamina bidentada e o segundo, 70 ppm, referente aos H do grupo metilênico da etilenodiamina em ponte.

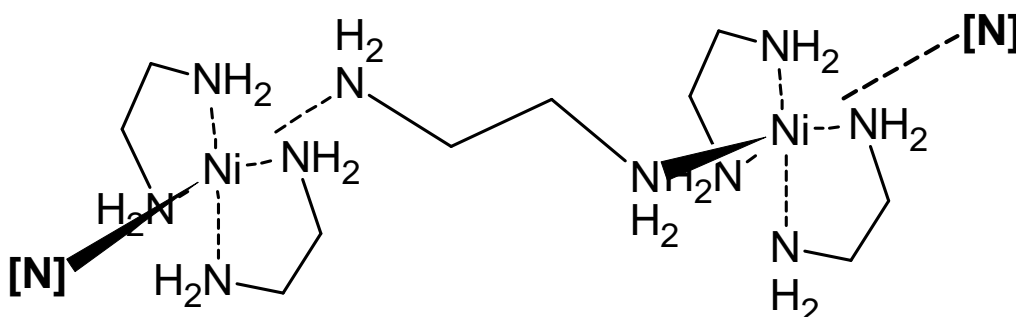


FIGURA 4.50: Estrutura proposta para o composto laranja, **CL**. **[N]** indicando uma etilenodiamina terminal ou em ponte.

4.4.6 Considerações Parciais

A série de complexos $[\text{Ni}(\text{RHNCH}_2\text{CH}_2\text{NHR})_2(\text{OO})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{H}, -\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; e $(\text{OO}) = \text{acac}, \text{CH}_3\text{CO}_2$) foi preparada. A preparação do complexo acetato-complexo a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ envolve a quebra da ligação C-C no acetilacetato e o tamanho do grupo substituinte no átomo doador **N** da amina influencia na reação. Quando $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 , obtém-se o $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ e $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-dmen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$, respectivamente. Quando $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ só é formado o complexo $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-deen})_2(\text{acac})]\text{PF}_6$ e com $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou $-\text{C}_6\text{H}_5$, não ocorre reação, recuperando-se os reagentes.

A reação de quebra do acetilacetato só ocorre em meio aquoso básico e diluído, na presença de oxigênio e do íon Ni^{2+} , o que sugeriu um mecanismo de reação semelhante ao observado para as enzimas dioxigenase acirredutona, ARD.

O complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ obtido na síntese a partir do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ apresentou propriedades únicas. A reação deste complexo na presença de

MeOH/H₂O gerou um produto cuja estrutura deve apresentar os ligantes etilenodiamina coordenados de forma bidentada e em ponte.

4.5 ENSAIOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA COMPLEXOS NÃO-MACROCÍCLICOS

Os ensaios de atividade catalítica para evolução de hidrogênio foram realizados com os complexos da série $[\text{Ni}(\text{RHNCH}_2\text{CH}_2\text{NHR})_2(\text{OO})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{H}, -\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; e $(\text{OO}) = \text{acac}, \text{CH}_3\text{CO}_2$). Somente o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ apresentou atividade catalítica. O complexo usado nos ensaios foi aquele preparado a partir do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ e que é solúvel em MeOH ou H₂O (**B** na Figura 4.38).

Os ensaios realizados em DMSO e CF₃COOH como fonte de prótons indicaram que o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ apresenta onda eletrocatalítica em -2,09V vs Fc/Fc⁺ com proporção molar substrato:catalisador de até 10:1. Acima dessa proporção os voltamogramas apresentam modificação no perfil, indicando mudança química e a instabilidade do complexo no meio ácido foi comprovada por espectroscopia UV-Vis.

Os complexos com as diaminas *N,N'*-dmen e *N,N'*-deen apresentaram modificação no perfil do voltamograma após a adição do ácido que não corresponde ao perfil de onda eletrocatalítica. Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis após adição de ácido confirmaram que estes complexos não são estáveis, nestas condições. Com o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ (**B**) foi realizado o ensaio em solução de MeOH e CH₃COOH como fonte de prótons. Os voltamogramas após as sucessivas adições do ácido são mostrados na Figura 4.51. O complexo apresentou atividade catalítica nestas condições do ensaio, observada pela onda irreversível em torno de -1,86 V vs Fc⁺/Fc que aumenta a sua intensidade com as sucessivas adições de ácido.

