

**GERALDO ROBERTO FRIEDERMANN**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTRO-  
ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS MACROCÍCLICOS  
DO TIPO DIBENZO-TETRAAZANULENOS  
ANÁLOGOS A METALOPORFIRINAS**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de Concentração: Química Inorgânica, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirley Nakagaki**

**Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich**

**CURITIBA  
2001**

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E  
ESPECTROELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS DIBENZOTETRA-  
AZAANULENOS ANÁLOGOS A METALOPORFIRINAS**

por

**GERALDO ROBERTO FRIEDERMANN**

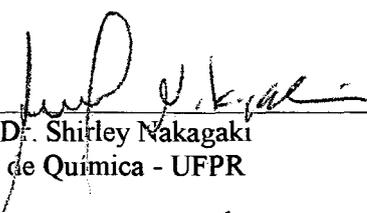
Dissertação aprovada como requisito

parcial para a obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Shirley Nakagaki  
Deptº de Química - UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sidney L. Ribeiro  
Instituto de Química - UNESP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sueli Maria Drechsel  
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 17 de agosto de 2001.

Dedico esta dissertação à minha mãe Valentina que sempre me incentivou a continuar, ao meu pai Alfredo (em memória) que, onde estiver, sempre me ajudou, e às minhas irmãs Izolda e Ivone.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki, pela orientação, sugestões, discussões, paciência, incentivo, estímulo e amizade, e por ter me aturado desde o período da Iniciação Científica começado em 1996.

Ao Prof. Antonio S. Mangrich, pela co-orientação, sugestões, discussões e pela confiança e oportunidade de ter disponibilizado o Espectrômetro de EPR para minha pesquisa.

À Prof<sup>a</sup>. Sueli Drechsel, pelas discussões e sugestões, e pelo empréstimo materiais de Eletroquímica.

Ao Prof. Carlos Jorge da Cunha, pelas discussões e sugestões, principalmente sobre a determinação da densidade de spins.

Ao Prof. Joaquim Delphino Da Motta Neto, pelas discussões e cálculos teóricos, que apesar de não fazerem parte deste trabalho, ajudaram o seu melhor entendimento.

Aos Professores Jaisa Soares e Fábio Souza Nunes, pelas discussões e idéias, e principalmente pelo fornecimento de nitrogênio líquido, imprescindível para o estudo de RPE a baixa temperatura.

Ao Prof. Eduardo Lemos de Sá, pelas discussões e empréstimos de materiais de eletroquímica e pelas trocas de informação sobre programas de cálculo teórico.

À Profa. Stela Maris Romanowski pelas sugestões e discussões.

Ao Prof. Flávio Matsumoto pelas idéias e pelo empréstimo de livros.

Ao Prof. Harley Paiva Martins pelas idéias e sugestões.

À Profa. Lúcia Mascaro pelas idéias e pelo empréstimo de materiais.

Ao Juliano, da oficina de vidros, pelas inúmeras montagens de eletrodos.

Ao Angelo, pela obtenção dos espectros de RMN.

Ao Oscar e a equipe da oficina de manutenção pelos diversos serviços.

A todos os funcionários, e demais professores do Departamento de Química.

Ao PADCT pelo financiamento do Espectrômetro de RPE.

Ao LACTEC pelas análises químicas.

Aos colegas de pós-graduação.

Aos colegas do trabalho com os compostos TMTAA, Maurício e Rodrigo, pela colaboração.

A todos os demais colegas do laboratório de Bioinorgânica, Matilte, Renata, André, Silvana, Clovis, Flávio, Luciana, Giovana, Angela, Antônio, Dayane, Pedro, Juciane, Gisele, Rúbia, José Luís, Marco Aurélio.

À FUNPAR e UFPR pela manutenção do programa de pós-graduação.

Ao povo brasileiro que, por seus impostos, mantém nossa Universidade.

A DEUS, pela inspiração, força e saúde, e porque sem ELE eu não poderia agradecer nenhum dos anteriores.

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIACÕES .....	xii
NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS .....	xiii
LISTA DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS .....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
<b>1 INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
1.1 SÍNTESE TEMPLATE .....	6
1.2 A SÍNTESE DE COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	7
1.3 A ESPECTRO-ELETROQUÍMICA DE RPE .....	12
1.4 OBJETIVO GERAL .....	14
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
2.1 TRATAMENTO DOS REAGENTES E SOLVENTES .....	16
2.1.1 Purificação de Gás de Argônio .....	16
2.1.2 Purificação de Etanol e Metanol .....	17
2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	18
2.3 PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	20
2.3.1 Purificação por Recristalização .....	20
2.3.2 Purificação por Coluna Cromatográfica .....	20
2.4 DESMETALAÇÃO DOS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS PARA A OBTENÇÃO DOS LIGANTES LIVRES .....	21
2.5 METALAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	23
2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS .....	24
2.6.1 Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis .....	24
2.6.2 Determinação da Absortividade Molar .....	24
2.6.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho .....	25
2.6.4 Caracterização por Ressonância Magnética de Hidrogênio - <sup>1</sup> H-RMN .....	25
2.6.5 Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE .....	26
2.6.6 Caracterização por Eletroquímica - Voltametria Cíclica .....	26
2.7 ESPECTRO-ELETROQUÍMICA - RPE E ELETROQUÍMICA A POTENCIAL CONTROLADO .....	28
2.8 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SPINS DESEMPARELHADOS NOS ESTUDOS DE RPE .....	29
2.9 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS .....	30
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
3.1 OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS MACROCÍCLICOS .....	32
3.1.1 Síntese dos Compostos Tetraazaanulenos pelo Método Template .....	32
3.1.2 Obtenção dos Compostos Macrocíclicos de Níquel II .....	34
3.1.2.1 Síntese do tetrametil-diclorobenzotetraazaanuleno de níquel II - NTC .....	34
3.1.2.2 Síntese do tetrametil-dibenzotetraazaanuleno de níquel II - NTH .....	35
3.1.2.3 Síntese do dimetil-diisobutil-dibenzotetraazaanuleno de níquel II - NDH .....	37
3.1.2.4 Síntese do dimetil-diisobutil-diclorobenzotetraazaanuleno de níquel II - NDC .....	39
3.1.2.5 Síntese do tetrametil-ditoluiltraazaanuleno de níquel II - NTM .....	40
3.1.2.6 Síntese do tetrametil-di-3,4diclorobenzotetraazaanuleno de níquel II - NTC <sub>2</sub> .....	41
3.1.2.7 Síntese do dietil-tetrametil-dibenzotetraazaanuleno de níquel II - NEH .....	42
3.1.3 Desmetalação para Obtenção dos Ligantes Livres .....	43
3.1.3.1 Obtenção dos macrocíclicos desmetalados HTH, HTC e HDH .....	44
3.1.4 Obtenção dos Compostos Macrocíclicos de Cobre II .....	48
3.1.4.1 Síntese template do tetrametil-diclorobenzotetraazaanuleno de cobre II - CTC .....	48

3.1.4.2 Síntese do tetrametil-dibenzotetraazaanuleno de cobre II (CTH) pela metalação do ligante livre HTH com o íon cobre II.....	50
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS.....	52
3.2.1 Espectroscopia UV-Vis.....	52
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	56
3.2.2.1 Caracterização do HTH.....	56
3.2.2.2 Caracterização do HTC.....	58
3.2.2.3 Caracterização do NTH.....	59
3.2.2.4 Caracterização do NTC.....	60
3.2.2.5 Caracterização do NDH.....	61
3.2.2.6 Caracterização do NDC.....	62
3.2.2.7 Compostos de Cobre.....	63
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	65
3.2.3.1 Caracterização do HTH.....	65
3.2.3.2 Caracterização do NTH.....	67
3.2.3.3 Caracterização do CTH.....	68
3.2.3.4 Caracterização do CTC.....	70
3.2.3.5 Caracterização do NTC.....	71
3.2.3.6 Caracterização do NDH.....	73
3.2.3.7 Caracterização do NEH.....	74
3.2.3.8 Comparação das bandas características de infravermelho dos compostos dibenzotetraazaanulenos.....	76
3.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS - VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	78
3.3.1 Compostos Não Metalados.....	78
3.3.2 Compostos de Cobre.....	82
3.3.3 Compostos de Níquel.....	84
3.3.4 Análise Comparativa dos Potenciais Redox dos Compostos Dibenzotetraazaanulenos.....	88
3.3.4.1 Efeito nos potenciais redox causado pelo substituinte cloro nos anéis benzênicos do macrocíclico.....	89
3.3.4.2 Efeito nos potenciais redox devido a presença do substituinte metila nos anéis benzênicos da estrutura do anel macrocíclico.....	91
3.3.4.3 Substituinte iso-butila na estrutura do anel macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox.....	92
3.3.4.4 Metalação do macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox.....	93
3.3.4.5 Substituinte etila na posição R <sub>3</sub> do macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox.....	95
3.3.4.6 Previsão de possíveis potenciais redox para novos compostos dibenzotetraazaanulenos.....	95
3.4 ESTUDOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA - RPE.....	100
3.4.1 Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Cobre.....	101
3.4.2 Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Níquel.....	104
3.5 ESTUDOS DE ESPECTRO-ELETROQUÍMICA A POTENCIAL CONTROLADO.....	112
3.5.1 Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Níquel.....	112
3.5.2 Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Cobre.....	118
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>120</b>
REFERÊNCIAS.....	124
APÊNDICE 1 DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	130
APÊNDICE 2 CÁLCULO PARA PREVISÃO DOS POTENCIAIS REDOX DE ALGUNS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	145
APÊNDICE 3 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ATRAVÉS DE RPE.....	153
ANEXO 1 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS.....	161
ANEXO 2 PUBLICAÇÕES.....	163

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ESTUDADOS.....	15
TABELA 2.1	REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	18
TABELA 3.1	ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS DE UV-VIS DOS DIBENZOTETRAAZA- ANULENOS.....	52
TABELA 3.2	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO HTH.....	56
TABELA 3.3	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO HTC.....	58
TABELA 3.4	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NTH.....	59
TABELA 3.5	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NTC.....	60
TABELA 3.6	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NDH.....	61
TABELA 3.7	CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NDC.....	62
TABELA 3.8	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO HTH.....	66
TABELA 3.9	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NTH.....	68
TABELA 3.10	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO CTH.....	69
TABELA 3.11	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO CTC.....	71
TABELA 3.12	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NTC.....	72
TABELA 3.13	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NDH.....	74
TABELA 3.14	ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NEH.....	76
TABELA 3.15	BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO, CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	76
TABELA 3.16	POTENCIAIS DE REDOX DOS COMPLEXOS TETRAAZAANULENOS.....	88
TABELA 3.17	VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO CLORO COMO SUBSTITUINTE NOS ANÉIS BENZÊNICOS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	90
TABELA 3.18	VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO RADICAL METILA NOS ANÉIS BENZÊNICOS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	92
TABELA 3.19	VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO GRUPO ISO- BUTILA COMO SUBSTITUINTE NA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	93
TABELA 3.20	VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO ÍON METÁLICO NA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	94
TABELA 3.21	VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO RADICAL ETILA NO SUBSTITUINTE R <sub>3</sub> DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	95
TABELA 3.22	POTENCIAIS REDOX PREVISTOS PARA OS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	96

TABELA 3.23	PREVISÃO DOS POTENCIAIS REDOX PARA OS COMPLEXOS DE COBALTO .....	96
TABELA 3.24	DADOS PARA CALCULAR A DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA DE NTH POR RPE .....	110
TABELA 3.25	FATOR $g$ DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL REDUZIDOS ELETROQUIMICAMENTE .....	117
TABELA A1.1	SOLUÇÕES DO COMPOSTO HTH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	131
TABELA A1.2	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DO COMPOSTO HTH .....	131
TABELA A1.3	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO HTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CCL_4$ .....	132
TABELA A1.4	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO HTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CHCl_3$ .....	132
TABELA A1.5	SOLUÇÕES DO COMPOSTO NTH PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	134
TABELA A1.6	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NTH .....	134
TABELA A1.7	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTH EM ALGUNS PONTOS - EM $CCL_4$ .....	134
TABELA A1.8	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CHCl_3$ .....	134
TABELA A1.9	COMPARAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTH EM ALGUNS PONTOS - EM $CHCl_3$ .....	135
TABELA A1.10	ABSORTIVIDADE MOLAR DO NTH EM ALGUNS PONTOS RELATADA POR BEREMAN .....	135
TABELA A1.11	SOLUÇÕES DO COMPOSTO CTH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	136
TABELA A1.12	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE CTH .....	137
TABELA A1.13	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO CTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CCL_4$ .....	137
TABELA A1.14	ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DA LITERATURA PARA O COMPOSTO CTH .....	137
TABELA A1.15	SOLUÇÕES DE NTC PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	138
TABELA A1.16	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NTC .....	139
TABELA A1.17	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTC NOS PRINCIPAIS PONTOS .....	139
TABELA A1.18	ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DA LITERATURA PARA O NTC .....	139
TABELA A1.19	SOLUÇÕES DO COMPOSTO NDH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	140
TABELA A1.20	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NDH .....	141
TABELA A1.21	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NDH NOS PRINCIPAIS PONTOS .....	141
TABELA A1.22	SOLUÇÕES DO NCD PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	142
TABELA A1.23	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DO NDC .....	142
TABELA A1.24	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO NDC NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CCl_4$ .....	142
TABELA A1.25	SOLUÇÕES DO CTC PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR .....	143
TABELA A1.26	DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE CTC .....	144
TABELA A1.27	ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO CTC NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM $CCL_4$ .....	144
TABELA A3.1	MEDIDAS DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO "WEAK PITCH" .....	155
TABELA A3.2	MEDIDAS DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO NTH .....	157

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	ESTRUTURA DE LEWIS DE ALGUNS PORFIRINÓIDES DE OCORRÊNCIA NATURAL.....	1
FIGURA 1.2	ESTRUTURA DE LEWIS DE ALGUNS MACROCÍCLICOS TETRAAZA SINTÉTICOS .....	2
FIGURA 1.3	ESTRUTURA DE LEWIS DE ALGUNS MACROCÍCLICOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	2
FIGURA 1.4	DESENHO DE UMA CÉLULA FLAT PARA ESPECTRO-ELETROQUÍMICA .....	12
FIGURA 1.5	ESTRUTURA DE LEWIS DOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ESTUDADOS.....	14
FIGURA 2.1	SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GÁS ARGÔNIO.....	16
FIGURA 2.2	SISTEMA DE DESTILAÇÃO DE SOLVENTES.....	17
FIGURA 2.3	SISTEMA USADO PARA SÍNTESE.....	18
FIGURA 2.4	SISTEMA PARA A DESMETALAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS .....	21
FIGURA 2.5	SISTEMA PARA A METALAÇÃO DOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	23
FIGURA 2.6	CÉLULA USADA PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	27
FIGURA 3.1	ETAPAS DA SÍNTESE DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS.....	32
FIGURA 3.2	ESTRUTURA DO NTH.....	34
FIGURA 3.3	MODELO DO NTH.....	34
FIGURA 3.4	ACOMPANHAMENTO DA SÍNTESE DO NTH.....	34
FIGURA 3.5	EVOLUÇÃO DA SÍNTESE DO NTH.....	35
FIGURA 3.6	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NTH .....	35
FIGURA 3.7	ESTRUTURA DO NTC.....	36
FIGURA 3.8	MODELO DO NTC.....	36
FIGURA 3.9	EVOLUÇÃO DA SÍNTESE DO NTC.....	36
FIGURA 3.10	ACOMPANHAMENTO DA SÍNTESE DO NTC.....	36
FIGURA 3.11	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NTC .....	37
FIGURA 3.12	ESTRUTURA DO NDH .....	38
FIGURA 3.13	MODELO DO NDH .....	38
FIGURA 3.14	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NDH.....	38
FIGURA 3.15	ESTRUTURA DO NDC.....	39
FIGURA 3.16	MODELO DO NDC.....	39
FIGURA 3.17	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NDC.....	39
FIGURA 3.18	ESTRUTURA DO NTM.....	40
FIGURA 3.19	MODELO DO NTM.....	40
FIGURA 3.20	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NTM.....	41
FIGURA 3.21	ESTRUTURA DO NTC <sub>2</sub> .....	41
FIGURA 3.22	MODELO DO NTC <sub>2</sub> .....	41
FIGURA 3.23	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NTC <sub>2</sub> .....	42
FIGURA 3.24	ESTRUTURA DO NEH.....	42
FIGURA 3.25	MODELO DO NEH.....	42
FIGURA 3.28	ESPECTRO ELETRÔNICO DO NEH .....	43
FIGURA 3.27	ESTRUTURA DO HTH.....	45
FIGURA 3.28	ESTRUTURA DO HTC.....	45
FIGURA 3.29	ESTRUTURA DO HDH .....	45
FIGURA 3.30	ESPECTRO ELETRÔNICO DO HTH .....	46

FIGURA 3.31	ESPECTRO ELETRÔNICO DO HTC.....	47
FIGURA 3.32	ESPECTRO ELETRÔNICO DO HDH.....	47
FIGURA 3.33	ESTRUTURA DO CTC.....	49
FIGURA 3.34	MODELO DO CTC.....	49
FIGURA 3.35	COMPARAÇÃO DE SÍNTESES DO CTC.....	49
FIGURA 3.36	ESPECTRO ELETRÔNICO DO CTC.....	49
FIGURA 3.37	ESPECTRO ELETRÔNICO DO CTH.....	51
FIGURA 3.38	COMPARAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL.....	53
FIGURA 3.39	COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS LIGANTES LIVRES.....	54
FIGURA 3.40	EFEITO DA MUDANÇA DO METAL NO ESPECTRO ELETRÔNICO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS.....	55
FIGURA 3.41	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO HTH.....	57
FIGURA 3.42	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO HTC.....	58
FIGURA 3.43	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NTH.....	59
FIGURA 3.44	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NTC.....	60
FIGURA 3.45	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NDH.....	61
FIGURA 3.46	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NDC.....	62
FIGURA 3.47	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO CTH.....	63
FIGURA 3.48	ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO CTC.....	64
FIGURA 3.49	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH COMPLETO, EM KBr.....	65
FIGURA 3.50	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	65
FIGURA 3.51	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH REGIÃO DE (4000 A 2000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	66
FIGURA 3.52	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTH COMPLETO, EM KBr.....	67
FIGURA 3.53	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTH REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	67
FIGURA 3.54	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTH COMPLETO, EM KBr.....	68
FIGURA 3.55	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTH REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	69
FIGURA 3.56	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTC COMPLETO, EM KBr.....	70
FIGURA 3.57	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTC REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	70
FIGURA 3.58	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTC COMPLETO, EM KBr.....	71
FIGURA 3.59	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTC REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	72
FIGURA 3.60	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NDH COMPLETO, EM KBr.....	73
FIGURA 3.61	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NDH REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	73