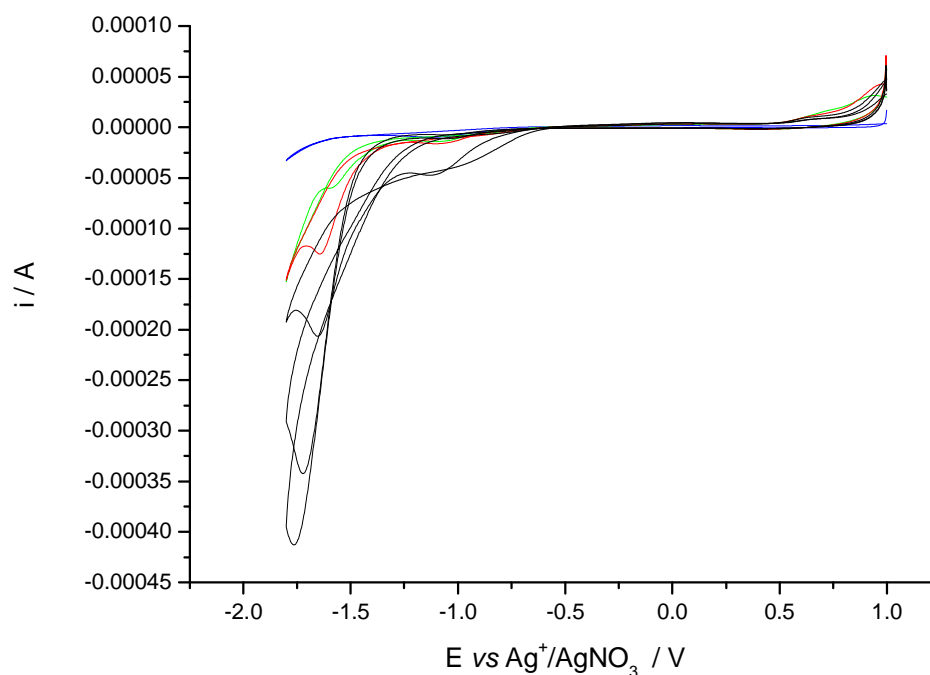


FIGURA 4.51: Voltamogramas cíclicos do $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{PF}_6$ na presença de várias quantidades de CH_3COOH registrados em solução de TBAPF_6 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) em MeOH sobre eletrodo de carbono vítreo a velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Adições até a proporção catalisador:substrato de 1:40, traços pretos. O traço azul é somente o eletrólito na presença do ácido. Traço verde é o voltamograma na presença do complexo e proporção catalisador:substrato 1:5. Traço vermelho: proporção catalisador:substrato 1:10 e os demais são na proporção de 1:20, 1:30 e 1:40.

A sobreposição dos espectros eletrônicos obtidos após as sucessivas adições do ácido mostraram que o complexo é resistente até a proporção molar catalisador:substrato de 1:25. A Figura 4.52 mostra a sobreposição dos espectros eletrônicos. Observa-se que na proporção de 1:30 o espectro mostra modificação no perfil com surgimento de um ombro em 650 nm, como destacado na Figura 4.52.

O pK_a do CH_3COOH em metanol é $9,7^{102}$. O potencial de redução deste ácido em metanol será:

$$E^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} = E^\circ_{\text{H}^+} - \left(\frac{2,303RT}{F}\right) \text{pK}_{a,\text{CF}_3\text{COOH}} = +0,54 - (0,05833) \cdot 9,7 = -0,03\text{V} (\text{vs } \text{Fc}^+ / \text{Fc})$$

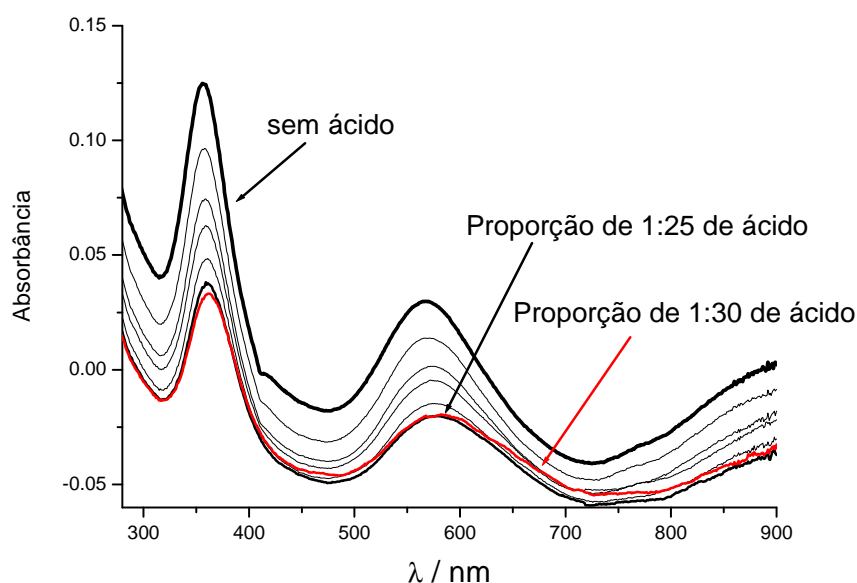


FIGURA 4.52: Sobreposição dos espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{PF}_6$ em MeOH e após sucessivas adições de ácido.

O sobrepotencial será de 1840 mV. Este valor é relativamente alto quando comparado aos sobrepotenciais dos complexos macrocíclicos estudados neste trabalho, na faixa de 636 a 1095 mV, e aos complexos registrados na literatura, que podem ser tão baixos quanto 110 mV, ver Tabelas 4.3 e 4.5, páginas 53 e 56, respectivamente.

4.5.1 Considerações Parciais

Os ensaios de atividade catalítica para evolução de H_2 mostraram que os complexos com as diaminas substituídas $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-deen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$, $[\{\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-dmen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2](\text{PF}_6)_2$ e o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ não resistem ao meio ácido CF_3COOH em DMSO. O complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$ em MeOH e com CH_3COOH como fonte de prótons é mais resistente ao ácido, mas o sobrepotencial é relativamente alto.

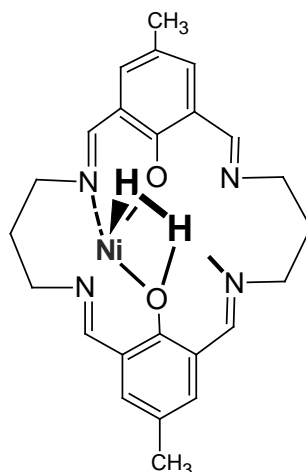
5 CONCLUSÃO

Uma série de complexos macrocíclicos e não macrocíclicos de Ni^{2+} com bases nitrogenadas e oxigenadas foi sintetizada e os produtos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e vibracional na região do IV, análise elementar, difração de raios X e voltametria cíclica. Foram realizados ensaios de atividade catalítica para evolução de hidrogênio em DMSO ou em DMF e CF_3COOH , CH_3COOH ou H_2O como fonte de prótons e em MeOH e CH_3COOH . Os complexos não macrocíclicos também integraram as investigações da reatividade do sistema aquoso $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{etilenodiamina}$.