FIGURA 3.62	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH COMPLETO, EM KBr.....	74
FIGURA 3.63	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH REGIÃO DE (2000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ ).....	75
FIGURA 3.64	ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH REGIÃO DE (4000 A 2000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	75
FIGURA 3.65	COMPARAÇÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE ALGUNS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS.....	77
FIGURA 3.66	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO COMPLETO DO COMPOSTO HTH.....	79
FIGURA 3.67	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE OXIDAÇÃO DO COMPOSTO HTH.....	80
FIGURA 3.68	ESQUEMA DE POLIMERIZAÇÃO PROPOSTO PARA O HTH.....	80
FIGURA 3.69	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS HTH, HTC E HDH.....	81
FIGURA 3.70	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO COMPLETO DOS COMPOSTOS CTH, CTC E FERROCENO.....	82
FIGURA 3.71	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO CTH.....	83
FIGURA 3.72	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO CTC.....	83
FIGURA 3.73	POLIMERIZAÇÃO DOS METALOCOMPLEXOS.....	83
FIGURA 3.74	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NTH.....	84
FIGURA 3.75	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NTC.....	84
FIGURA 3.76	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NTM.....	85
FIGURA 3.77	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NTC <sub>2</sub> .....	85
FIGURA 3.78	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NDH.....	86
FIGURA 3.79	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NDC.....	86
FIGURA 3.80	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO NEH.....	87
FIGURA 3.81	ESPECTROS DE RPE DO CTC E DO CTH EM ESTADO SÓLIDO (TEMP. AMBIENTE).....	101
FIGURA 3.82	ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE CTC (TEMP. AMBIENTE).....	102
FIGURA 3.83	ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE CTH EM ACETONITRILA CONGELADA A 77K.....	103
FIGURA 3.84	ESPECTROS DE RPE DO CTH EM ACETONITRILA -77K.....	104
FIGURA 3.85	RPE DO NTC SÓLIDO.....	105
FIGURA 3.86	RPE DO NTH SÓLIDO.....	106
FIGURA 3.87	RPE DO NDH SÓLIDO.....	107
FIGURA 3.88	RPE DO NDC SÓLIDO.....	107
FIGURA 3.89	RPE DO NTC <sub>2</sub> SÓLIDO.....	107
FIGURA 3.90	RPE DO NTM SÓLIDO.....	107
FIGURA 3.91	ACOMPANHAMENTO DA INTENSIDADE DO SINAL DE RPE DO NTH E NTC COM O TEMPO.....	108
FIGURA 3.92	CÉLULA FLAT DE ESPECTRO-ELETROQUÍMICA DE RPE.....	112
FIGURA 3.93	CÉLULA DE ESPECTRO-FOTOMETRIA DE UV-VIS.....	112
FIGURA 3.94	ESPECTRO UV-VIS DO NTH, ELETRÓLISE EM POTENCIAL DE -1,9V POR 20 MINUTOS.....	113
FIGURA 3.95	ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE NTH EM ACETONITRILA E 0,1 MOL/L TBAPF <sub>6</sub> , A 77K, E ELETRÓLISE A -1,9V POR DOIS MINUTOS.....	115
FIGURA 3.96	ESPECTROS UV-VIS DO NTC.....	115
FIGURA 3.97	ESPECTRO RPE DO COMPLEXO NTC REDUZIDO.....	116
FIGURA 3.98	ESPECTRO RPE DO COMPLEXO NTC <sub>2</sub> REDUZIDO.....	116
FIGURA 3.99	ESPECTRO RPE DO COMPLEXO NDH REDUZIDO.....	117
FIGURA 3.100	ESPECTROS DE RPE DO COMPOSTO CTH, DURANTE ELETRÓLISE A -1,9 V, TA.....	118
FIGURA 3.101	ESPECTROS UV-VIS DO CTH ELETRÓLISE -1,9 V.....	119
FIGURA A1.1	ESPECTROS UV-VIS DO HTH EM CCl <sub>4</sub> .....	133
FIGURA A1.2	ESPECTROS UV-VIS DO HTH EM CHCl <sub>3</sub> .....	133

FIGURA A1.3	COMPARAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DO HTH EM CCl <sub>4</sub> E CHCl <sub>3</sub> .....	133
FIGURA A1.4	ESPECTROS UV-VIS DO NTH EM CCl <sub>4</sub> .....	136
FIGURA A1.5	ESPECTROS UV-VIS DO NTH EM CHCl <sub>3</sub> .....	136
FIGURA A1.6	ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTH.....	136
FIGURA A1.7	ESPECTROS UV-VIS DO CTH.....	138
FIGURA A1.8	ABSORTIVIDADE MOLAR DO CTH.....	138
FIGURA A1.9	ESPECTROS UV-VIS DO NTC.....	140
FIGURA A1.10	ABSORTIVIDADE MOLAR DO NTC.....	140
FIGURA A1.11	ESPECTROS UV-VIS DO NDH.....	141
FIGURA A1.12	ABSORTIVIDADE MOLAR DO NDH.....	141
FIGURA A1.13	ESPECTROS UV-VIS DO NDC.....	143
FIGURA A1.14	ABSORTIVIDADE MOLAR DO NDC.....	143
FIGURA A1.15	ESPECTROS UV-VIS DO CTC.....	144
FIGURA A1.16	ABSORTIVIDADE MOLAR DO CTC.....	144
FIGURA A3.1	CURVA DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO "WEAK PITCH".....	156
FIGURA A3.2	CURVA DE INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO NTH.....	157
FIGURA A3.3	CURVA DE INTENSIDADE DO SINAL DE RPE NA REGIÃO CENTRAL DA CAVIDADE DE RPE.....	158

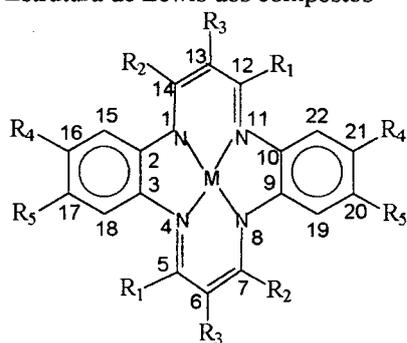
## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIÇÕES

Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
CCl <sub>4</sub>	Tetracloroeto de carbono
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio deuterado
CHCl <sub>3</sub>	Clorofórmio
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Acetato de cobre
ε <sub>max</sub>	Absortividade molar máxima
δ	Deslocamento químico
F-430	Cofator F-430 da metil-coenzima M-redutase
Fe	Ferro
GHz	Giga Hertz
H	Hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
IR	Infravermelho
KBr	Brometo de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
LiCl	Cloreto de Lítio
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MeCN	Acetonitrila
Mn	Manganês
mT	Mili Tesla
NaAC	Acetato de Sódio
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Trietilamina
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de amônio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
P-450	Citocromo P-450
Pd	Paládio
Pt	Platina
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Re	Rênio
Rh	Ródio
Ru	Rutênio
SSCE	Eletrodo padrão de calomelano
TAA	Tetraazaanuleno
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio
THF	Tetra-hidro-furano
TMTAA	Tetrametildibenzotetraazaanuleno
TMS	Tetrametilsilano
UV-VIS	Ultra Violeta e Visível
ZrCl <sub>4</sub>	Cloreto de zircônio

## NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS

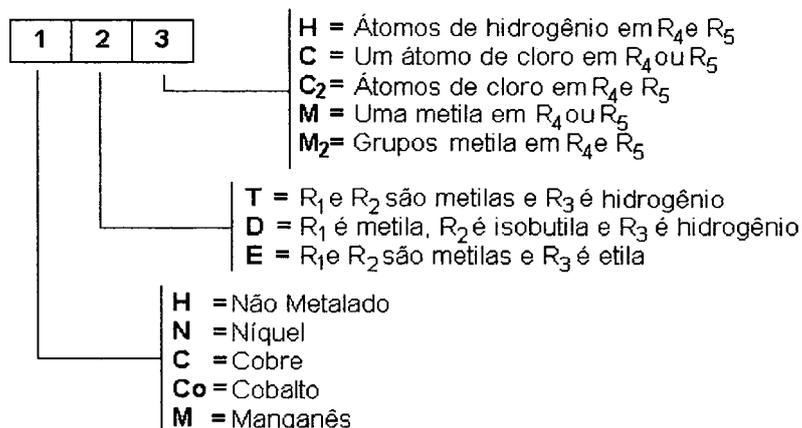
Considerando o grande número de compostos estudados, abaixo é apresentada estrutura de formação de seus códigos de identificação, os quais serão adotados em lugar de seus nomes comuns, encontrados na literatura, ou de seu nome IUPAC. Este procedimento foi adotado para facilitar a referência de um composto através de seu mnemônico que expressa todas as modificações do composto sem ter de recorrer ao seu nome completo.

Estrutura de Lewis dos compostos



Numeração proposta por Goedken e Weiss  
Inorganic Synthesis, 1980, p. 115.

Estrutura da formação do nome simplificado dos compostos



Na estrutura do código, a primeira parte informa o metal complexado ao composto. A segunda se refere às alterações feitas nos substituintes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>. A terceira parte se refere às modificações feitas nos anéis benzênicos que compõe o macrocíclico, ou seja, nos substituintes R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub>.

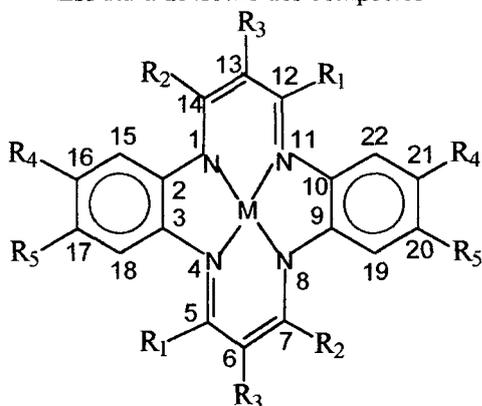
A página seguinte é um encarte que pode ser destacado com o objetivo de facilitar a identificação dos compostos durante a leitura deste trabalho.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS MACROCÍCLICOS DO TIPO DIBENZOTETRAAZAANULENOS ANÁLOGOS A METALOPORFIRINAS

Encarte da Dissertação de Mestrado: GERALDO ROBERTO FRIEDERMANN

Nomenclatura Simplificada do Compostos

Estrutura de Lewis dos compostos



Numeração proposta por Goedken e Weiss  
Inorganic Synthesis, 1980. p. 115.

Estrutura da formação do nome simplificado dos compostos

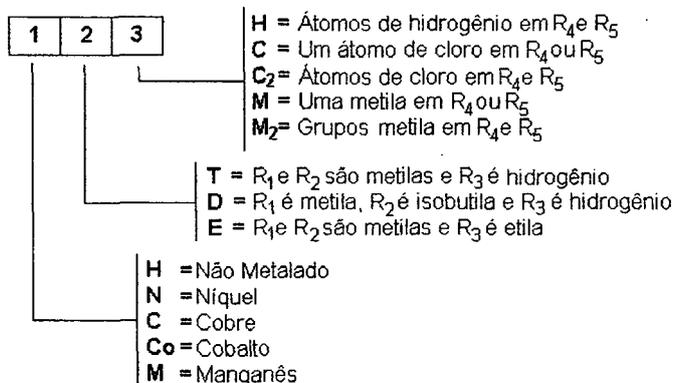


TABELA 1 - COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

Código	Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	M	Fórmula Química
HTH	H <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>
HTC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
HDH	H <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub>
NTH	NiTMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTC	NiCl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
NDH	NiDiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Ni
NDC	NiCl <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
NEH	NiDETMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTM	NiMe <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni
CTH	CuTMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cu
CTC	CuCl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu

TABELA 2 - OUTROS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ESTUDADOS NESTE TRABALHO

Código	Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	M	Fórmula Química
HDC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
HTC <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>
HTM	H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>
NDM	NiMe <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ni
NDC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	Cl	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni
NTM <sub>2</sub>	NiMe <sub>4</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni
CDH	CuDiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu
CDC	CuCl <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu
CoTH	CoTMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Co
CoTC	CoCl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co
CoDH	CoDiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Co
CoDC	CoCl <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co
CoTM	CoMe <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Co
CoTC <sub>2</sub>	CoCl <sub>4</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Co

## LISTA DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

CTC	CuCl <sub>2</sub> TMTAA ou Tetrametil-diclorobenzo-tetrazaanuleno de cobre II ou 2:3,9:10-dibenzo, 16,20-dicloro, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de cobre II.
CTH	CuTMTAA ou Tetrametil-dibenzo-tetrazaanuleno de cobre II ou 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de cobre II.
HDH	H <sub>2</sub> DiBDMTAA ou Ligante livre diisobutil-dimetil-dibenzo-tetrazaanuleno ou 1,8-diamino, 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,12-diisobutil, 7,14-dimetil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaeno.
HTC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TMTAA ou Ligante livre tetrametil-diclorobenzo-tetrazaanuleno ou 1,8-diamino, 2:3,9:10-dibenzo, 16,20-dicloro, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaeno.
HTH	H <sub>2</sub> TMTAA ou Ligante livre tetrametil-dibenzo-tetrazaanuleno ou 1,8-diamino, 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaeno.
NDC	NiCl <sub>2</sub> DiBDMTAA ou Diisobutil-dimetil-diclorobenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 16,20-dicloro, 6,13-dihidro, 5,12-diisobutil, 7,14-dimetil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NDH	NiDiBDMTAA ou Diisobutil-dimetil-dibenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,12-diisobutil, 7,14-dimetil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NEH	NiDETMATA ou Dietil-tetrametil-dibenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dietil, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NTC	NiCl <sub>2</sub> TMTAA ou Tetrametil-diclorobenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 16,20-dicloro, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NTC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> TMTAA ou Tetrametil-di-diclorobenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 16,17,20,21-tetracloro, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NTH	NiTMTAA ou Tetrametil-dibenzo-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,7,12,14-tetrametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.
NTM	NiMe <sub>2</sub> TMTAA ou Tetrametil-ditoluil-tetrazaanuleno de níquel II ou 2:3,9:10-dibenzo, 6,13-dihidro, 5,7,12,14,16,20-hexametil, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca, 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II.

## RESUMO

Os compostos dibenzotetraazaanulenos são modelos biomiméticos de sistemas biológicos tais como hemeproteínas, clorofila e cofator F-430 da metil-coenzima M-reductase. Por serem mais fáceis de sintetizar, e apresentarem semelhanças estruturais com as porfirinas sintéticas, são também adotados como seus modelos. Neste trabalho, sintetizou-se compostos da família do 2:3,9:10-dibenzo-6,13-dihidro-5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca - 2,4,6,9,11,13-hexaenato(-2) de níquel II, também conhecido na literatura como NiTMTAA. Doze compostos derivados ou similares foram obtidos, sendo que três deles são inéditos. Utilizou-se para a síntese o método template, usando o íon níquel II. Efetuou-se modificações nos procedimentos de síntese descritos na literatura, reduzindo o seu tempo em até 85% e melhorando o rendimento em até 20%. Após a síntese, os compostos de níquel foram desmetalados para a obtenção dos ligantes livres, os quais foram então novamente metalados com outros íons para a obtenção de complexos de metais, que não seriam facilmente obtidos pelo método template. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias no ultravioleta-visível e infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN), voltametria cíclica e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Realizaram-se estudos de espectro-eletoquímica de UV-Vis e de RPE, sendo possível observar através da técnica de RPE a formação de quatro complexos de níquel I pela redução eletroquímica dos compostos de níquel II. Os estudos de espectro-eletoquímica de RPE dos complexos de cobre II, que possui uma configuração eletrônica  $d^9$ , mostraram que no decorrer do tempo da eletrólise, a intensidade do sinal do complexo de cobre II diminuiu, provavelmente pela formação de um complexo de cobre I, que é silencioso ao RPE por ter uma configuração eletrônica  $d^{10}$ . Durante os experimentos de espectro-eletoquímica desenvolveu-se um sistema de eletrodos de fio de platina que permitiu a geração das espécies RPE-ativas diretamente no interior dos tubos de RPE, possibilitando assim o imediato resfriamento em nitrogênio líquido de possíveis espécies pouco estáveis à temperatura ambiente, evitando o seu manuseio e deterioração. Um fato surpreendente observado no trabalho foi um sinal de RPE com fator g em torno de 2,01 e largura de linha em torno de 27 Gauss, para todos os compostos de níquel II no estado sólido. Tal observação foi interessante visto que compostos de níquel II são silenciosos à técnica de RPE por serem de configuração eletrônica  $d^8$ , e não terem elétrons desemparelhados que pudessem dar origem ao sinal. O sinal observado apresentou largura de linha superior à esperada para uma espécie radical livre. Uma provável causa deste sinal foi atribuída a um processo de envelhecimento ou degradação do composto que pode ter início logo após a síntese e se estabiliza em torno de 120 dias, conforme foi observado pelo acompanhamento do aumento do sinal de RPE de várias amostras. Tendo em vista que os potenciais redox são características importantes a serem investigadas quando se idealiza modelos para sistemas biológicos, estudos sistemáticos correlacionando os potenciais redox dos doze compostos sintetizados, e as modificações estruturais características de cada um, foram feitos e permitiram a previsão do potencial redox de mais treze outros compostos que não foram sintetizados, mostrando assim as potencialidades deste estudo para o planejamento de moléculas com propriedades específicas e características próximas as de interesse.

Palavras-chave: macrocíclicos, dibenzotetraazaanulenos, RPE, espectro-eletoquímica

## ABSTRACT

Dibenzotetraazaannulene compounds are biomimetic models for biological systems such as hemeproteins, chlorophyll and methyl coenzyme M-reductase F430 cofactor. Tetraazaannulene compounds, which are easier to synthesize than porphyrins, can also be used as models too. In this work we have prepared the 2:3,9:10-dibenzo-6,13-dihydro-5,7,12,14-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen(-2) of nickel(II), henceforth referred to as NiTMTAA, and eleven of its derivatives, including three new compounds. The macrocycles were formed via template condensation using the nickel(II) ion. After modifications in synthetic procedures described in the literature, the time of synthesis was reduced in 85% and the yields were 20% higher. After the synthesis, the nickel compounds are demetaled to obtain the free ligand macrocycles, which may be metaled with the ion of another transition metal (TM) or lanthanide, to make new compounds which cannot be synthesized by the usual template methods. The compounds were characterized by UV-visible and FTIR spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), cyclic voltammetry and electron paramagnetic resonance (EPR). The spectro-electrochemistry of UV-visible and EPR studies have been performed, and nickel(I) compounds were observed for a couple of the studied complexes, formed by electrochemical reduction of nickel(II) compounds. The EPR studies of copper(II) compounds, in which the central atom has a  $(4s)^2(3d)^9$  electronic configuration, have shown that a copper(I) species was present. During the spectro-electrochemistry experiments we have developed a platinum wire electrode system that rendered possible the generation of EPR-allowed species directly into the EPR quartz tubes. This fact turned possible the freezing of unstable species in liquid nitrogen, avoiding manipulation and decomposition at room temperature. Surprisingly enough, we have observed a strong EPR signal (with  $g$  factor about 2.01 and 27 Gauss wide) for all nickel compounds in the solid state. It is expected that nickel(II) compounds are EPR silent, due to the  $(4s)^2(3d)^8$  electronic configuration of the TM. One possible reason for the observation of this signal might be an aging of the Ni-compounds (starting immediately after the synthesis and stabilizing past 120 days), suggested by the increase of the EPR signal of all samples. The redox potentials are a very important property to investigate in any model of biological systems. A systematic study to correlate redox potentials of all twelve obtained compounds synthesized here (and the structural modifications in them) have also been made. This study allowed the prediction of redox potentials for other thirteen, not yet synthesized, compounds. These results show the potential of this study for molecule planning and engineering, when aiming at specific properties such as those of biological systems.

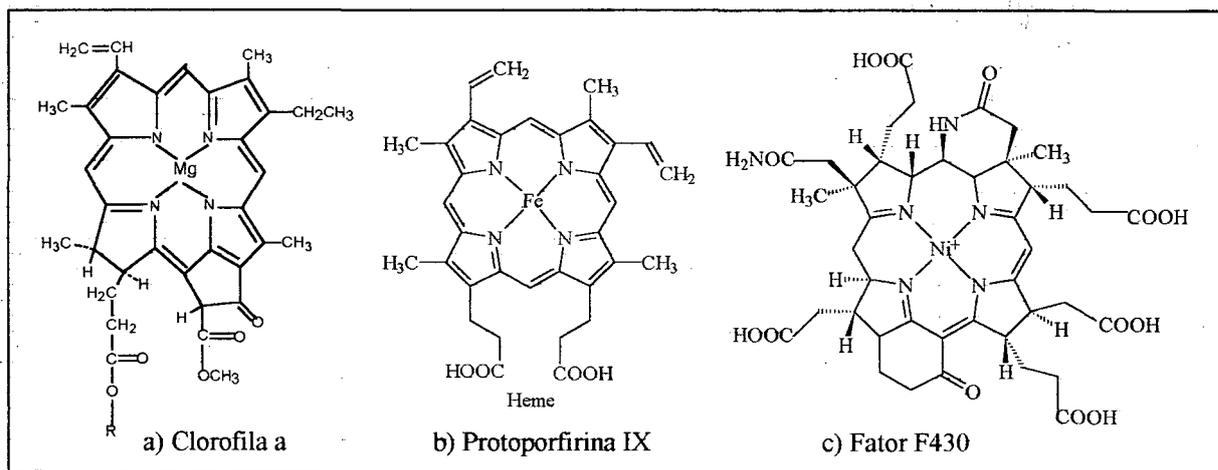
Key-words: macrocyclic, dibenzotetraazaannulene, EPR, spectro-electrochemistry

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A química de compostos macrocíclicos sintéticos tem recebido especial atenção nos últimos anos devido à capacidade que estes compostos apresentam em mimetizar o comportamento químico de sítios metálicos em sistemas bioinorgânicos e a alta estabilidade dos complexos como materiais catalíticos. Em especial os compostos macrocíclicos do tipo tetraaza<sup>1</sup> têm sido muito estudados com este enfoque [1].

A utilização de compostos macrocíclicos sintéticos como modelos biomiméticos de hemoproteínas, clorofilas e metaloenzimas [2] (Figura 1.1), tem por objetivo a realização de estudos com sistemas mais simples e em condições brandas de temperatura e pressão que apresentem alguma semelhança estrutural e/ou funcional com os sistemas biológicos [1].

FIGURA 1.1 - ESTRUTURA DE ALGUNS PORFIRINÓIDES DE OCORRÊNCIA NATURAL

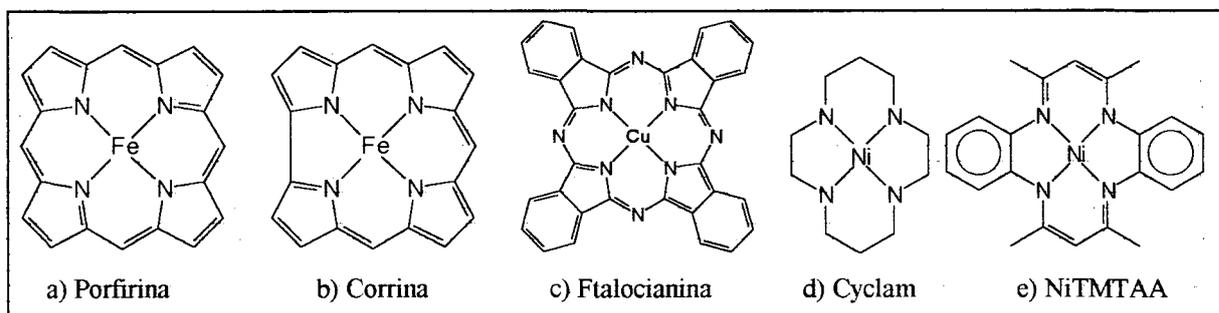


Dentre as classes de ligantes macrocíclicos sintéticos tetraaza, podem ser citadas as porfirinas, as corrinas, as ftalocianinas e os compostos tetraazaanulenos (Figura 1.2), sendo os últimos (Figura 1.2d e 1.2e) muitas vezes utilizados como modelos mais simples das próprias porfirinas e corrinas, visto apresentarem

<sup>1</sup> Compostos macrocíclicos com quatro átomos de nitrogênio que podem estar coordenados a um íon metálico.

semelhanças nas propriedades estruturais, físicas e químicas, e serem obtidos por rotas sintéticas relativamente fáceis [3, 4, 5].

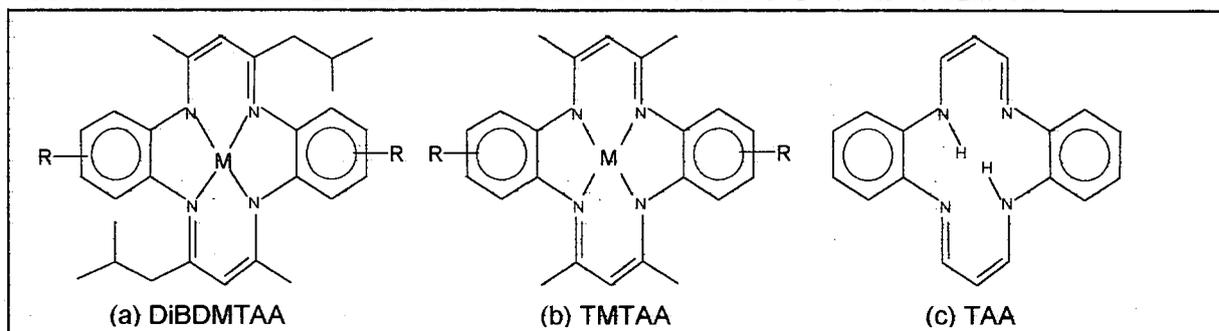
FIGURA 1.2 - ESTRUTURA DE ALGUNS MACROCÍCLICOS TETRAAZA SINTÉTICOS



Um grande número de compostos tetrazaanulenos, metalados com diferentes íons, tais como: Co II, Cu II, Fe II, Mn III, Ni II, Re I, Rh I, Pd II, Ru II, e VO [2, 5-15], têm sido sintetizados com a intenção de que algum deles possam apresentar alguma função biológica mimética.

Os compostos dibenzotetrazaanulenos (Figura 1.3), são variações da grande família de compostos tetrazaanulenos. As estruturas representadas nas Figuras 1.3a e 1.3b são relacionadas aos compostos que na literatura são citados como TMTAA<sup>2</sup>, que têm estrutura não-planar e geralmente apresentam uma distorção do tipo sela se comparados aos compostos macrocíclicos mais simples do tipo TAA<sup>3</sup> (Figura 1.3c) que são planares [16].

FIGURA 1.3 - ESTRUTURA DE ALGUNS MACROCÍCLICOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS



Devido à alta planaridade, os compostos do tipo TAA têm baixa solubilidade em solventes em geral. Já os compostos do tipo TMTAA têm uma alta solubilidade em

<sup>2</sup> TMTAA é um nome reduzido do composto tetrametil-dibenzotetrazaanuleno, e que deu origem a esta série.

<sup>3</sup> TAA é a abreviatura de tetrazaanuleno.

solventes apolares e baixa solubilidade em solventes polares. Sua estrutura não-planar é uma consequência das interações estéricas existentes entre os substituintes metilas e os prótons na posição orto do anel benzênico [3, 17]. Tais interações também podem causar dimerizações oxidativamente induzidas, levando inclusive à formação de filmes e polímeros na superfície de eletrodos durante os procedimentos eletroquímicos [18, 19, 20].

Compostos do tipo TMTAA apresentam muitas características comuns com metaloporfirinas no que se refere à funcionalidade. Estruturalmente são compostos mais simples [6, 17]. São ligantes dianiônicos com 4 átomos de nitrogênio que se coordenam ao íon metálico. No entanto, devido à menor conjugação destes ligantes em relação às porfirinas, apresentam grande flexibilidade, o que pode permitir ao átomo central facilmente mudar seu estado de oxidação.

Devido a estas propriedades, complexos tetraazaanulenos têm sido propostos como modelos funcionais de metaloenzimas, em especial os complexos de níquel II que foram estudados como compostos modelo do sistema Fator F-430, uma metil-coenzima M redutase cujo centro ativo é constituído por um anel porfirínico hidrogenado de níquel. O passo chave na sua ação catalítica é atribuído à redução do níquel II a níquel I, sendo que a flexibilidade do ligante é considerada essencial para esta etapa de redução. Além desta metaloenzima, ferro e manganês tetraazaanulenos da família TMTAA também têm sido estudados como modelos catalíticos, frente a reações de oxidação, mimetizando o citocromo P-450 [21].

No entanto, apesar destes trabalhos, pouca informação ainda se tem a respeito do mecanismo de ação catalítica, bem como da eficiência destes compostos como catalisadores modelos de citocromo P-450 em reações de oxidação, ou mimetizando o ciclo de reações do cofator F-430 da metil-coenzima M redutase [22].

Vários complexos tetraazaanulenos têm se mostrado efetivos catalisadores no estado sólido, principalmente quando são depositados sobre a superfície de

eletrodos. Por exemplo, tetraazaanulenos de cobalto têm sido investigados como catalisadores na redução do dióxigênio [18, 23]. Também têm sido testados eletrodos modificados com níquel-tetraazaanulenos para a catálise de oxidação da água [20].

Em geral os eletrodos são modificados por tratamento térmico após deposição por técnicas de evaporação do tetraazaanuleno na superfície do eletrodo. Também são usadas as técnicas de deposição oxidativa, deposição redutiva e emulsões [24]. Eletrodos com superfícies modificadas por tetraazaanulenos são interessantes pois podem facilitar a redução de  $\text{CO}_2$ , visto que, complexos monoméricos similares de níquel são conhecidos por ligar  $\text{CO}_2$  [1, 4, 24, 25, 26].

O comportamento químico de complexos de metais de transição são frequentemente dependentes de suas propriedades redox. Isto acontece para um grande número de complexos naturais e sintéticos envolvendo ligantes macrocíclicos. Através do estudo eletroquímico destes complexos podemos estabelecer sistematicamente o perfil eletrônico e estrutural, os quais promovem ou retardam reações de transferência eletrônica. Desta maneira, o entendimento e uso da capacidade catalítica destes compostos frente a reações de oxidação ou redução pode ser melhor planejado.

O estudo eletroquímico de complexos tetraazaanulenos tem relevância tanto em sistemas catalíticos como por exemplo nas ligações de dióxigênio a metalocomplexos [27], desenvolvimento de compostos modelo para o fator F-430 [28] bem como, na pesquisa de novos materiais a exemplo dos materiais que apresentam eletrocromismo [29].

O potencial redox dos compostos tetraazaanulenos pode ser ajustado a uma larga faixa de potenciais pela variação do tamanho do anel, presença de substituintes, grau de conjugação ao redor do anel, flexibilidade e distorções decorrentes das diferentes estruturas, e da carga do ligante em si [16, 18].

Além de direcionar o uso em potencial dos compostos tetraazaanulenos, os dados eletroquímicos também têm sido utilizados para prever as bandas observadas no espectro eletrônico destes compostos.

Os compostos do tipo metalo-tetraazaanulenos apresentam no seu espectro eletrônico uma banda intensa na região de 380 a 400 nm, com uma absorvidade molar em torno de  $\epsilon_{\max} \approx 30.000$  a  $40.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ , atribuída a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , internas do ligante [30]. Além desta, é característica nos espectros de compostos de níquel, uma banda intensa na região de 550 - 600 nm com  $\epsilon_{\max}$  médio na ordem de 4.000 a  $8000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ausente no ligante desmetalado. Para os compostos de cobre observa-se um deslocamento desta banda para a região de 620 - 660 nm, com  $\epsilon_{\max}$  médio na ordem de 1.200 a  $3.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ . O aparecimento desta banda nos espectros de compostos metalo-tetraazaanulenos, tem sido atribuído à transferência de carga ligante-metal, visto que as bandas d-d não apresentam valores de absorvidade molar desta grandeza [16, 18, 31]. As bandas d-d não são observadas nos compostos deste tipo [1], devido à presença das demais bandas de maior absorvidade molar.

A presença de bandas intensas, referentes a transições internas do ligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), juntamente com a bandas adicionais na região do visível dos compostos metalados, são responsáveis pela cor esverdeada que estes compostos apresentam [6].

O espectro eletrônico dos ligantes livres, do tipo TMTAA, em contraste com os compostos metalados, apresentam apenas bandas na região de 340 e 260 nm. Em geral, os ligantes neutros isolados e secos mostram uma coloração amarela [6, 7].

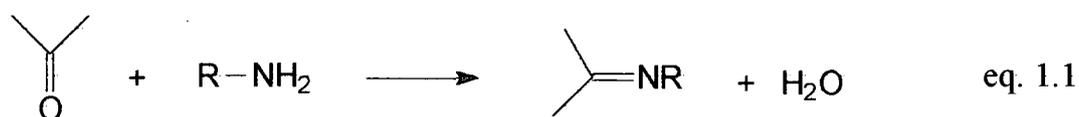
Através do uso da espectroscopia de RPE é possível determinar a mútua influência do íon metálico e do ligante em estabelecer diferentes distribuições de densidade eletrônica e geometrias de coordenação quando vários níveis de estado de oxidação são ativados pelos compostos metálicos. Sendo assim, esta técnica tem se tornado cada vez mais um instrumento poderoso de análise dos compostos do tipo TMTAA [32, 33].

## 1.1 - SÍNTESE TEMPLATE.

Na síntese de ligantes macrocíclicos para a obtenção de metalocomplexos, é conhecido que muitos íons metálicos são responsáveis por afetar o curso das reações químicas, e este efeito é usado para obter produtos que de outra forma seriam muito difíceis de serem sintetizados pelas rotas usuais.

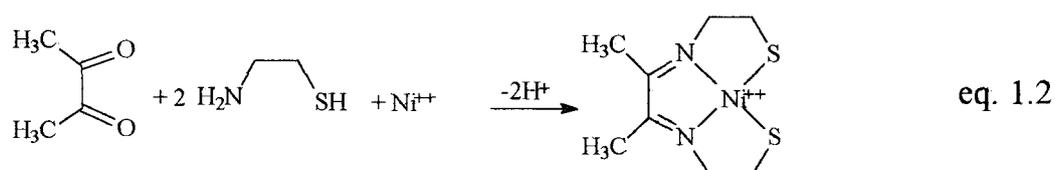
Um íon metálico como o níquel II, por exemplo, pode ser usado para promover uma reação de condensação de alguns dos ligantes a ele coordenados, e esse assim chamado "efeito template" pode ser aplicado para produzir uma grande variedade de macrocíclicos.