Os complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de níquel(II) apresentaram atividade catalítica para evolução de H_2 em DMSO ou em DMF com o ácido CF_3COOH de pKa relativamente alto (pKa (DMSO) = 3,45 e pKa (DMF) = 4,1) como fonte de prótons e não apresentaram atividade catalítica com o CH_3COOH ou H_2O (pKa(DMSO) = 12,3 pKa(DMSO)= 32, respectivamente). Os sobrepotenciais calculados para os complexos macrocíclicos ficaram dentro da faixa de 636 mV a 1095 mV. Estes sobrepotenciais se encontram dentro da faixa de sobrepotencial relatados em outros trabalhos na literatura que é de 110 mV a 1200 mV para complexos modelos funcionais. Em DMF os sobrepotenciais foram maiores que em DMSO.

A eficiência entre os complexos da série foi comparada observando a variação da corrente do pico catalítico *versus* a quantidade de ácido presente. As maiores inclinações foram observadas para os complexos **[NiL1]** e **[NiHL3]ClO₄** e, portanto, estes foram os complexos mais eficientes da série dos macrocíclicos. O complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** apresentou uma eficiência menor que os complexos **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]**, mas se mostrou mais resistente ao substrato ácido e com menor sobrepotencial, 636 mV.

A eficiência dos complexos **[NiHL3]ClO₄** e **[NiL1]** sugere que a base suspensa não tem influência significativa nestes processos. Porém, comparando com a menor eficiência do complexo binuclear **[NiNiL3](ClO₄)₂** é possível considerar o efeito cooperativo da cavidade protonada vizinha ao sítio metálico, como mostrado abaixo para o complexo **[NiHL3]ClO₄**:



A investigação da resistência dos complexos ao meio ácido através da espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis indicou que o complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** é resistente à degradação por um tempo prolongado (tipicamente, 4 dias), a adições sucessivas até a proporção molar catalisador:ácido de 1:100 de ácido e após 1:40 h de eletrólise com proporção de 1:50. Os demais complexos da série degradam a partir de uma determinada proporção molar catalisador:ácido, tipicamente a partir de 1:30.

Os resultados obtidos também apontam à possibilidade de adsorção do catalisador no eletrodo, uma vez que o voltamograma apresenta uma pré-onda e a tendência na diminuição da função $I_{pc} / v^{1/2}$ com o aumento da velocidade de varredura. Esta investigação foi realizada com o complexo **[NiNiL3](ClO₄)₂** por o mais resistente da série.

Os complexos não macrocíclicos não foram resistentes às condições ácidas em DMSO nos ensaios. Sendo assim, foi realizado o ensaio com o complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** em MeOH e CF₃COOH (pKa (MeOH) = 9,7) como fonte de prótons. O complexo apresentou atividade catalítica, porém com sobrepotencial muito alto, 1840 mV.

O desenvolvimento de catalisadores passa pelo controle das propriedades termodinâmicas dos complexos para que a formação do H₂ seja no ou próxima do equilíbrio $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, evitando altas energias na formação de intermediários⁸³. Assim, a habilidade receptora/doador de hidreto do metal e de próton da base próxima ao sítio metálico deve ser energeticamente combinada para melhorar a eficiência. Este ajuste energético pode ser obtido modificando as habilidades

doadoras/receptoras dos ligantes e estrutura homo- ou heterobinuclear. Desta forma, os complexos estudados, que apresentaram atividade catalítica para evolução de H₂, contribuem para os estudos de desenvolvimento de catalisadores, uma vez que os macrocíclicos deste trabalho apresentaram atividade catalítica com sobrepotencial dentro da faixa dos demais complexos registrados na literatura^{72,73,76,77,81}, embora com estrutura em torno do níquel(II) com átomos doadores N₂O₂ diferente dos complexos estudados na literatura, que apresentam como átomos doadores o P e/ou o S ou o N. Outra contribuição deste trabalho foi mostrar a dependência da atividade catalítica com o pKa da fonte doadora de próton, tal que a atividade catalítica só foi observada com o CF₃COOH em DMSO e em DMF, onde o pKa apresenta um valor maior, o sobrepotencial também foi maior.

A reação de **[Ni(acac)₂] com etilenodiamina** em meio aquoso e na presença de O₂ levou a um processo de quebra da ligação C-C com formação de acetato. Essa reação não tem precedente descrito na literatura, embora seja possível que um mecanismo semelhante ao observado na enzima de níquel ARD seja operante neste caso.

A série de complexos [Ni(RHNCH₂CH₂NHR)₂(OO)]PF₆ (R = H, -CH₃ ou -CH₂CH₃; e (OO) = acac, CH₃CO₂) foi preparada para investigação do sistema aquoso [Ni(acac)₂]/en. O tamanho de grupos substituintes no átomo doador N da amina influencia na reação tal que com *N,N'*-deen só é formado o complexo **[Ni(*N,N'*-deen)₂(acac)]PF₆** e com R = -C(CH₃)₃ ou -C₆H₅, não ocorre reação, recuperando-se os reagentes utilizados na reação.

Observou-se que a reação de quebra do acetilacetato só ocorre em meio aquoso básico e diluído, na presença de oxigênio e do íon Ni²⁺, o que sugeriu um mecanismo de reação semelhante ao observado para as enzimas dioxigenase acirredutona, ARD, visto que nesta enzima o processo ocorre no sítio com Ni²⁺ e na presença de O₂.

O complexo **[Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆** obtido na síntese a partir do **[Ni(acac)₂]** apresentou propriedades únicas. A reação deste complexo na presença de MeOH/H₂O apresentou um comportamento anômalo, levando a um produto cuja estrutura, por análises efetuadas, sugerem que deve apresentar os ligantes etilenodiamina coordenados de forma bidentada e em ponte.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Um dos ramos no desenvolvimento de catalisadores para evolução de H₂ é o estudo de complexos de metais de coordenação. Estes estudos são relativamente recentes e, o artigo de Felton e colaboradores⁵³ publicado em 2006, sugere um procedimento para o estudo de desenvolvimento de catalisadores de tal forma que possibilita a comparação entre as várias condições de ensaios.