Uma das reações de condensação mais utilizadas, em conjunto com o efeito template, é a condensação de bases de Schiff entre uma amina e uma cetona, originando uma imina:

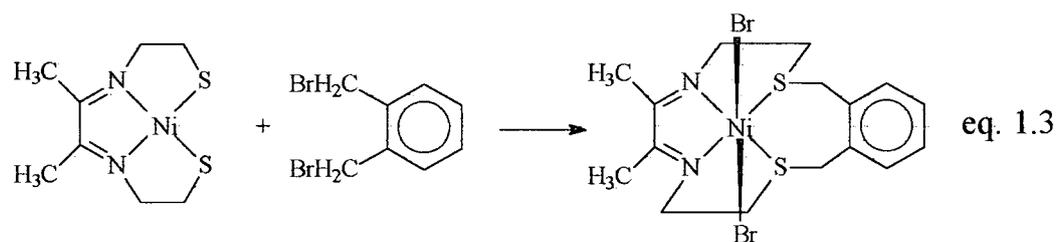


A introdução de um sal de níquel II direciona a reação para a formação do macrocíclico em torno do íon, que poderia ser entendido como um "molde" para a estrutura da molécula.

Um bom exemplo de síntese que usa o efeito template é a reação de condensação que ocorre após a coordenação de uma molécula de 2,3-butanodiona com duas moléculas de 2-aminoetanotiol a um íon níquel II [34].



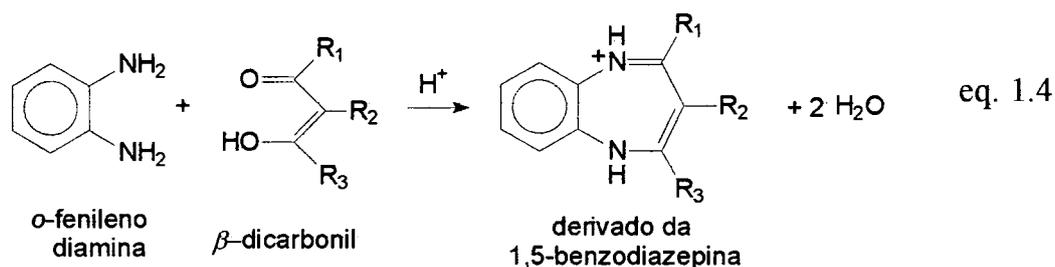
A mistura leva à condensação, originando um complexo de níquel plano-quadrado como principal produto da reação. Na seqüência, este complexo pode então ser condensado com 1,2-di(bromometil) benzeno para formar o macrocíclico:



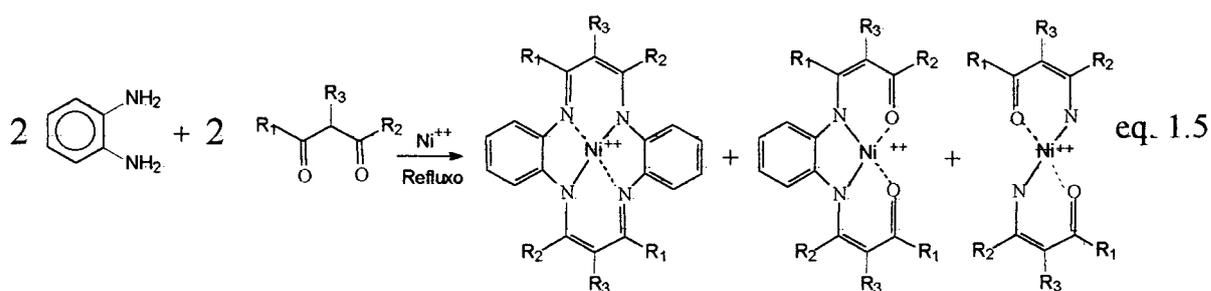
As duas reações podem ser chamadas de síntese template porque o ligante é construído em torno do íon níquel II, que eventualmente pode ser removido, sem a destruição do macrocíclico.

## 1.2 - A SÍNTESE DE COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

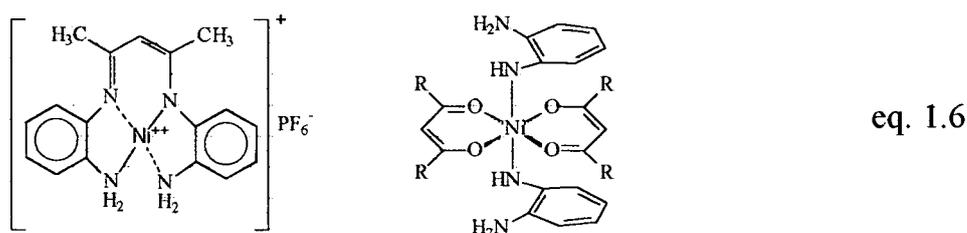
Na busca por um modelo para os anéis macrocíclicos biológicos, mais simples de sintetizar que as porfirinas, em 1968, Jäger [35] observou que o produto principal da reação entre uma  $\beta$ -dicarbonila com a *o*-fenilenodiamina, que normalmente era um derivado da 1,5-benzodiazepina, se alterava bastante na presença de um íon metálico, notadamente com o níquel II ou com o cobre II.



Usando o efeito template, Jäger sintetizou então uma série de complexos, e entre eles o [5,7,12,14-tetrametil-2,3:9,10-dibenzo-[14]hexaenato(2-)-tetraaza] de níquel II (denominado NiTMTAA na literatura), misturando acetato de níquel com 2,4-pentanodiona e *o*-fenilenodiamina numa proporção em mol de 1:2:2 em etanol. Além do produto de interesse, foi também obtido uma série de produtos secundários que podem ser observados a seguir:

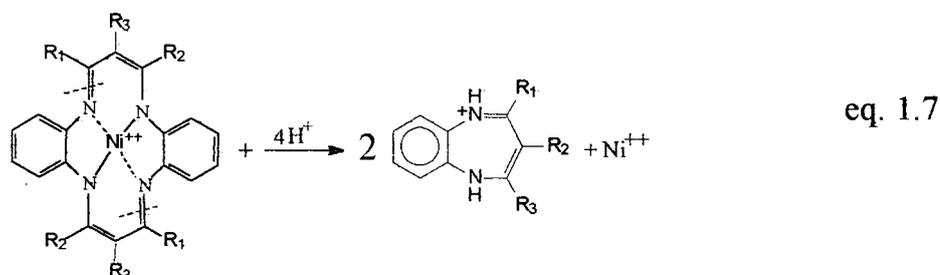


Outros subprodutos desta síntese foram depois caracterizados e relatados por Bereman e Purrington [36], entre eles:

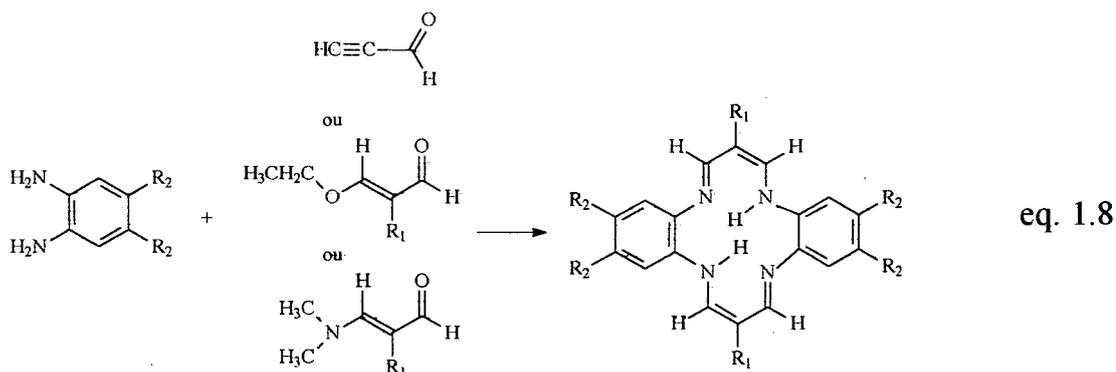


A observação destes subprodutos levou este grupo de pesquisadores a introduzir uma alteração na síntese template proposta por Jäger, que consistia em misturar primeiramente o sal de níquel II com a *o*-fenileno-diamina, e após uns trinta minutos de refluxo em etanol, adicionar o reagente  $\beta$ -dicarbonila, melhorando os rendimentos da síntese [36, 37].

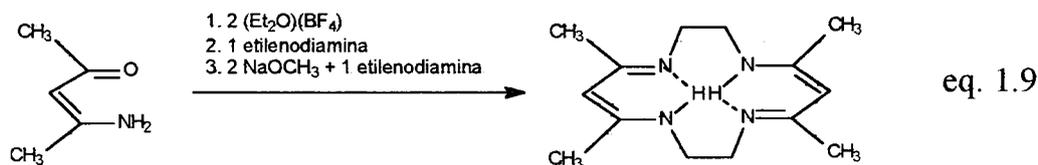
Jäger observou também que o complexo TMTAA em meio ácido se degradava, produzindo o mesmo derivado de 1,5-benzodiazepina obtido sem usar o íon metálico da síntese template:



Nesta mesma época, Hiller [3] propôs um método não template que podia ser usado para a obtenção de certos compostos TMTAA a partir de *o*-fenilenodiamina e propinal ou acroleínas substituídas:



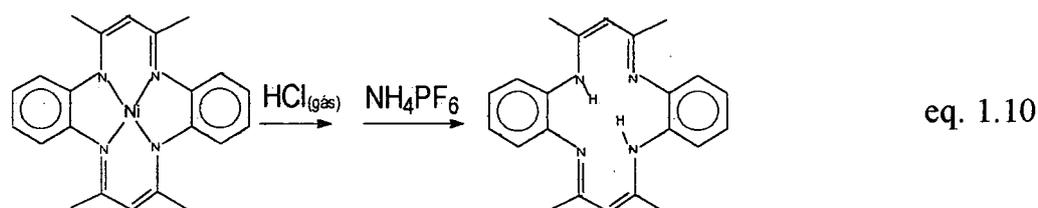
A vantagem deste método era a obtenção do ligante desmetalado, mas tinha como inconveniente, não ser possível a obtenção de produtos com todos os substituintes desejados (como na síntese template), além do rendimento ser muito baixo. Em 1971, Holm relatou [38, 39] que a limitação de substituintes na síntese não template foi eliminada para alguns macrocíclicos que não tinham impedimento estérico para a ciclização.



Nos compostos TMTAA, devido à distorção de sela causada pelos anéis benzênicos e as metilas no corpo do macrocíclico, esta síntese não se aplica.

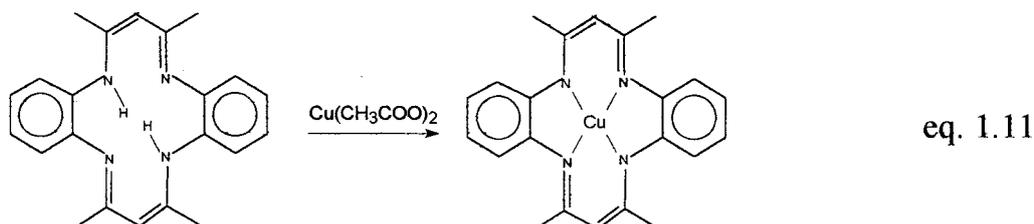
Vários grupos de pesquisa estudaram os compostos TMTAA desde aquela época, com muitas publicações nos anos de 1975 e 1976.

Em 1980, Goedken e Weiss [6] publicam um método para a retirada do íon de níquel do TMTAA sem a destruição do complexo.

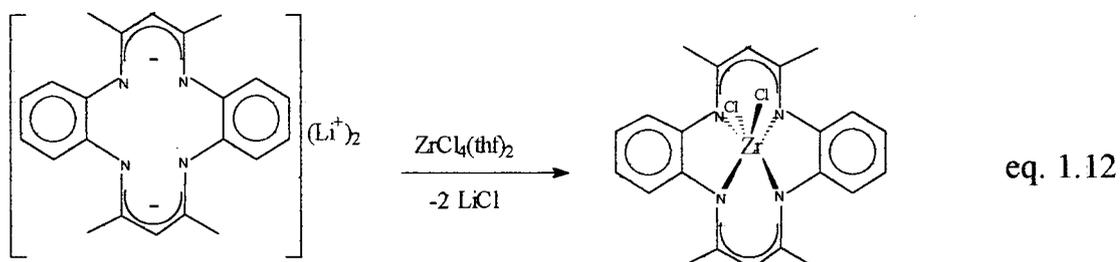


A partir do ligante livre, foram possíveis novas metalações, com alguns outros íons de metais da primeira série de transição, tais como cobre II, descrito por

Chipperfield [7], solubilizando o ligante livre em acetonitrila ou etanol anidro juntamente com o íon de interesse:

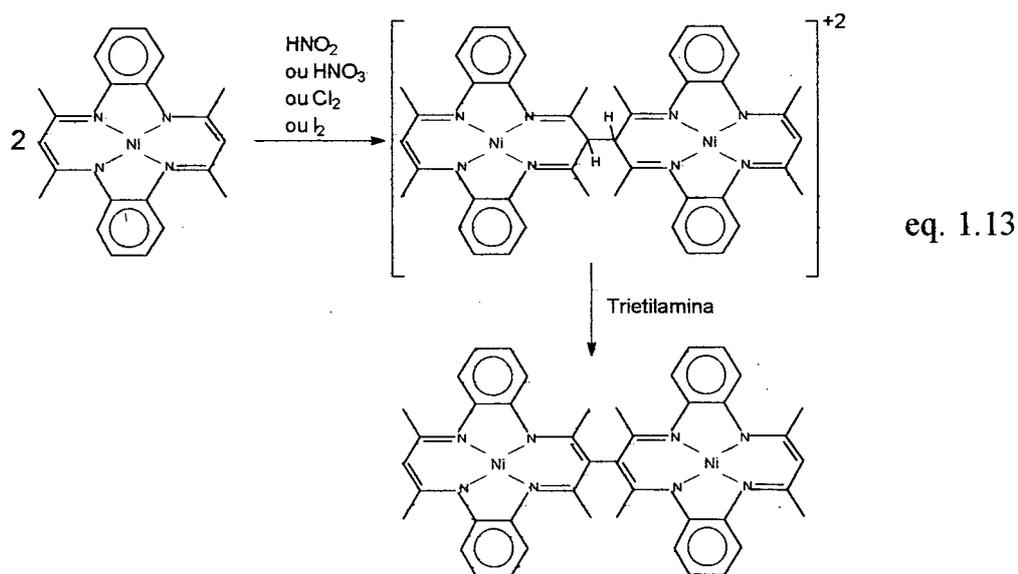


Para outros metais torna-se necessário tratar o ligante livre com *n*-butil-lítio, como descrito por Floriani e colaboradores [3, 40]. A espécie  $\text{Li}_2[\text{TMTAA}]$  então pode reagir, por exemplo, com um cloreto do metal de interesse e o novo complexo é formado[3, 41]:

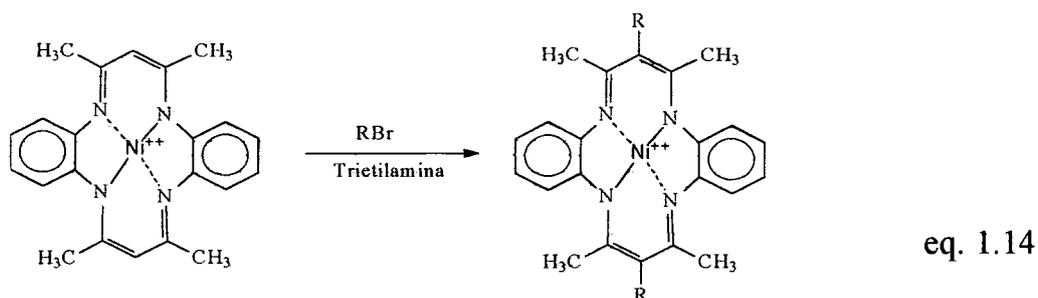


Em 1990, Cotton e colaboradores [17] publicaram a primeira revisão sobre síntese e caracterização dos compostos dibenzotetraazaanulenos, além de tratar de alguns complexos TMTAA dinucleares. Em 1998, Mountford [3] publicou outra revisão, a qual está focada na síntese dos compostos TMTAA com novos elementos, tais como terras raras e metais de transição das segunda e terceira série.

Outro aspecto que também tem sido explorado com relação à química dos dibenzotetraazaanulenos, é a sua reatividade. Trabalhos de Dabrowiak descrevem a facilidade com que os dibenzotetraazaanulenos são oxidados, formando dímeros [20, 42], a partir de diversos oxidantes químicos e também eletroquimicamente:



Também devemos mencionar os trabalhos dos pesquisadores Sakata e Hashimoto, que muito têm contribuído na pesquisa da reatividade dos compostos TMTAA [43], conduzindo várias modificações estruturais conforme é mostrado na equação a seguir.



Apesar de todas as contribuições observadas na literatura, os compostos tetraazaanulenos continuam despertando o interesse da comunidade científica principalmente porque as suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas podem ser facilmente moduladas pelas modificações estruturais no ligante, o que pode abrir um grande campo para a utilização destes compostos.

### 1.3 - A ESPECTRO-ELETROQUÍMICA DE RPE

A técnica de RPE, associada à eletroquímica, é uma ferramenta importante na investigação dos metalocomplexos para o estudo de propriedades que possam direcionar o uso destes compostos.

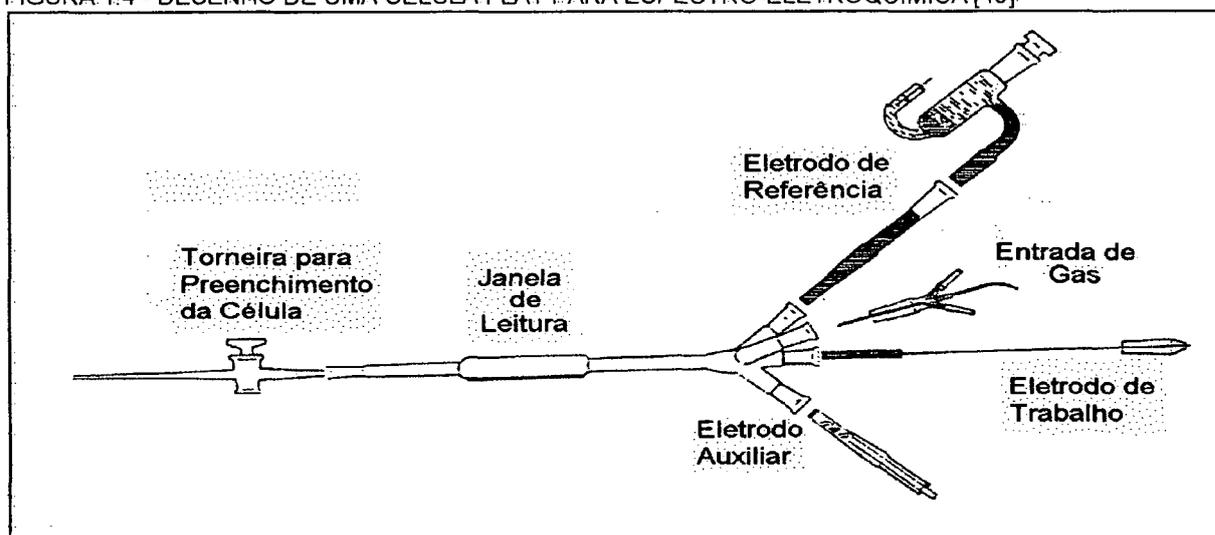
Os primeiros trabalhos de geração de radicais livres através de eletroquímica, e seu estudo simultâneo por ressonância paramagnética eletrônica, datam dos finais da década de 1950 e início de 1960, e entre os pioneiros destacam-se Maki e Geske [44] num experimento em que observaram por RPE a geração eletroquímica, dentro da cavidade do espectrômetro, do ânion radical do nitrobenzeno.

As vantagens desta técnica estão na possibilidade de identificação positiva de compostos intermediários de tempo de vida muito curta, em reações complexas na superfície do eletrodo.

Além disso, tanto ânions, quanto cátions podem ser gerados sem a interferência ou interação com oxidantes ou redutores químicos.

Vários trabalhos têm sido realizados no sentido de melhorar o aparato necessário para a geração de espécies no interior da cavidade do espectrômetro de RPE, principalmente no que diz respeito ao desenho e redução de tamanho das células espectro-eletroquímicas [45, 46]

FIGURA 1.4 - DESENHO DE UMA CÉLULA FLAT PARA ESPECTRO-ELETROQUÍMICA [46]



No entanto, devido às características físicas do espectrômetro de RPE e das células eletroquímicas usadas para espectro-eletroquímica, poucos avanços têm sido observados na implementação desta importante ferramenta de investigação em temperaturas baixas, normalmente demandando a transferência do produto da eletrólise para um tubo de quartzo que possa ser congelado.

No estudo dos compostos tetraazaanulenos destacam-se os trabalhos de Busch e colaboradores [32] que caracterizaram uma série de macrocíclicos de níquel, nos quais puderam identificar tanto espécies em que o processo eletroquímico era centrado no metal, gerando intermediários com estado de oxidação I ou III, e espécies nas quais os processos eletroquímicos ocorriam no ligante, gerando cátion-radicais ou ânion-radicais.

Estudos dos compostos dibenzotetraazaanulenos através de espectroeletroquímica são relatados por Bereman e colaboradores [18] para compostos derivados do TMTAA. Dabrowiak e colaboradores [47] relatam seu trabalho de espectroeletroquímica com o composto NTH, aqui estudado, observando que este composto, quando o níquel está no estado de oxidação I, apresenta uma geometria rômbrica em torno do metal, com os valores de  $g_x = 2,137$ ,  $g_y = 2,03$  e  $g_z = 2,02$ .

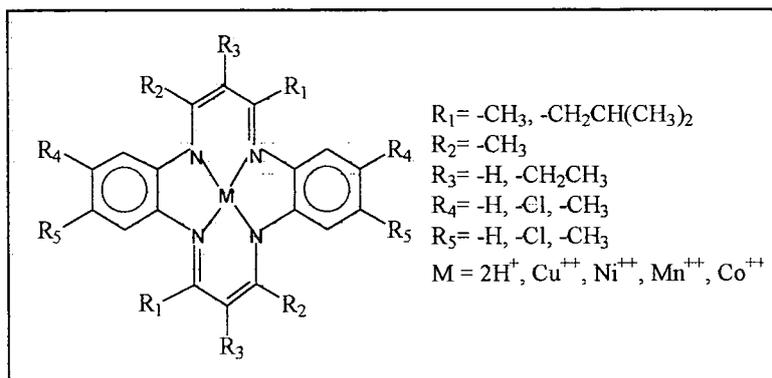
## 1.4 - OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal, contribuir para o entendimento da química de compostos macrocíclicos do tipo dibenzotetraazaanulenos e através do estudo do comportamento eletroquímico, e espectroscópico, determinar as variações estruturais que podem levar à síntese de compostos potencialmente catalíticos para sistemas modelo de compostos biológicos.

## 1.5- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar, através do método template, com algumas otimizações e modificações, compostos metalomacrocíclicos do tipo dibenzotetraazaanulenos, com a estrutura básica conforme a apresentada na Figura 1.5, procedendo-se pequenas modificações no corpo do macrocíclico para estudar os efeitos nas suas propriedades químicas e eletroquímicas. A Tabela 1.1 apresenta os complexos estudados.

FIGURA 1.5 - ESTRUTURA DOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ESTUDADOS



Caracterizar os compostos obtidos através das técnicas espectroscópicas disponíveis bem como análise química elementar e absorção atômica.

Investigar as propriedades eletroquímicas dos compostos sintetizados, visto ser esta uma das propriedades importantes na seleção de modelos biomiméticos.

A partir do estudo sistemático dos resultados dos potenciais redox obtidos por voltametria cíclica, tentar criar uma metodologia para prever esta propriedade em

compostos ainda não sintetizados, afim de evitar, quando possível, a síntese de produtos sem as características desejadas.

Na caracterização através de espectroscopia de RPE das espécies eletroquimicamente geradas a partir dos metalodibenzotetrazaanulenos, bem como dos ligantes livres, buscar avaliar o quanto estas espécies são estáveis e fáceis de obtenção.

Correlacionar os dados obtidos, na tentativa de prever dentre os compostos estudados, quais seriam possíveis catalisadores com base nas propriedades químicas, estruturais e eletroquímicas que estes compostos apresentam.

TABELA 1.1 - COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS ESTUDADOS.

Código	Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	M	Fórmula Química
HTH	H <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>
HTC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
HDH	H <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub>
HDC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> DiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
HTC <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	2H <sup>+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>
HTM	H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	2H <sup>+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>
NTH	NiTMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTC	NiCl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
NDH	NiDiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Ni
NDM	NiMe <sub>2</sub> DiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ni
NDC	NiCl <sub>2</sub> DiBDMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
NDC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> DiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	Cl	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni
NEH	NiDETMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTM	NiMe <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTM <sub>2</sub>	NiMe <sub>4</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni
NTC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	Ni <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni
CTH	CuTMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cu
CTC	CuCl <sub>2</sub> TMTAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu
CDH	CuDiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu
CDC	CuCl <sub>2</sub> DiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu
CoTH	CoTMTAA**	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Co
CoTC	CoCl <sub>2</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co
CoDH	CoDiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Co
CoDC	CoCl <sub>2</sub> DiBDMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co
CoTM	CoMe <sub>2</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Co <sup>2+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Co
CoTC <sub>2</sub>	CoCl <sub>4</sub> TMTAA *	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	Co <sup>2+</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Co

\* Compostos projetados e não sintetizados com algumas propriedades previstas neste trabalho

\*\* Complexo não sintetizado cujos dados foram extraídos da referência [16]

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

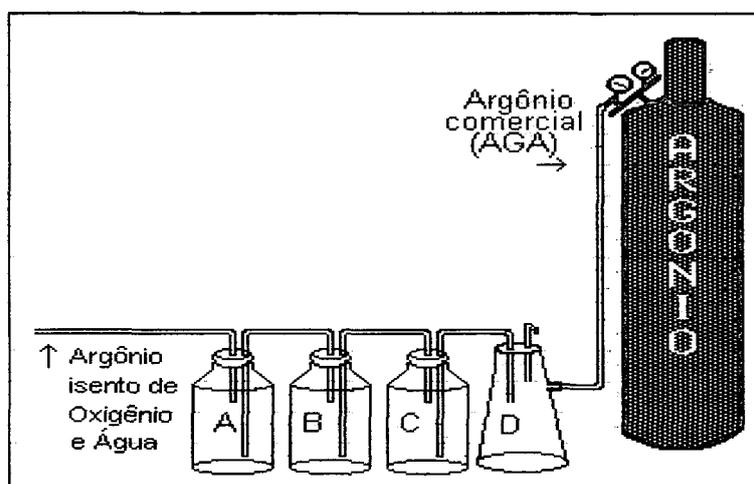
### 2.1 - TRATAMENTO DOS REAGENTES E SOLVENTES

#### 2.1.1 - Purificação de Gás de Argônio

A síntese dos complexos macrocíclicos frequentemente é efetuada em atmosfera inerte, quando é possível ocorrerem reações indesejáveis entre os reagentes e/ou produtos com os quais se está trabalhando e o oxigênio.

Nos processos de síntese de macrocíclicos descritos neste trabalho, foi utilizado gás argônio previamente tratado para a eliminação de possíveis contaminantes, conforme mostra a Figura 2.1.

FIGURA 2.1 - SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE ARGÔNIO



Em um béquer contendo uma mistura com 58,8 g de zinco granulado (Biotec), foram adicionadas gotas de HCl concentrado (Synth), uma gota de mercúrio (Aldrich) e 50 mL de água destilada.

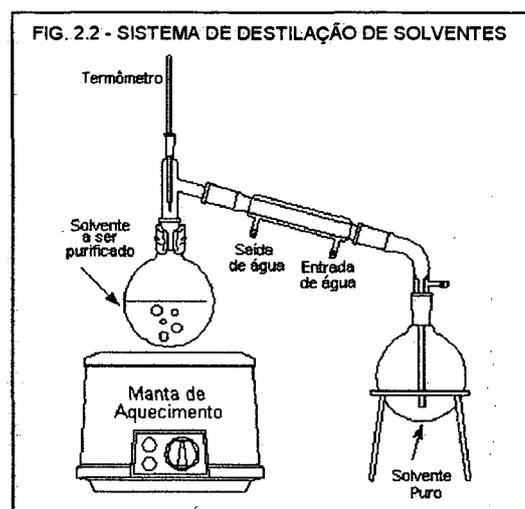
Após 30 minutos a mistura foi lavada com água destilada. Em outro béquer foi colocado 88 gramas de metavanadato de amônio (Sigma), 50 mL de HCl concentrado e 300 mL de água destilada. O conteúdo do primeiro béquer foi adicionado ao segundo, e a solução foi colocada em um agitador magnético. Após a

dissolução total, a solução de coloração azul, foi transferida para o frasco lavador C do sistema mostrado na Figura 2.1.

No frasco lavador B, foi colocado sílica-gel (Merck) e no frasco lavador A foi colocado cloreto de cálcio anidro (Carlo Erba). A função do frasco D, é prevenir que eventuais refluxos de alguma substância filtrante, possa vir a contaminar a linha de gás.

### 2.1.2 - Purificação de Etanol e Metanol [48]

O metanol anidro (Synth) e o etanol absoluto (Biotec) foram purificados em um sistema de destilação como o mostrado na Figura 2.2. No balão de destilação foi colocado 5 g de aparas de magnésio (Aldrich) previamente limpas por tratamento com ácido nítrico (Biotec) 5%<sup>4</sup>, 0,5 g de iodo metálico (Aldrich) e 75 mL do álcool a ser purificado



(metanol ou etanol). A mistura foi aquecida até que a coloração do iodo desaparecesse. Em seguida foi adicionado mais 400 mL do álcool e a mistura foi mantida em refluxo por 30 minutos. Após o início da destilação, um volume de 30 mL inicial foi descartado, e o restante foi armazenado em frasco limpo e seco contendo peneira molecular de 4 Å (Aldrich) pré-ativada a 300°C por 2 horas.

<sup>4</sup> Tratamento das Aparas de Magnésio:

Em um béquer de 250 mL foram colocadas 12 g de aparas de magnésio e 100 mL de ácido nítrico 5%. A suspensão foi agitada até que toda a superfície do magnésio presente no sobrenadante fosse atacado pelo ácido. Sucessivas lavagens com ácido nítrico foram realizadas até que se observasse que toda a camada superficial de óxido nas aparas fosse removida. As aparas foram então lavadas com água destilada até pH neutro e secas em estufa a 60°C.

## 2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Para a síntese dos compostos macrocíclicos utilizados neste trabalho, foi adotado o método template [3, 6]. Foi utilizado um sistema de refluxo, em atmosfera de argônio, com aquecimento em banho de óleo, dentro de uma capela com exaustor, conforme o apresentado na Figura 2.3.

Foram obtidos por este método os compostos NTH, NTC, NDH, NDC, NTC<sub>2</sub>, NTM, NEH, CTH, CTC. Os reagentes de partida e o tempo de refluxo necessário para a realização de cada síntese estão relacionados na

Tabela 2.1.

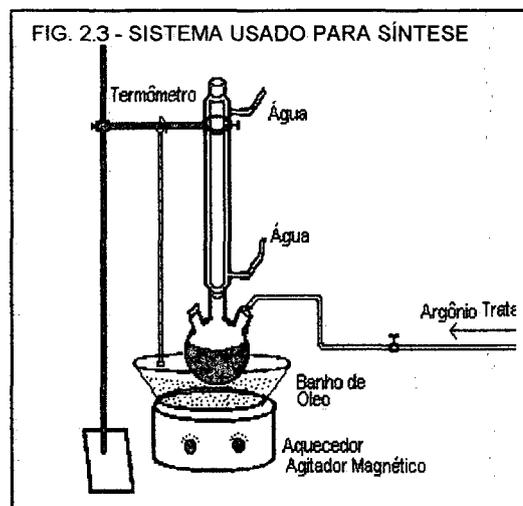


TABELA 2.1 - REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Código	Acetato	Diamina	$\beta$ -dicarbonila	Tempo de Refluxo	
				1ª fase	2ª fase
NTH	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	o-fenileno-diamina (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	30 min	14 horas
NTC	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	4-cloro, 1,2-fenileno-diamina (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	30 min	38 horas
NDH	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	o-fenileno-diamina (Aldrich)	6-metil-2,4-heptanodiona (Sigma)	30 min	8 horas
NDC	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	4-cloro, 1,2-fenileno-diamina (Aldrich)	6-metil-2,4-heptanodiona (Sigma)	30 min	30 horas
NTC <sub>2</sub>	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	4,5-dicloro-fenileno-diamina (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	30 min	35 horas
NTM	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	1,2-diaminatolueno (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	30 min	7 horas
NEH	acetato de níquel tetra-hidratado (RioLab)	o-fenileno-diamina (Aldrich)	3-etil-2,4-pentanodiona (Aldrich)	30 min	8 horas
CTH	acetato de cobre mono-hidratado (Reagen)	o-fenileno-diamina (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	3 horas	20 horas
CTC	acetato de cobre mono-hidratado (Reagen)	4-cloro, 1,2-fenileno-diamina (Aldrich)	2,4-pentanodiona (Aldrich)	3 horas	22 horas

Os reagentes foram usados estequiometricamente, na proporção de 1:2:2 (uma molécula de acetato do metal para duas moléculas de diamina para duas moléculas de  $\beta$ -dicarbonila). Os reagentes sólidos (acetatos e as diaminas), foram previamente suspensos em quantidades mínimas de etanol pré-tratado.

Na primeira fase da síntese foram misturados os reagentes acetato do metal e a diamina, e após o tempo da primeira fase, mencionado na Tabela 2.1, foi adicionado

à reação o reagente final, a  $\beta$ -dicarbonila que em todos os casos tratou-se de uma  $\beta$ -dicetona. A  $\beta$ -dicetona, por ser um reagente bastante volátil, foi primeiramente diluída em um pouco de etanol, para evitar a perda por evaporação, provocada pelo contato com o meio reacional aquecido.

Durante todo o período de síntese, a reação foi mantida em agitação com uma barra magnética e a temperatura foi mantida em torno de 95<sup>o</sup>C a 100<sup>o</sup>C, através de controle manual do aquecedor/agitador magnético (Bransted/Thermolyne).

Foi mantido um fluxo constante de gás argônio pré-tratado, no interior do balão de reação para diminuir as possíveis reações entre os reagentes/produtos e o oxigênio do ar.

O volume de etanol pré-tratado, utilizado como solvente da reação, foi em média de 15 mL por grama de reagente. Este volume foi mantido com adições periódicas do solvente, para repor aquele perdido por evaporação, visto que a temperatura da síntese algumas vezes foi superior ao ponto de ebulição do solvente.

Para a determinação do final da síntese, foram retiradas amostras em intervalos de uma a duas horas, para análise do respectivo espectro eletrônico UV-Vis. O término da reação foi determinado quando o resultado da razão entre a absorbância das bandas do produto (em torno de 400 nm) e a absorbância das bandas dos reagentes (em torno de 290 nm) apresentou um valor praticamente constante entre duas amostras.

Após o término da síntese, o material foi submetido à filtração, evaporação do solvente, em evaporador rotatório (QUIMIS), dissolvido então em tolueno (Synth) e filtrado em funil de vidro sinterizado. Posteriormente foi submetido à purificação.

## **2.3 - PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS**

### **2.3.1 - Purificação por Recristalização [6]**

Por utilizar menor quantidade de reagentes, optou-se por tentar a purificação dos compostos sintetizados no item 2.2 utilizando o processo de recristalização, principalmente em algumas das sínteses dos compostos NTH e NTC.