O processo completo de desenvolvimento do catalisador, até a utilização tecnológica em uma célula a combustível, compreende as etapas de síntese e caracterização dos compostos, a realização dos ensaios de atividade catalítica pela técnica de voltametria cíclica (determinação do sobrepotencial e eficiência) e estudos da eficiência dos compostos ancorados no eletrodo.

A atividade catalítica para evolução de hidrogênio exibida pelos complexos macrocíclicos mostra que seria interessante o estudo com outros metais e/ou com modificações na estrutura do macrocíclico. Os objetivos destas mudanças seriam de ajuste das propriedades termodinâmicas dos complexos para que a formação do H₂ seja no ou próxima do equilíbrio $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, evitando altas energias na formação de intermediários⁸³ e aumentar a eficiência, além de evitar a degradação do complexo.

Considerando o complexo macrocíclico **[NiNiL3](ClO₄)₂**, que se mostrou resistente à degradação, as propriedades termodinâmicas poderiam ser ajustadas pela troca de um íon níquel(II) por outro íon metálico como, por exemplo, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ru²⁺, gerando complexos heterobimetálicos. Outra possibilidade seria obter complexos mono- ou binucleares com estes outros íons metálicos de forma homonuclear ou combinações heterobinucleares. A sugestão dos íons metálicos de cobalto ou de ferro se justifica pela atividade catalítica de outros complexos relatados na literatura^{73,766,77}, e complexos macrocíclicos heterobinucleares de CuNi são conhecidos na literatura^{67,103}, mas não foram investigados com a finalidade de catálise na evolução de H₂.

As modificações na estrutura para o ajuste das propriedades termodinâmicas poderia ser a troca do oxigênio fenólico por enxofre, que mudaria de uma base dura para uma base macia, usar outro grupo que não o metil na posição *para* do anel

aromático, usar outras diaminas que não a 1,3-propanodiamina ou a dietilenotriamina para fechar o macrocíclico, obtendo cadeias laterais diferentes¹⁰³.

Também seria interessante aprofundar o estudo do complexo macrocíclico **[NiNiL3](ClO₄)₂**, com relação à adsorção no eletrodo e verificar a eficiência catalítica nestas condições. Outra possibilidade a ser explorada é verificar a possibilidade de manter o complexo em nanotubos de carbono para, então, ser depositado como um filme sobre o eletrodo⁴⁹.

Esta é uma área da pesquisa em química a ser explorada e interessante no sentido de entender a química básica, isto é, os processos a nível molecular (influência de diferentes metais coordenados a uma mesma estrutura de ligantes, ajuste das propriedades doadoras/receptoras de prótons/hidretos, entre outras) e interessante no sentido da possibilidade de uma aplicação tecnológica dentro do contexto energético.

REFERÊNCIAS

- 1 OCHIAI, E. An evolution of bioinorganic chemistry from molecular to geological level—Daryle H. Busch's contribution. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1812.
- 2 FREZARD, F.; SCHETTINI, D.A.; ROCHA, O.G.F., DEMICHELI, C. Lipossomas: propriedades físico-químicas e farmacológicas, aplicações na quimioterapia à base de antimônio. *Quím. Nova*, **2005**, 28, 511.
- 3 BRODERICK, J.B., COUCOUVANIS, D. Bioinorganic Chemistry. *Cur. Opinion Chem. Biol.* **2003**, 7, 157
- 4 ARNESANO, F., BANCI, L., BERTINI, I., CAPOZZI, F., CIOFI-BAFFONI, S., CIURLI, S., LUCHINAT, C., MANGANI, S., ROSATO, A., TURANO, P., VIEZZOLI, M.S. An Italian contribution to structural genomics: Understanding metalloproteins. *Coord.Chem.Rev.*, **2006**, 250,1419
- 5 SCOTT B. MULROONEY, S.B., HAUSINGER, R.P. Nickel uptake utilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, **2003**, 27,239.
- 6 HALCROW, M.A., CHRISTOU, G. Biomimetic Chemistry of Nickel. *Chem.Rev.*, **1994**, 94,2421.
- 7 (a) BARTHA, R., ORDAL, E.J. Nickel-dependent chemolithotrophic growth of two *Hydrogenomonas* strains. *J. Bacteriol.*, **1965**, 89, 1015. (b) S.B. MULROONEY, R.P. HAUSINGER. Nickel Uptake and Utilization by Microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, **2003**, 27,239-261
- 8 RAGSDALE, S.W. Nickel-based Enzyme Systems. *J. Biol. Chem.*, **2009**, 284, 18571.
- 9 MILLER, A.F., Redox Tuning over almost 1 V in a Structurally Conserved Active Site: Lessons from Fe-Containing Superoxide Dismutase. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 501.

10 HOLLIGER, C., PIERIK, A.J., REIJERSE, E.J., HAGEN, W.R. A Spectroelectrochemical Study of Factor F₄₃₀ Nickel (II/I) from Methanogenic Bacteria in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5651.

11 VIGATO, P.A., TAMBURINI, S. The Challenge of Cyclic and acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1717.

12 STRAGANZ, G.D., HOFER, H., STEINER, W., NIDETZKY, B. Electronic substituent effects on the cleavage specificity of a non-heme Fe-dependent β -diketone dioxygenase and their mechanistic implications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12202.

13 STRAGANZ, G.D., NIDETZKY, B. Reaction coordinate analysis for β -diketone cleavage by the non-heme Fe-dependent dioxygenase Dke1. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12306.