O precipitado de cada composto foi lavado com 120 mL de tolueno (QUIMESP) previamente aquecido a 100°C, e filtrado a vácuo em um funil de vidro sinterizado pré-aquecido. Esta etapa foi realizada de forma rápida para evitar o resfriamento do solvente, visto que os compostos manuseados são totalmente solúveis apenas em tolueno quente. Foi adicionado 35 mL de metanol pré-tratado, e a solução foi transferida para um béquer e armazenado na geladeira para a recristalização por cerca de 30 dias. Obtidos os cristais, o sólido foi lavado com metanol pré-tratado gelado, e filtrado com um funil de vidro sinterizado. Os cristais foram colocados sob papel de filtro para secar, e posteriormente pesados e armazenados a vácuo.

Os rejeitos da primeira filtração foram submetidos posteriormente a purificação por cromatografia em coluna, visto que foi constatada a presença de composto que não havia sido totalmente dissolvido pelo tolueno.

### **2.3.2 - Purificação por Coluna Cromatográfica**

A purificação dos compostos por cromatografia em coluna é um método mais rápido que o método de purificação por cristalização, no entanto apresenta-se mais oneroso, visto consumir maior quantidade de solvente, geralmente pré-tratado. Todavia, esta técnica foi utilizada rotineiramente para purificação dos compostos obtidos, pois nem sempre se encontram solventes adequados ao método de recristalização para estes compostos.

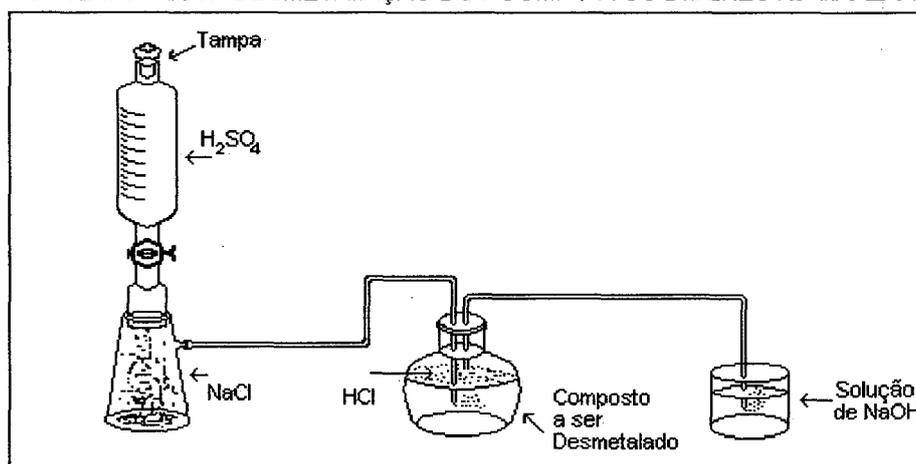
Como suportes para a coluna cromatográfica, foram utilizados: sílica-gel (Merck), ou alumina (Aldrich) além de Florisil (Aldrich). No decorrer do projeto, observou-se pela técnica de RPE, que os materiais purificados em coluna de alumina ou sílica apresentavam sinais de espécies radicalares bem mais intensas que os materiais purificados em colunas cromatográficas de Florisil.

Como eluente, nas fases iniciais do projeto utilizava-se tetracloreto de carbono (Merk), o qual foi substituído por tolueno, por ser este último menos tóxico.

## 2.4 - DESMETALAÇÃO DOS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS PARA A OBTENÇÃO DOS LIGANTES LIVRES

Para a desmetalção dos ligantes livres, foi seguida uma adaptação livre da rota descrita por Goedken e Weiss [6], montando-se um sistema conforme o apresentado na Figura 2.4.

FIGURA 2.4 - SISTEMA PARA A DESMETALAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS



O complexo de níquel NTH foi dissolvido em etanol pré-tratado, em um balão de vidro, formando uma suspensão do composto.

O cloreto de hidrogênio gasoso, produzido a partir da reação entre o ácido sulfúrico (QUIMESP) e Cloreto de Sódio (RioLab), foi borbulhado na suspensão até que a mesma ficasse avermelhada (aproximadamente 15 minutos).

O balão de reação foi então fechado e colocado em repouso na geladeira por cerca de 2 horas. Após este período, o produto foi filtrado em funil de vidro sinterizado, e lavado com uma mínima quantidade de água destilada. O filtrado apresentou uma cor laranja-avermelhado.

Ao filtrado obtido, foi adicionado uma quantidade estequiométrica (na razão 2:1) de hexafluorofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$  Aldrich), dissolvido em mínima quantidade de água destilada. Posteriormente foi adicionado estequiometricamente (na razão 2:1), gotas de trietilamina (Aldrich), observando-se a mudança da coloração da solução de laranja para amarelo claro, quando começou a floculação de um produto amarelo. Após cerca de 30 minutos de decantação, o material foi filtrado, sendo o sólido obtido, exaustivamente lavado com água destilada, até que o sobrenadante apresentasse resultado negativo ao teste de íons de níquel com uma solução alcoólica de dimetilglioxima (Aldrich) 1%. O produto obtido (HTH) foi seco sob vácuo, pesado e armazenado.

Para os compostos , NTC e NDH o processo de desmetalção foi modificado visto que, após a passagem do gás cloreto de hidrogênio na solução, não houve a precipitação do sal do ligante tetracloroniquelato II esperado.

Adicionou-se à solução um excesso (razão de 4:1 do material de partida) de hexafluorofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), dissolvido em uma mínima quantidade de água destilada. Após alguns minutos foi adicionado uma solução 5,0 mol/L de hidróxido de sódio (QUIMESP), até a solução mudar da cor laranja para amarelo claro. Foi então adicionado algumas gotas de trietilamina e começou a ocorrer a floculação do ligante desmetalado. Após cerca de 30 minutos de decantação, o produto foi filtrado e lavado com água destilada, até que o sobrenadante apresentasse resultado negativo ao teste de íons de níquel com uma solução alcoólica de dimetilglioxima 1%. Os produtos obtidos, em quantidades muito pequenas, com o passar de horas, adquiriram a coloração esverdeada, mostrando que o processo de desmetalção não foi completo.

## 2.5 - METALAÇÃO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Para a síntese do CTH, através da metalação do ligante livre HTH, obtido conforme descrito no item 2.4, foi utilizado um sistema conforme o representado na Figura 2.5.

Acetato de cobre monohidratado (Reagen) ( $3,5 \times 10^{-4}$  mol) foi dissolvido em 30 mL de acetonitrila (QUIMESP), e transferido para o balão de duas bocas (Figura 2.5).

O sistema foi aquecido em banho de óleo e agitação magnética, no interior de uma capela com exaustor até o início do refluxo (cerca de  $80^{\circ}\text{C}$ ).

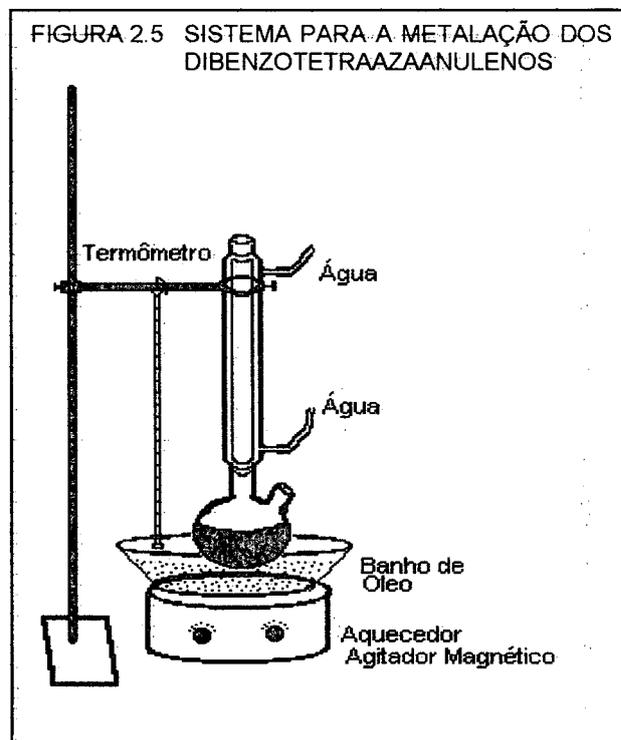
O ligante HTH ( $3,5 \times 10^{-4}$  mol), previamente dissolvidos em 7,0 mL de

acetonitrila e também 1,4 mL de trietilamina, foram adicionados em seguida e a mistura foi deixada sob refluxo por 10 minutos. Observou-se a mudança da cor da solução de acetato de cobre (inicialmente azul escura), para um verde acinzentado escuro (típica dos compostos macrocíclicos de cobre [7]).

A solução de reação foi deixada à temperatura ambiente e resfriada em banho de gelo por 30 minutos para que ocorresse a cristalização do produto.

Como a cristalização observada foi pequena, o balão com a solução foi colocado na geladeira ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) por quatro dias. Após este período foi observado uma grande formação de sólido cristalino de cor verde-escuro.

O composto foi filtrado a vácuo em um funil de vidro sinterizado, lavado com metanol gelado, sendo o filtrado colocado para secar sob vácuo.



## 2.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS

### 2.6.1 - Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis

Para o registro de espectros eletrônicos na região UV-Vis dos compostos obtidos, foi utilizado um espectrofotômetro (Hewlett Packard-8452A - Diode Array), no comprimento de onda que abrange a região do ultravioleta próximo e visível (190-820 nm), obtido em solução. Cada amostra foi solubilizada em solvente adequado (tetracloreto de carbono (Merck), acetonitrila(Aldrich) ou diclorometano(Aldrich)) e transferida para as células de quartzo com caminho óptico variado (1,000 cm, 0,500 cm e 0,100 cm). As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. Após o registro, o espectro obtido foi analisado.

### 2.6.2 - Determinação da Absortividade Molar

O procedimento usado para a determinação da absortividade molar dos compostos tetrazaanulenos, baseou-se na obtenção de espectros UV-Vis quantitativos dos respectivos compostos. A conversão dos dados obtidos de Absorbância em Absortividade Molar foi realizada através relação de Lambert-Beer pela aplicação da equação 2.1.

$$\varepsilon = \frac{A}{cb} \quad \text{eq. 2.1}$$

onde:  $\varepsilon$  é a absortividade molar,  
 $c$  é a concentração da amostra,  
 $b$  é o caminho óptico em cm,  
 $A$  é a absorbância, ou densidade óptica.

Soluções dos compostos analisados foram preparadas em balões volumétricos de 25 e 10 mL, previamente aferidos, em concentrações entre  $5 \times 10^{-5}$  mol/L até  $8 \times 10^{-4}$  mol/L, em diversos solventes.

Os compostos analisados foram: HTH, HTC, NTH, NTC, NDH, NDC, CTH e CTC, e detalhes dos cálculos encontram-se relatados no Apêndice 1.

### **2.6.3- Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho**

A obtenção de espectros qualitativos dos compostos no comprimento de onda que abrange a região do infravermelho foi efetuada em um Espectrofotômetro de FT-IR (BOMEM). Os espectros foram registrados em amostras sólidas em KBr.

As amostras foram preparadas pela mistura de 2.0 g de Brometo de Potássio (KBr, Aldrich) e cerca de 0,5% de amostra a ser analisada. Após a homogeneização da mistura em almofariz de ágata, o sólido foi transferido para uma prensa hidráulica (TOOLS PHT 15). O sólido foi prensado por 20 minutos a 10 toneladas. Foram obtidos discos de área de 1 cm<sup>2</sup> que foram analisados no espectrofotômetro à temperatura ambiente. Como amostra de referência foi usado o KBr puro.

Os compostos analisados por esta técnica foram o HTH, NTH, NTC, NDH, NEH, CTH e CTC.

### **2.6.4 - Caracterização por Ressonância Magnética de Hidrogênio - <sup>1</sup>H-RMN**

As amostras sólidas de cada composto (cerca de 10 mg cada) foram dissolvidas em solvente apropriado (tetracloreto de carbono (Aldrich) ou clorofórmio deuterado (Aldrich)) e submetidas à análise de ressonância magnética nuclear de prótons em um espectrômetro de RMN (Bruker AC80 de 80 MHz). Nas soluções foram adicionados tetrametilsilano (Aldrich), utilizado como padrão de referência principal, e benzeno deuterado (Aldrich) como padrão interno secundário. As análises foram registradas à temperatura ambiente.

Os compostos analisados por esta técnica foram o HTH, HTC, NTH, NTC, NDH, NDC, CTH e CTC, sendo que para os dois últimos, por serem paramagnéticos, não foi possível a interpretação do espectro.

### **2.6.5 - Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE**

Para as análises em solução, a amostra do composto (cerca de 10 mg) foi dissolvida em solvente apropriado (tetracloreto de carbono (Merck), tolueno (QUIMESP) ou acetonitrila(Aldrich)) e transferida para um tubo apropriado de quartzo de 3 mm de diâmetro interno.

Para as análises das amostras em estado sólido, os compostos foram transferidos diretamente para os tubos de RPE (cerca de 5 mg).

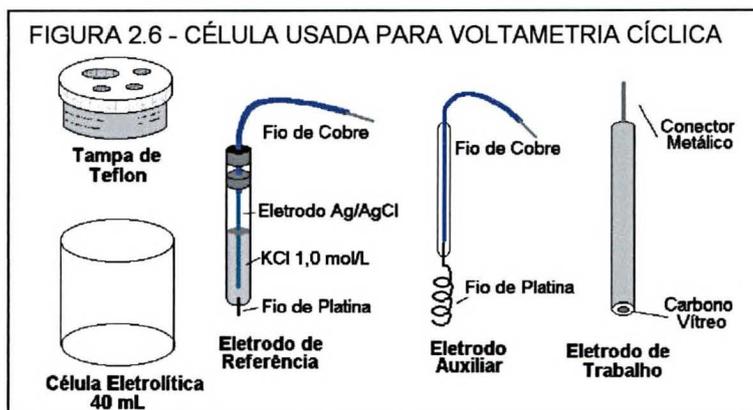
Para as análises à baixa temperatura (77 K), os tubos de RPE contendo as amostras (sólidas ou em solução) foram primeiramente ambientados em um recipiente com nitrogênio líquido, e então transferidos para um frasco de Dewar (Suprasil), apropriado para as análises de RPE, dentro da cavidade do espectrômetro.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de RPE (Bruker ESP300E) operando na banda X. Para os compostos de níquel, os parâmetros do espectrômetro de RPE foram ajustados para um alto ganho de sinal e cada espectro corrido pelo menos 5 vezes para melhorar a relação sinal/ruído. Nas amostras de compostos de cobre o ganho de sinal não precisou ser tão intenso, mas cada espectro foi registrado pelo menos 2 vezes para o reforço do sinal. A potência na fonte de microondas variou de 100 mW até 20 mW. As frequências utilizadas se mantiveram em torno de 9.78 GHz para os experimentos a temperatura ambiente e 9.43 GHz para os experimentos a baixa temperatura.

### **2.6.6 - Caracterização Eletroquímica - Voltametria Cíclica**

Para as análises eletroquímicas dos compostos aqui estudados, foi utilizado uma célula eletroquímica de vidro, de confecção própria, com 40 mL de capacidade, com três eletrodos, conforme mostra a Figura 2.6. Como eletrodo de referência, foi utilizado um sistema de eletrodo de fio de prata com cloreto de prata eletro-depositado

encerrado em um tubo de vidro preenchido com solução de KCl (Biotec) 1,0 mol/L, cujo contato com a solução externa foi feito através de um fio de platina soldado em sua extremidade inferior.



O eletrodo de trabalho consistiu de um disco carbono vítreo (Bioanalytical) com 10 mm de diâmetro. O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina em espiral para aumentar a área de contato com a solução.

Para o preparo das soluções a serem analisadas, cerca de 10 mg de composto foram dissolvidos em 10 mL de acetonitrila (Aldrich) e colocados na célula eletrolítica. O eletrólito de suporte usado foi hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF<sub>6</sub> Aldrich) 0,1 mol/L.

As análises foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR 273 (EG&G Princeton Applied Research) ou em um potenciostato MQ-01 (Microquímica). A velocidade de varredura foi de 100 mV/s.

Após ligação física dos eletrodos ao potenciostato, houve a passagem de gás nitrogênio (White Martins) pela solução por cinco minutos para retirar o ar. Os voltamogramas foram obtidos pela ciclagem em diversos potenciais, desde -2,3 Volts até +1,4 Volts.

Como referência interna, no final de cada estudo foi adicionado à solução, um pouco de ferroceno (Aldrich) e registrado um novo voltamograma.

## 2.7 - ESPECTRO-ELETROQUÍMICA - RPE E ELETROQUÍMICA A POTENCIAL CONTROLADO

Três estratégias foram adotadas para estes estudos:

- a) gerar as espécies ativas no interior da cavidade do espectrômetro de RPE, com a utilização de uma célula flat (Suprasil), própria para este experimento;
- b) gerar as espécies RPE-ativas em uma célula eletroquímica convencional e depois transferir o produto eletrolisado para um tubo de quartzo para a realização das medidas;
- c) gerar as espécies de interesse diretamente dentro do tubo de quartzo de RPE.

As estratégias b e c permitiram o estudo tanto a temperatura ambiente como a 77K. Na estratégia a, os espectros foram realizados somente a temperatura ambiente pela impossibilidade de trabalhar com a célula flat a baixa temperatura.

As amostras sólidas foram dissolvidas em uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutylamônio 0,1 mol/L em acetonitrila. Por limitação de espaço para os eletrodos no interior da célula flat, para a geração das espécies ativas no interior da cavidade do espectrômetro, adotou-se um sistema com três eletrodos de fio de platina, com um dos três fios de platina fazendo a função de eletrodo "quase referência" [49].

A geração de espécies diretamente no tubo de RPE (estratégia c) somente foi possível com o desenvolvimento de um sistema de eletrodos longos de fio de platina que está sendo patenteado.

Em todos os estudos, um potencial suficiente para reduzir o níquel II para níquel I foi ajustado no potenciostato (em torno de -1,9 Volts) e após um tempo de redução de aproximadamente 2 minutos, o espectro de RPE foi registrado.

Para os estudos a 77K, a eletrólise foi executada a temperatura ambiente e após a ambientação do tubo em nitrogênio líquido, este foi transferido para um frasco

de Dewar com nitrogênio líquido, já inserido na cavidade do espectrômetro de RPE, para ser realizada a análise.

## 2.8 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SPINS DESEMPARELHADOS NOS ESTUDOS DE RPE

Para este experimento, de caráter qualitativo, foi comparada a intensidade do sinal de RPE obtido de uma amostra de 0,1848 gramas do composto NTH com um padrão com quantidade conhecida de spins desemparelhados.

O padrão escolhido, foi o weak pitch (Brucker), que consiste de um tubo de quartzo selado com KCl e uma mistura de 0,0003% de uma substância contendo uma concentração nominal de  $10^{13}$  spins desemparelhados por centímetro do tubo. Tal padrão apresenta um fator de correção de  $1,22 \pm 5\%$ . Tal composto apresenta um sinal de RPE com fator  $g_{\text{iso}} = 2,0028$  com  $A_{\text{iso}} = 1,7$  Gauss. Este padrão normalmente é usado para calibrar o equipamento de RPE [50].

O número de spins da amostra foi obtido pela aplicação da equação 2.2, para que os sinais obtidos se tornassem compatíveis com o ganho de amplificação, amplitude de modulação e largura de linha diferentes. A equação foi deduzida a partir de dados constantes no Manual de Referência do espectrômetro Brucker [50] e dos trabalhos de Poppi e colaboradores [51].

$$S_A = S_R \left[ \frac{I_A A_R (\Delta H_A)^2 G_R}{I_R A_A (\Delta H_R)^2 G_A} \right] \quad \text{eq.2.2}$$

onde:

- $S_A$  = número de spins desemparelhados da amostra (a ser determinado);
- $S_R$  = número de spins desemparelhados na referência (dado pelo fabricante);
- $I_A$  = intensidade do sinal da amostra (medida no espectrômetro);
- $I_R$  = intensidade do sinal na referência (medida no espectrômetro);
- $A_A$  = amplitude de modulação usada na amostra;
- $A_R$  = amplitude de modulação usada na referência;
- $G_A$  = ganho de sinal usado na amostra;
- $G_R$  = ganho de sinal usado na referência;
- $\Delta H_A$  = largura da linha de sinal na amostra;
- $\Delta H_R$  = largura da linha de sinal na referência.

A partir do número de spins desemparelhados na amostra, por centímetro do tubo de RPE, converteu-se o valor obtido para a unidade de número de spins desemparelhado por molécula de amostra. Pela equação:

$$n_A = N_A \left( \frac{m_A}{h_A M_A} \right) \quad \text{eq.2.3}$$

onde:  $n_A$  = número de moléculas de amostra por centímetro do tubo (a ser determinado);  
 $N_A$  = número de Avogadro =  $6,0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  
 $m_A$  = massa da amostra no tubo;  
 $h_A$  = altura da amostra no tubo, em centímetros;  
 $M_A$  = massa molar da amostra.

O detalhamento do cálculo efetuado neste experimento encontra-se no Apêndice 3.

## 2.9 - TRATAMENTO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS

Três formas de resíduos foram obtidas nos trabalhos experimentais durante os estudos com os compostos dibenzotetraazaanulenos: vapores, líquidos e sólidos. Tais resíduos foram tratados e/ou descartados como descrito abaixo:

- a) vapores dos solventes: Não sofreram nenhum tratamento prévio para o seu descarte, visto que foram expelidos pelo exaustor da capela;
- b) solventes orgânicos: Os rejeitos dos solventes utilizados nas sínteses, purificações e nas análises efetuadas foram armazenados em frascos limpos e identificados. Dependendo do grau de contaminação, estes solventes foram recuperados por destilação para serem novamente utilizados, ou descartados em frascos para sua posterior destruição conforme orientação da comissão responsável pelos descartes desta instituição.
- c) resíduos sólidos resultantes dos processos de síntese foram dispostos em embalagens específicas para serem posteriormente descartados, conforme orientação da comissão responsável pelos descartes desta instituição.

d) A sílica-gel usada como elemento suporte nos processos de purificação por coluna cromatográfica foi recuperada por tratamento com ácido clorídrico, posteriormente neutralizada com hidróxido de sódio, e após a neutralização, lavada com água destilada até pH neutro. Após isto, o sólido foi aquecido durante 3 horas em mufla a 300<sup>0</sup>C.

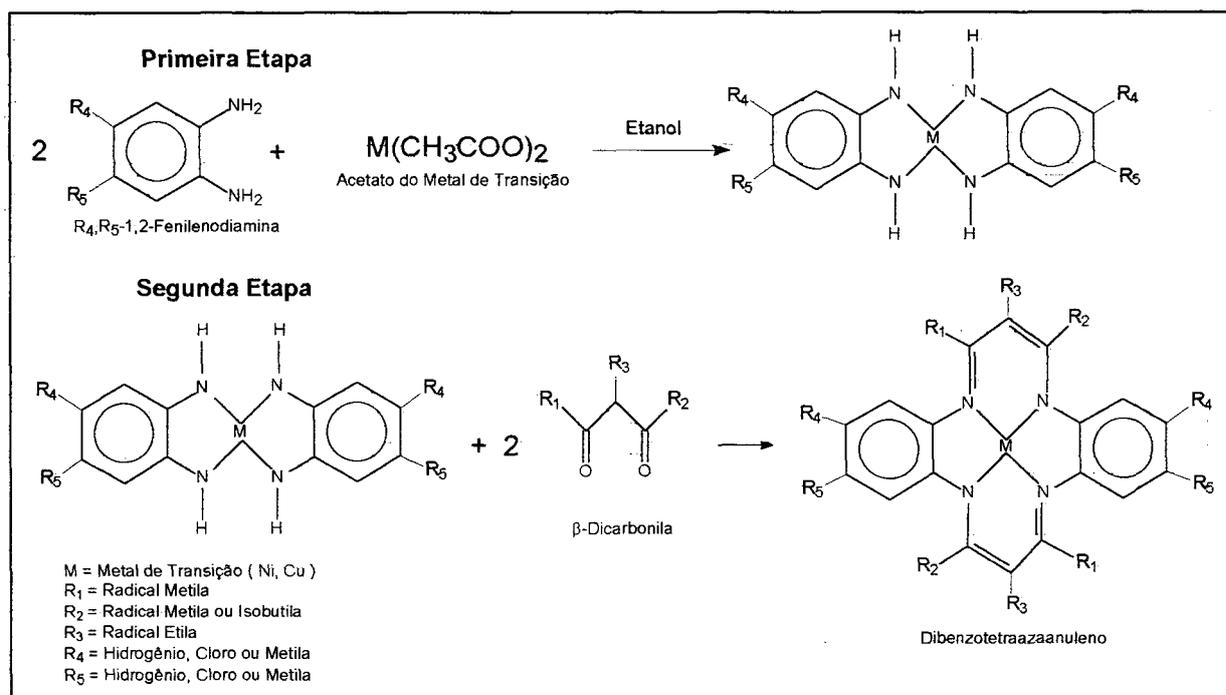
### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS MACROCÍCLICOS

##### 3.1.1 - Síntese dos Compostos Tetraazaanulenos pelo Método Template.

A síntese dos compostos macrocíclicos utilizados neste trabalho foi baseada no método template [3, 6, 35], que consiste na obtenção da molécula do ligante coordenada a um íon de um metal de transição que posteriormente possa ser extraído, sem que se observe a destruição da molécula do ligante formado. Todas as sínteses foram realizadas conforme o método proposto por Bereman e Purrington [37], com modificações introduzidas neste trabalho. Cada síntese foi executada em duas etapas, diminuindo assim a formação de subprodutos indesejáveis e melhorando o rendimento. A Figura 3.1 ilustra as etapas da síntese.

FIGURA 3.1 - ETAPAS DA SÍNTESE TEMPLATE DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS



O tempo necessário para a realização da primeira etapa ainda está sob investigação. Bereman e Purrington [37] sugerem um tempo de 30 minutos para

sínteses com níquel II e 3 horas para as sínteses com cobre II [18]. Tal sugestão foi adotada neste trabalho.

Uma das maiores dificuldades desta síntese está em determinar o ponto final da reação. Foi observado nos trabalhos de Goedken e Weiss, [6] tempos de síntese da ordem de 48 a 50 horas. Chipperfield *et al.* [7] realizou sínteses no tempo de 3 horas. No entanto seus resultados não foram reproduzidos com sucesso neste trabalho.

A partir do acompanhamento sistemático por espectroscopia UV-Vis, das várias sínteses efetuadas, estabeleceu-se uma metodologia relativamente simples de se determinar o tempo ideal da síntese dos compostos macrocíclicos. O método consiste em retirar periodicamente durante o decorrer do refluxo da reação, uma pequena alíquota do meio reacional e registrar seu espectro eletrônico. No espectro eletrônico registrado durante a síntese de compostos do tipo dibenzotetraazaanulenos observam-se duas bandas principais: uma banda localizada em aproximadamente 400 nm é característica dos metalocomplexos tetraazaanulenos e outra banda em aproximadamente 270-290 nm que é característica dos reagentes de partida no meio reacional. Foi observado que quando a razão entre a banda em 400 nm e a banda a 290 nm torna-se constante no tempo, a síntese pode ser considerada encerrada, pois a partir disto não se observa mais o aumento da absorbância relativa à banda do produto (400 nm) indicando que a quantidade máxima de produto foi obtida. Em alguns casos, em que o tempo de reação ultrapassou este ponto, observou-se diminuição no rendimento das reações.

Com esta modificação da metodologia, conseguiu-se reduzir os tempos de síntese, de 50 para 6 a 12 horas, dependendo dos complexos a serem sintetizados, sendo o tempo médio na faixa de 20-22 horas.

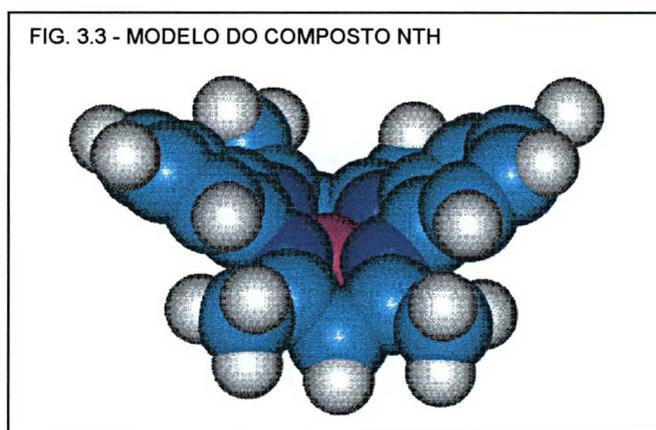
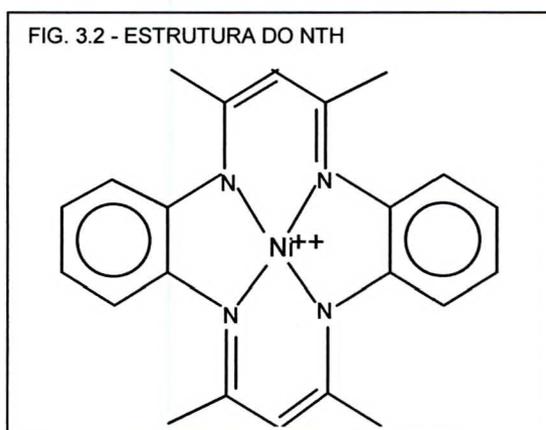
Seguindo o procedimento descrito no item 2.2, e fazendo o acompanhamento da evolução da reação visando observar quantas horas de refluxo seriam necessárias para cada composto, procedeu-se a síntese dos compostos descrito na Tabela 2.1

(página 16). As quantidades de cada reagente, bem como os tempos de reação estão informados na referida tabela. A seguir algumas sínteses serão melhor detalhadas.

### 3.1.2 - Obtenção dos Compostos Macro-cíclicos de Níquel II.

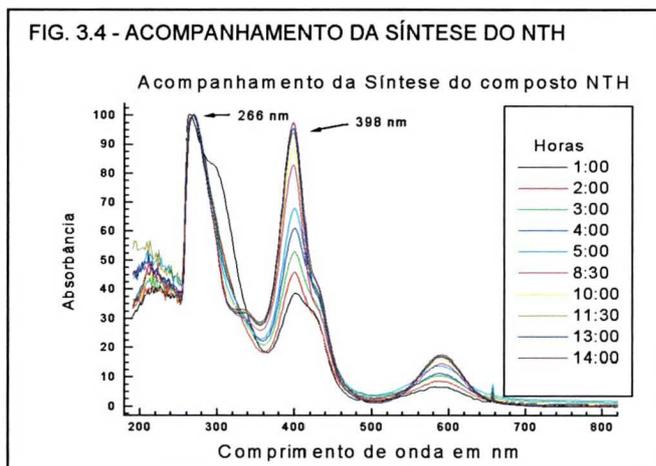
#### 3.1.2.1 - Síntese do tetrametil-dibenzotetraazaanuleno de níquel II - NTH

As Figuras 3.2 e 3.3 ilustram a estrutura de Lewis e um modelo tridimensional proposto para a molécula do NTH.



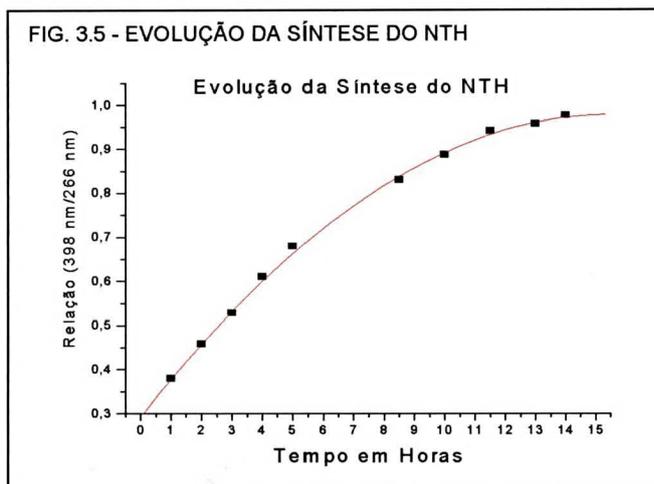
Na Figura 3.4 são apresentados os espectros eletrônicos resultantes do acompanhamento da síntese do composto NTH em função do tempo de síntese.

A relação entre a intensidade do pico principal dos reagentes no comprimento de onda



entre 260 e 290 nm, com o pico principal dos produtos, no comprimento de onda em torno de 400 nm foi feita através da análise dos espectros eletrônicos obtidos.

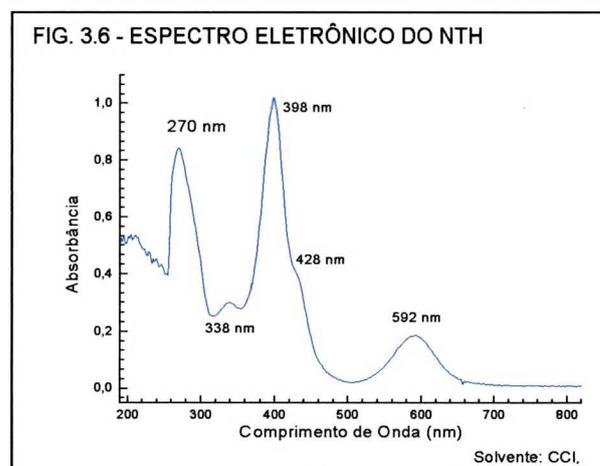
A partir da análise do gráfico da Figura 3.5, observa-se experimentalmente que o tempo ótimo de reação, ou seja, aquele que o máximo de produto foi obtido, é atingido após cerca de 14 horas de reação. Na síntese de Goedken e Weiss [6] é relatada a duração de 50



horas para este composto e rendimento de 45%, portanto houve uma redução de 72 % no tempo de duração com um rendimento até um pouco superior (48% após a purificação).

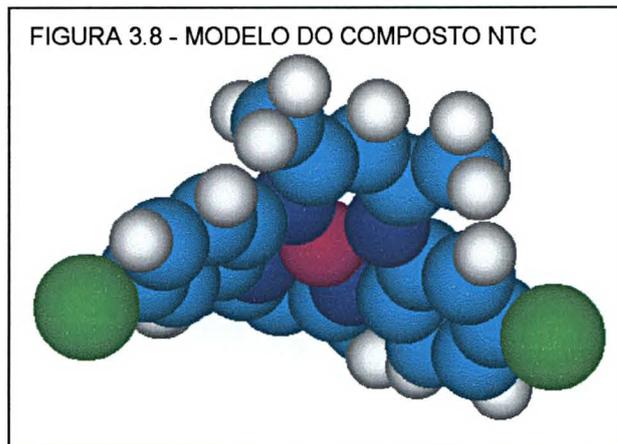
Após a síntese, o produto foi purificado por recristalização, conforme descrito no item 2.3.1. O resíduo da purificação por recristalização foi dissolvido em tetracloreto de carbono e purificado por coluna cromatográfica, conforme descrito no item 2.3.2.

Na Figura 3.6 é apresentado o espectro eletrônico do NTH após a purificação. A caracterização completa do produto será discutida mais adiante no item 3.2.