14 SZAJNA, E., ARIF, A.M., BERREAU, L.M. Aliphatic carbon-carbon bond cleavage reactivity of a mononuclear Ni(II) *cis*- β -keto-enolate complex in the presence of base and O: A model reaction for acireductone dioxygenase (ARD). *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17186.

15 GRUBEL, K., FULLER, A.L., CHAMBERS, B.M., ARIF, A.M., BERREAU, L.M. O₂-Dependent Aliphatic Carbon-Carbon Cleavage Reactivity in a Ni(II) Enolate Complex Having a Hydrogen Bond Donor Microenvironment; Comparison with a Hydrophobic Analogue. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1071.

16 JACQUES, P.A.; ARTERO, V.; PÉCAUT, J.; FONTECAVE, M. Cobalt and Nickel Diimine-dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2009**, 49, 20627

17 DuBOIS, M. R.; DuBOIS, D. L. The Role of Pendant Bases in Molecular Catalysts for H₂ Oxidation and Production. *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 805

- 18** HU, X., COSSAIRT, B.M., BRUNSCHWIG, B.S., LEWIS, N.S. PETERS, J.C. Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Cobalt Difluoroboryl-diglyoximate Complexes. *Chem. Comm.*, **2005**, 4723
- 19** LUBITZ, W., REIJERSE, E., van GASTEL, M. [NiFe] and [FeFe] Hydrogenases Studied by Advanced Magnetic Resonance Techniques. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4331.
- 20** MARR, A.C.; SPENCER, D.J.E.; SCHRÖDER, M. Structural Mimics for the Active Site of [NiFe] hydrogenase. *Coord. Chem. Reviews*, **2001**, 219–221, 1055.
- 21** ALPER, J. Water Splitting Goes au Naturel. *Science*, **2007**, 299, 1686
- 22** HIGUCHI, Y., OGATA, H., MIKI, K., UASUOKA, N., YAGI, T. Removal of the Bridging Ligand Atom at the Ni-Fe Active Site of [NiFe] Hydrogenase upon Reduction with H₂, as Revealed by X-ray Structure analysis at 1.4 Å Resolution *Structure*, **1999**, 7, 549.
- 23** BOUWMAN, E., REEDIJK, J. Structural and Functional Models Related to the Nickel Hydrogenases. *Coord. Chem. Reviews*, **2005**, 249, 1555.
- 24** YAMAMURA, T., MIYAMAE, KATAYAMA, Y., SASAKI, Y. Nickel Thiolates. Simple Synthesis, the Behavior upon Protolysis and Oxidation Potentials. *Chem. Lett.*, **1985**, 269.
- 25** CANAGUIER, S., ARTERO, V., FONTECAVE, M. Modelling NiFe Hydrogenases: nickel-based Electrocatalysts for Hydrogen Production. *Dalton Trans.*, **2008**, 315.
- 26** ARTERO, V., FONTECAVE, M. Some General Principles for Designing Electrocatalysts with Hydrogenases Activity. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1518.
- 27** COLLMAN, J.P. Coupling H₂ to Electron Transfer. *Nat. Struct. Biol.*, **1996**, 3, 213.

- 28** BOUWMAN, E., REEDIJK, J. Structural and Functional Models Related to the Nickel Hydrogenases. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1555.
- 29** FISHER, B.J., EISENBERG, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt. *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, 102,7361
- 30** COLLIN, J.P., JOUAITI, A., SAUVAGE, J.P. electrocatalytic Properties of (tetraazacyclotetradecane)nickel(2+) and Ni2(biscyclam)4+ with Respect to Carbon Dioxide and Water Reduction. *Inorg.Chem.*, **1988**,27,1986
- 31** EFROS, L.L., THORP,H.H., BRUDVIG, G.W. CRABTREE, R.H. Towards a Functional Model of Hydrogenase: Electrocatalytic Reduction of Protons by a Nickel Complex. *Inorg.Chem.*, **1992**,31,1722
- 32** SELMANN, d., PRAKASH, R., HEINEMANN, F.W. Activation oh H₂and CO by Sulfur-Rich Nickel Model Complexes for [NiFe] Hydrogenases and CO Dehydrogenases. *Eur.J.Inorg.Chem.*, **2004**, 1847
- 33** JAMES,T.L.; CAI,L.; MUETTERTIES,M.C.; HOLM,R.H. DIHYDROGEN EVOLUTION BY PROTONATION REACTIONS OF NICKEL(I). *Inorg.Chem.*, **1996**, 35, 4148
- 34** WILSON, A.D., SHOEMAKER, R.K., MIEDANER, A., MUCKERMAN, J.T., DuBOIS, M.R., DuBOIS, D.L. Nature of Hydrogen Interactions with Ni(II) Complexes Containing Cyclic Phosphine Ligands with Pendant Nitrogen Bases. PNAS, **2007**,104,6951
- 35** CURTIS, C.J., MIEDANER, A., CIANCANELLI, R., ELLIS, W.W., NOLL, B.C., DuBOIS,M.R., DuBOIS, D.L. [Ni(Et₂PCH₂NMeCH₂PEt₂)₂]²⁺ as a Functional Model for Hydrogenases. *Inorg.Chem.*, **2003**,42,216.
- 36** CURTIS,C.J.; MIEDANER,A.; ELLIS,W.W.;DUBOIS,D.L. Measurement of the hydride donor abilities of [HM(diphosphine)₂]⁺ complexes (M = Ni, Pt) by heterolytic activation of hydrogen. *J.Am.Chem.Soc.*, **2002**,124, 1918.

- 37** BERNING, D.E., NOLL, B.C., DuBOIS,D.L., Relative Hydride, Proton, and Hydrogen Atom Transfere Abilities of [HM(diphosphine)₂]PF₆ Complexes (M=Pt, Ni). *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11432.
- 38** ELLIS, W.W., MIEDANER,A., CURTIS,C.J., MILLER,S.M, GIBSON,D.H., DuBOIS,D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,124, 1926.
- 39** RAEBIGER,J.W., MIEDANER,A., CURTIS,C.J., MILLER,S.M, ANDERSON,O.P., DuBOIS, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5502.
- 40** LIU,P.; RODRIGUEZ,J. A. Catalysts for Hydrogen Evolution from the [NiFe] Hydrogenase to the Ni₂P(001) Surface: The Importance of Ensamble Effect. *J.Am.Chem.Soc.*, **2005**,127, 14871.
- 41** GRECO, C., BRUSCHI, M., De GIOIA, L., RYDE, U. A QM/MM Investigation of the Activation and Catalytic Mechanism of Fe-Only Hydrogenases. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5911.
- 42** FAN, H.-J., HALL, M.B. A Capable Bridging Ligand for Fe-Only Hydrogenases: Density Functional Calculations of a Low-Energy Route for Heterolytic Cleavage and Formation of Dihydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3828.
- 43** DuBOIS, M.R., DuBPOIS, D.L. The Role of Pendant Bases in Molecular Catalisys for H₂ Oxidation and Production. *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 805.
- 44** SONG,L.-C., WANG, H.-T., GE, J.-H., MEI, S.-Z., GAO, J., WANG, L.-X., GAI,B., ZHAO,L.-O., YAN, J., WANG, Y.-Z. Investigations on the Active Site Models of [FeFe]-Hydrogenases: Synthesis, Structure, and Properties of N-Functionalized Azadithiolatodiiron Complexes Containing Mono- and Diphosphine Ligands. *Organometallics*, **2008**, 27, 1409.
- 45** EZZAHER, S., CAPON, J.-F., GLOAGUEN, F., PÉTTILLON, F.Y., SCHOLLHAMMER, P., TALARMIN, J., KERVAREC, N. Influence of a Pendant Amine in the Second Coordination Sphere on Proton Transfer at a Dissymmetrically

Disubstituted Diiron System Related to the [2Fe]_H Subsite of [FeFe]H₂ase. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2.

46 Kim, Mi-Sun; Baek, Jin-Sook, Lee, J. K. Comparison of H₂ Accumulation by *Rhodobacter sphaeroids* KD131 and its Uptake hydrogenase and PHB Synthase Deficient Mutant. *Int.J.Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 121

47 DAS, D.; VEZIROGLU, T.N. Hydrogen Production by Biological Processes: a Survey of Literature. *Int.J.Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 13

48 PINTO, F.A.L.; TROSHINA, O.; LINDBLAD, P. A Brief Look at Three Decades of Research on Cyanobacterial Hydrogen Evolution. *Int.J.Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 1209

49 Le GOFF, A., ARTERO, V.; JOUSSELME, B.; TRAN, P.D.; GUILLET, N; MÉTAYÉ, R.; FIHRI, A.; PALACIN, S.; FONTECAVE, M. From Hydrogenases to Noble Metal-Free Catalytic Nanomaterials for H₂ Production and Uptake. *Science*, **2009**, 326, 1384

50 SAVÉANT, J.-M. Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2348.

51 MUNICHANDRAIAH, N. Electrocatalysis. *J. Indian Inst. Science*, **2010**, 90, 261.

52 BARD, A.J., FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**. New York: John Wiley & Sons. 1980.

53 FELTON, G.A.N., GLASS, R.S., LICHTENBERGER D.L., EVANS, D.H. Iron-only Hydrogenase mimics. Thermodynamic Aspects of the of Electrochemistry to Evaluate Catalytic Efficiency for Hydrogen Generation. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9181

54 BROOKER, S. Complexes of thiophenolate-containing Schiff-base macrocycles and their amine analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, **2001**, 222, 33.

55 ROBSON, R.; PILKINGTON, N.H. Complexes of binucleating ligands. *Australian Journal of Chemistry*, **1970**, 23, 2225.

56 CASELLATO, U.; VIGATO, P.A.; FENTON, D.E.; VIDALI, M. Compartmental Ligands: routes to homo- and heterodinuclear complexes. *Chemical Society Reviews*, **1979**, 8, 199.

57 ZANELLO, P., TAMBURINI, S.; VIGATO, P.A., MAZZOCHIN, G.A. Syntheses, structure and electrochemical characterization of homo- and heterodinuclear copper complexes with compartmental ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **1987**, 77, 165.

58 COLLINSON, S.R., FENTON, D.E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. *coordination Chemistry Reviews*, **1996**, 148, 19.

59 RAIMONDI, A.C.; HITCHCOCK, P.B.; LEIGH, G.J.; NUNES, F.S. Synthesis and crystal structure of a novel tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complexes: Asix-coordinate iron-protein model. *Jornal of Chemical Crystallography*, **2002**, 32, 363.

60 RAIMONDI, A.C.; SOUZA, V.de; TOMA, D.J.; EVANS, D.J.; HASEGAWA, T. NUNES, F.S. Spectroscopic, redox and magnetic properties of a tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complexes: A model compound for iron-protein. *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 61, 1929.

61 SAMULEWSKI, R.B., ROCHA, J.C., FUGANTI, O., STIELER, R., LANG,E.S., VAZ, M.G.F., NUNES, F.S. Structure, spectroelectrochemistry and magnetic properties of a dicobalt(II)–tetraiminodiphenolate complex. *J. Mol. Structure*, **2010**, 984, 354.

62 RAIMONDI, A. C. Complexos macrocíclicos homo- e heterobimetálicos de ferro, manganês, rutênio, vanádio e molibdênio. Síntese, propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e catálise redox. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba(2008).

- 63** SAMULEWSKI, R.B. Complexos Macroclícos Polinucleares Mediados Por Ponte Cianeto. Síntese, Caracterização E Aplicações Em Química Supramolecular. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba(2011).
- 64** PROTASIEWYCK, G. M. Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Macroclícos Iminooxímicos de Cobre(II), Ferro(II) e Vanádio (II/III/IV). Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba (2005).
- 65** ISHIRUJI, F. H. O. Síntese e Caracterização de Complexos Tetraazamacroclícos Mononucleares e Polinucleares mediados via Ponte Cianeto. Dissertação de Mestrado.UFPR, Curitiba (2007).
- 66** CHARLES, R.G., PAWLIKOWSKI, M.A. Comparative Heat Stabilities of Some Metal Acetylacetonate Chelates. *J. Phys. Chem.*, **1958**, 440
- 67** NISHIO, J., OKAWA, H., OHTSUKA, S., TOMONO,M. Heterodinuclear Ni(II)M(II) (M=Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Complexes of a Phenol-based Dinucleating Macrocycle with Dissimilar 4- and 5-coordination Sites. *Inorg. Chim. Acta*,**1994**, 218, 27.
- 68** DUTTA, B., BAG, P., ADHIKARY,B., FIRKE, U., NAG, K. Efficient proton-templated synthesis of 18- to 38-membered tetraimino(amino)diphenol macrocyclic ligands: structural features and spectroscopic properties. *J.Org. Chem.*, **2004**, 69, 5419.
- 69** FARAGO, M.E., JAMES, J.M., TREW, V.C.G. Complexes of Nickel (II) with Ethylenediamine and Perchlorate or Tetra phenylborate. *J. Chem.Soc.A*, **1967**, 820.
- 70** BOSNICH, B. An interpretation of the circular dichroism and electronic spectra os salicylaldimine complexes of square-coplanar diamagnetic nickel(II). *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 627.
- 71** LEVER, A.B.P. Inorganic Eletronic Spectroscopy. 2^a Ed. Elsevier. New York (1986).

72 WILSON, A.D., NEWELL, R.H., McNEVIN, M.J., MUCKERMAN, J.T., DuBOIS, M.R., DuBOIS, D.L. Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 358

73 CANAGUIER, S., VACCARO, L., ARTERO, V., OSTERMANN, R., PÉCAUT, J., FIELD, M.J., FONTECAVE, M. Cyclopentadienyl Ruthenium-Nickel Catalyst for Biomimetic Hydrogen Evolution: Electrocatalytic Properties and Mechanistic DFT Studies. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9350.

74 CANAGUIER, S., FIELD, M., OUDART, Y., PÉCAUT, J., FONTECAVE, M., AND ARTERO, V. A Structural and Functional Mimic of the Active Site of NiFe Hydrogenases. *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 5876.

75 LI, P., WANG, M., CHEN, L., LIU, J., ZHAO, Z., SUN, L. Structures, Protonation, and Electrochemical Properties of Diiron Dithiolate Complexes Containing Pyridylphosphine Ligands. *Dalton Trans.*, 1919, **2009**

76 JACQUES, P.A.; ARTERO, V.; PÉCAUT, J.; FONTECAVE, M. Cobalt and Nickel Diimine-dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2009**, 49, 20627.

77 BARTON, B.E., RAUCHFUSS, T.B. Hydride-Containing Models for the Active Site of the Nickel-Iron Hydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14877

78 GRITZNER, G., KUTA, J. Recommendations on Reporting Electrode Potentials in Nonaqueous Solvent. *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 461

79 BORDWELL, F.G. Equilibrium Acidities in Dimethyl Sulfoxide Solution, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 456.

80 FOURMOND, V.; JACQUES, P.A.; FONTECAVE, M.; ARTERO, V. H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 10338

81 WILSON, A.D., SHOEMAKER, R.K., MIEDANER, A., MUCKERMAN, J.T., DuBOIS, M.R., DuBOIS, D.L. Nature of Hydrogen Interactions with Ni(II) Complexes Containing Cyclic Phosphine Ligands with Pendant Nitrogen Bases. *PNAS*, **2007**, 104, 6951

82 OUDART, Y., ARTERO, V., PÉCAUT, J., LEBRUN, C., FONTECAVE, M. Dinuclear Nickel-Ruthenium Complexes as Functional Bio-Inspired Models of [NiFe] Hydrogenases, *J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2613.

83 FRAZE, K., WILSON, A.D., APPEL, A.M., DuBOIS, M.R., DuBOIS, D.L. Thermodynamic Properties of the Ni-H Bond in Complexes of the Type $[\text{HNi}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}_2^{\text{R}'})_2(\text{BF}_4)]$ and Evaluation of Factors That Control Catalytic Activity for Hydrogen Oxidation/Production. *Organomet.*, **2007**, 26, 3918

84 CARROLL, M.E., BARTON, B.E., GRAY, D.L., MACK, A.E., RAUCHFUSS, T.B. Active-Site Models for the Nickel-Iron Hydrogenases: Effects of Ligands on Reactivity and Catalytic Properties. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9554

85 WOPSCHALL, R.H., SHAIN, I. Effects of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 1514.

86 NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc; New York (1997).

87 MARTIN, M.G.M.B., HÖRNER, M., BEHM, M.B., NUNES, F.S. Synthesis and molecular structure of *bis*(ethylenediamine)acetatonickel(II)-hexafluorophosphate complex, $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{PF}_6$. An unexpected acetylacetonate cleavage reaction. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1229

88 HIGGINSON, W.C.E., NYBURG, S.C., WOOD, J.S. The Molecular Structures of Lifschitz Nickel(II) Complexes. I. The Preparation and Electronic Absorption Spectra of Blue and Yellow Forms of Bis(*meso*-stilbenediamine)nickel(II) Dichloroacetate. *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 463.

- 89** GONZÁLEZ, E., RODRIGUE-WITCHEL, A., REBER, C. Absorption Spectroscopy of Octahedral nickel (II) Complexes: A case study of interactions between multiple electronic excited states. *Coord. Chem.Rev.*, **2007**, 251, 351
- 90** HARDING, P. HARDING, D.J., PHONSRI, W., SAITHONG, S., PHETMUNG, H. Synthesis and electrochemical studies of octahedral nickel β -diketonate complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 78.
- 91** SILVA, M.A.V.R., SILVA, M.D.M.C.R., MONTE, M.J.S., GONÇALVES, J.M., FERNANDES, E.M.R. Energetics of metal-ligand binding in copper (II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1257.
- 92** COTTON, F.A., HOLM, R.H. Spectral Investigations of Metal Complexes of β -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80,5658.
- 93** ZHANG, F. R. F. FAN., A. J. BARD, Electrochemistry of Oxygen in Concentrated NaOH Solutions: Solubility, Diffusion Coefficients, and Superoxide Formation *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 177.
- 94** FUKUDA, Y.; ISHIGE, M.; KURODA, K.; SONE, K.; SUZUKI, Y.; YANO, S.; YOSHIKAWA, S. Hydroxide Addition to the Cobalt(III) Mixed Ligand Complex, (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonato)Bis(Ethylenediamine) Cobalt(III) Perchlorate. *Chem. Lett.*, **1981**, 1699.
- 95** LEVER, A.B.P., MANTOVANI, E. Isotopic Studies of the Metal-Ligand Bond. Part III. The far Infrared Spectra of Some Tetragonal Diamine Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II): Studies of the Metal-nitrogen Bond, as a Function of Metal Ion and of Spin State. *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 1567.
- 96** JIA, D.-X., DAÍ, J., ZHU, Q.-Y., ZHANG, Y., GU, X.-M., Syntheses, crystal structures and thermoanalyses of thiostannates $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{S}_6$. *Polyhedron*, **2004**, 23, 937.

97 BERTINI, I., TURANO, P., VILA, A.J. Nuclear Magnetic Resonance of paramagnetic metalloproteins. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 2833.

98 KAUPP, M., KÖHLER, F.H., Combining NMR spectroscopy and quantum chemistry as tools to quantify spin density distributions in molecular magnetic compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2376.

99 RUIZ, E., CIRERA, J., ALVAREZ, S. Spin density distribution metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2649.

100 HO, F. F.-L., REILLEY, C.N. Conformational studies of chelated ethylenediamines by nuclear magnetic resonance. Paramagnetic Nickel (II) complexes of N-alkylethylenediamines. *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1835.

101 HO, F. F.-L., REILLEY, C.N. Conformational studies of chelated ethylenediamines by nuclear magnetic resonance. *Anal. Chem.*, **1970**, 89, 5788.

102 IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Electrochemical Methods.** Weinheim: Wiley-VCH:2002.

103 KONG, D., MAO, J., MARTELL, A.E., CLEARFIELD, A. Stability studies of homodinuclear metal (M = Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II)) Complexes and heterodinuclear complex (M = Cu(II), M' = Ni(II), Co(II), Fe(II), Zn(II) Cd(II)) with a new 26-membered hexaazamacrocyclic ligand and X-ray structure of dinickel complex. *Inorg. Chim Acta*, **2002**, 338, 78.

ANEXO I**Dados cristalográficos refinados para o complexo [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆**

Código de identificação	p43212	
Fórmula empírica	C6 H19 F6 N4 Ni O2 P	
Massa molar	382.93	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	P4 ₁ 2 ₁ 2 (Nº 92)	
Dimensões da célula unitária	a = 9.7544(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.7544(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 31.2097(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2969,55(11) Å ³	
Z	8	
Densidade (calculada)	1.713 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1.485 mm ⁻¹	
F(000)	1568	
Tamanho do cristal	0.42 x 0.41 x 0.28 mm ³	
Faixa de θ para coleta de dados	2.46 a 28.81°	
Índice de faixas	-13 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -43 ≤ l ≤ 22	
Reflexões coletadas	17768	

Reflexões independentes	4322 [R(int) = 0.0302]
Integralidade para $\theta = 28.81^\circ$	99.9 %
Transmissão máxima e mínima	0.6812 e 0.5743
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F^2
Dados / restrições / parâmetros	4322/ 0 / 214
Perfeição do ajuste em F^2	1.024
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1007
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1041
Maior diferença entre pico e vale	0.639 e $-0.609e.\text{\AA}^{-3}$

ANEXO II**Dados cristalográficos refinados para o complexo [Ni(N,N'-deen)₂(acac)]PF₆**

Código de identificação	ibca	
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₃₆ F ₆ N ₄ Ni O ₂ P	
Massa molar	532.18	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrômbico	
Grupo espacial	Ibca	
Dimensões da célula unitária	a = 12,3740(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15,6440(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 26,5728(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5143,9(2) Å ³	
Z	8	
Densidade (calculada)	1.374 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	0,879 mm ⁻¹	
F(000)	2232	
Tamanho do cristal	0.69 x 0.42 x 0.39 mm ³	
Faixa de θ para coleta de dados	2.60 a 29.99°	
Índice de faixas	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -36 ≤ l ≤ 37	

Reflexões coletadas	32319
Reflexões independentes	3752 [R(int) = 0.0357]
Integralidade para $\theta = 29.99^\circ$	99.9 %
Transmissão máxima e mínima	0.7256 e 0.5823
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F^2
Dados / restrições / parâmetros	3752/ 0 /145
Perfeição do ajuste em F^2	1.040
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0701, wR2 = 0.2279
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1171, wR2 = 0.2872
Maior diferença entre pico e vale	0.511 e $-0.519 \text{ e. \AA}^{-3}$