### 3.1.2.2 - Síntese do tetrametil-diclorobenzotetrazaanuleno de níquel II - NTC

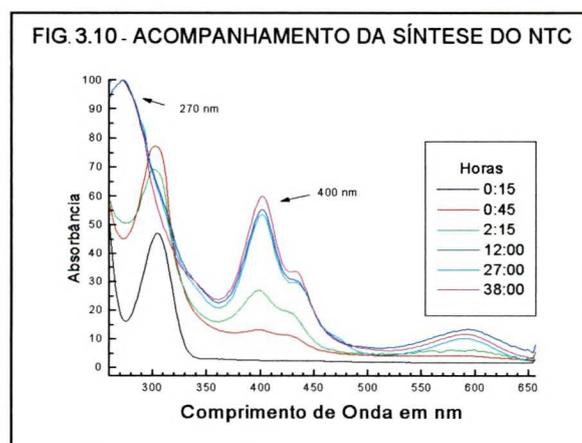
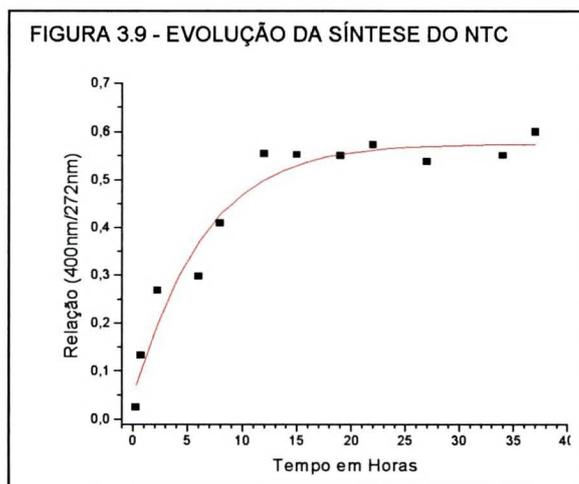
As Figura 3.7 e 3.8 ilustram a estrutura de Lewis e um modelo tridimensional proposto para a molécula do NTC.



A síntese do composto NTC foi relatada por Bereman [18]. Tal composto foi obtido utilizando o método proposto por Jäger [35] com rendimento do composto puro de 45% e o tempo de reação de 50 horas. Neste trabalho este composto foi sintetizado visando observar se a metodologia desenvolvida aqui para determinar o tempo ideal de reação seria aplicável a outros compostos diferentes do NTH.

A síntese foi deixada em refluxo por um período de 38 horas, para se observar o comportamento da curva entre a intensidade da banda dos produtos e reagentes em função do tempo (Figura 3.9). Desta maneira poderia ser avaliado se o tempo de 38 horas seria realmente próximo a um tempo ideal de reação, visto que na literatura recomenda-se 50 horas.

Na Figura 3.10 são apresentados alguns dos espectros eletrônicos resultantes do acompanhamento, pela técnica de UV-Vis, da síntese do composto NTC em função do tempo de síntese.

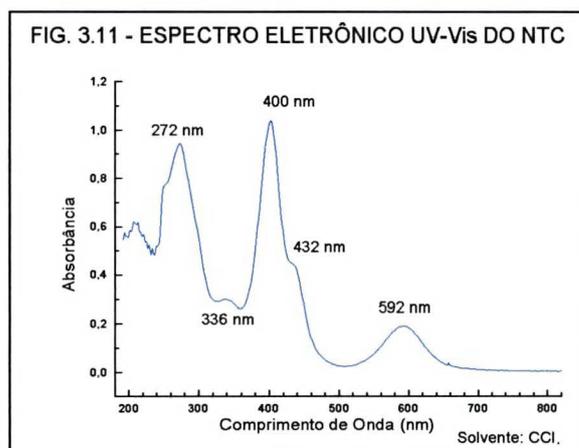


Como pode ser observado na Figura 3.9, após aproximadamente 12 horas de síntese, a relação entre a intensidade das bandas 400/277 nm torna-se praticamente constante, confirmando a observação feita na síntese do NTH, a qual sugere que se a síntese fosse interrompida em 12 horas, o rendimento deveria ser semelhante ao obtido em 38 horas de refluxo. A aplicação desta metodologia mostrou-se eficaz para este composto e representa uma economia de tempo e insumos (energia elétrica, água de refrigeração, gás inerte) considerando que nos métodos descritos [6, 35, 37], o tempo médio de síntese é de 50 horas.

Repetiu-se a síntese, nas mesmas condições que a anterior, suspendendo-se o refluxo após 12 horas, afim de comparar os rendimentos.

Os produtos obtidos em ambas as sínteses (38 h. e 12 h.) foram purificados por recristalização, com um rendimento médio de 48%, um pouco superior ao da literatura para compostos semelhantes, que apresenta um rendimento em torno de 45% [6].

Na Figura 3.11 é mostrado o espectro eletrônico em tetracloreto de carbono, do complexos NTC depois da purificação.

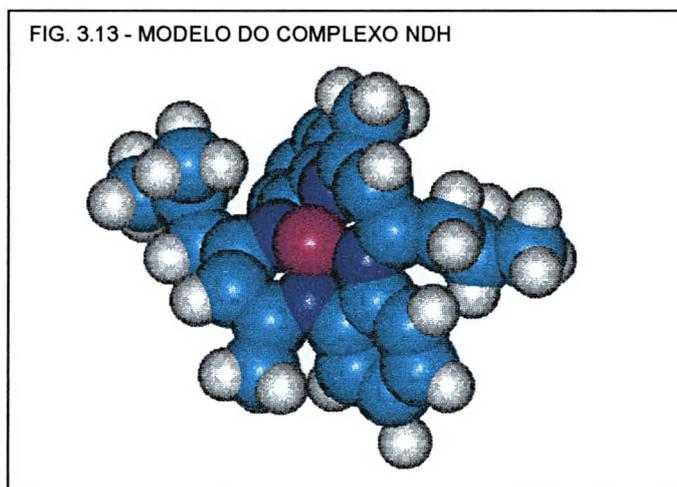
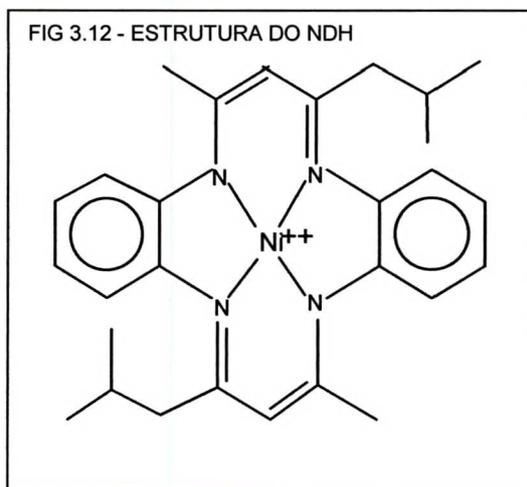


### 3.1.2.3 - Síntese do dimetil-diisobutil-dibenzotetrazaanuleno de níquel II - NDH

O composto NDH não foi encontrado na literatura. Sua síntese foi idealizada pensando-se nas possibilidades de distorção que o anel macrocíclico poderia sofrer devido à presença dos grupos volumosos iso-butila presentes no reagente de partida (6-

metil-2,4-heptanodiona). Tais distorções poderiam causar efeitos interessantes do ponto de vista eletroquímico, nas propriedades do macrocíclico.

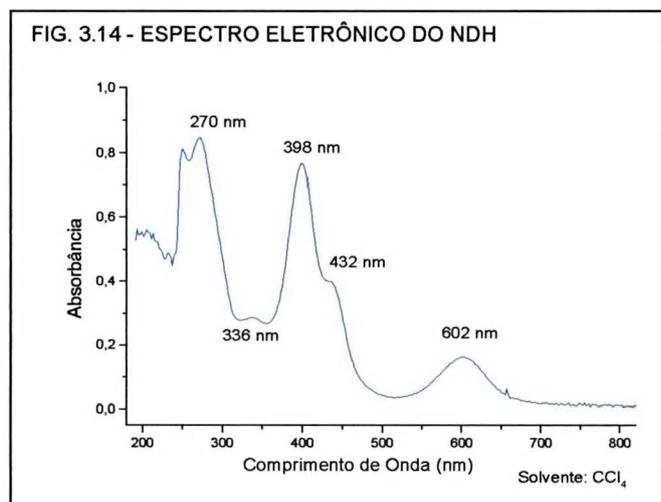
As Figura 3.12 e 3.13 ilustram a estrutura de Lewis e um modelo tridimensional proposto para a molécula do NDH.



Devido a problemas experimentais, a reação de síntese do NDH foi interrompida após 8 horas, tempo este inferior ao tempo médio de reação utilizado para os outros compostos tetraazaanulenos, da ordem de 12 a 22 horas.

Acredita-se que tal incidente comprometeu o rendimento da reação que foi de apenas 10% de material, o qual foi purificado apenas por cromatografia em coluna. Além disso, já esperava-se um rendimento baixo na síntese deste produto, visto que o grande impedimento estérico existente entre o grupo iso-butila da  $\beta$ -dicetona e o anel benzênico da fenilenodiamina poderiam dificultar as reações de condensação para a obtenção do produto final.

Na Figura 3.14 é apresentado o espectro eletrônico em tetracloreto de carbono do NDH, após a purificação. A maior diferença que pode ser observada entre os espectros do NDH e os espectros dos compostos anteriores (NTH e NTC), é o

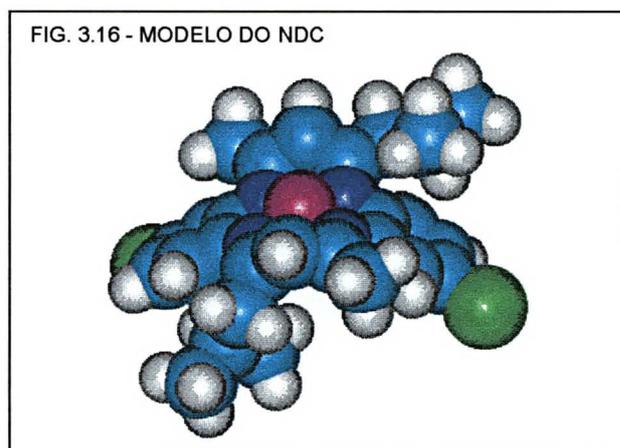
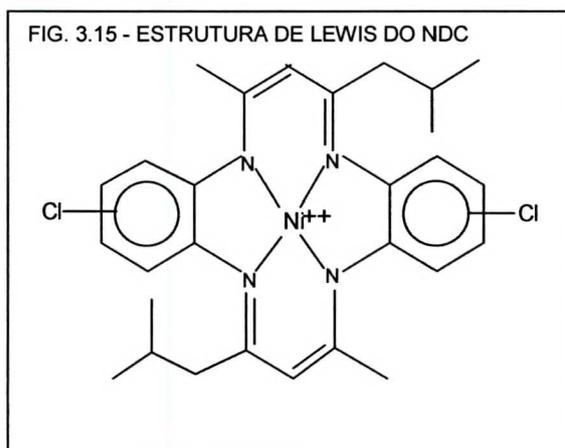


deslocamento batocrômico da banda atribuída à transferência de carga Ligante-Metal de 592 nm para 602 nm.

### 3.1.2.4 - Síntese do dimetil-diisobutil-diclorobenzotetraazaanuleno de níquel II - NDC

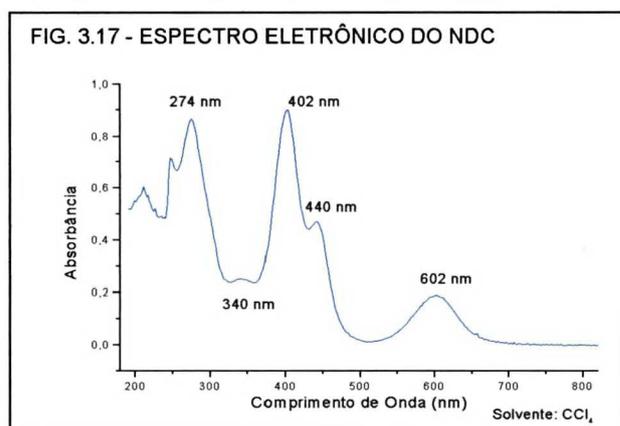
O composto NDC foi sintetizado, seguindo os procedimentos sintéticos discutidos para os compostos anteriores. Não existem relatos de tal composto na literatura.

A inclusão de dois átomos de cloro na molécula de NDH pode ser observada nas Figuras 3.15 e 3.16 que apresentam a estrutura de Lewis e um modelo tridimensional proposto para o NDC.



O produto obtido por purificação em coluna cromatográfica apresentou um rendimento inferior a 10%, mesmo após 30 horas de síntese. Tal resultado reforça a observação feita na síntese do NDH, relativa ao impedimento estérico de aproximação dos reagentes, para as reações de condensação, e conseqüente formação da molécula de NDC.

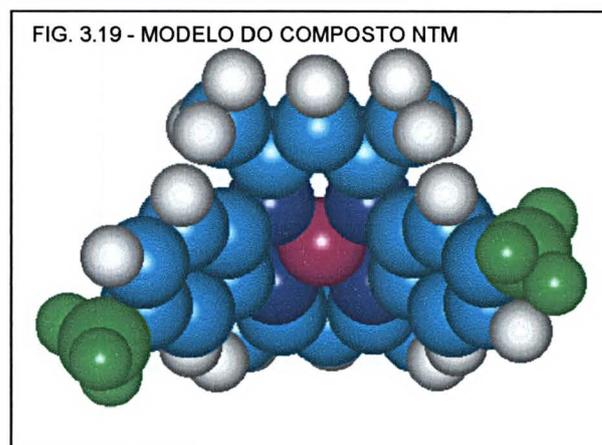
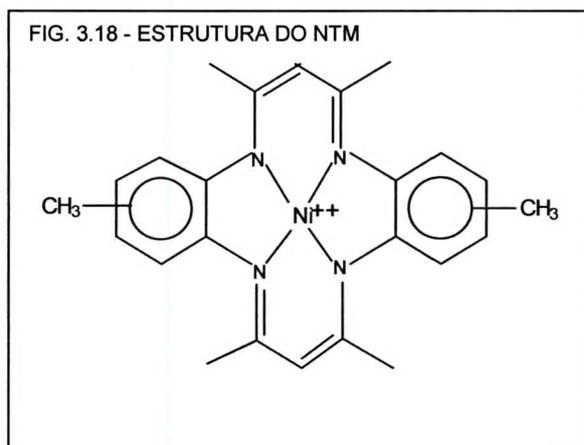
Na Figura 3.17 está representado o espectro eletrônico do NDC após a purificação. Quando comparado ao NDH, o espectro eletrônico do NDC, mostra um pequeno



deslocamento da banda 440 nm, para 432 nm no NDH. Um deslocamento semelhante é observado entre o NTC e o NTH, tendo os compostos sem cloro esta banda em região de maior energia.

### 3.1.2.5 - Síntese do tetrametil-ditoluilitetraazaanuleno de níquel II - NTM

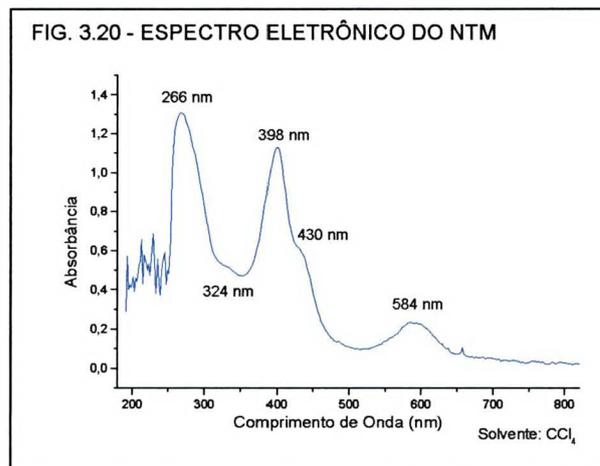
O composto NTM apresenta em sua estrutura grupos metila nos anéis benzênicos, nas posições R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> da estrutura do macrocíclico. As Figuras 3.18 e 3.19 representam esta estrutura e suas possíveis distorções. O efeito indutivo eletrônicoadador, apresentado pelos grupos metila podem afetar as propriedades eletroquímicas do macrocíclico, se comparado aos compostos NTH e NTC. Devido a estas considerações o composto foi sintetizado.



Foi efetuado o acompanhamento por espectroscopia de UV-Vis da evolução da síntese deste composto, pelo qual observou-se uma constância na relação da intensidade de absorvância à 422/238 nm após 7 horas de síntese quando a reação foi interrompida. O produto da síntese foi purificado por coluna cromatográfica conforme descrito no item 2.3.2. O rendimento da síntese foi de apenas 4%. Este baixo rendimento foi atribuído a princípio ao término prematuro da síntese.

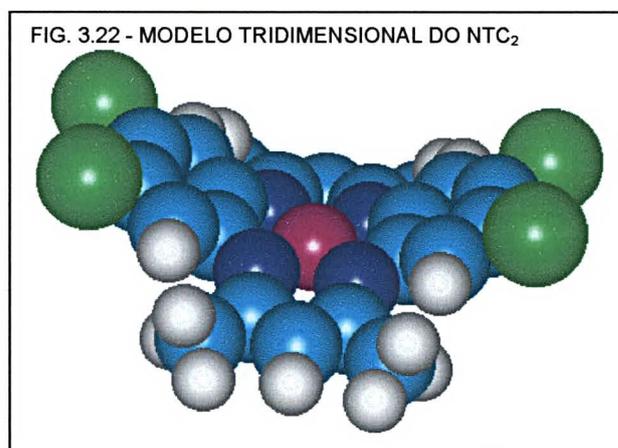
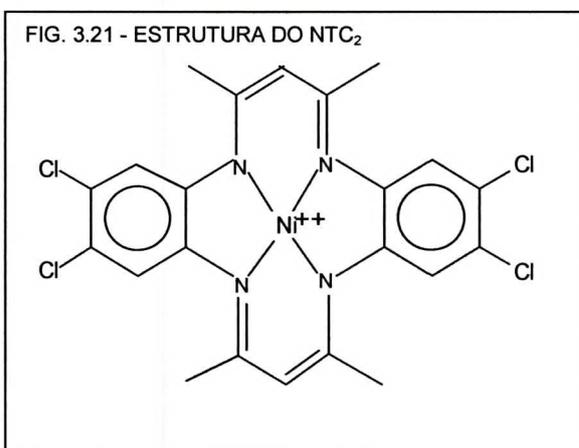
Foi observado posteriormente que este composto era instável e sofria lenta degradação, levando a um sólido marrom.

A Figura 3.20 mostra o espectro eletrônico do NTM. Observa-se que houve um deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga Ligante-Metal de 592 nm no NTH (Figura 3.7), para 584 nm no NTM.



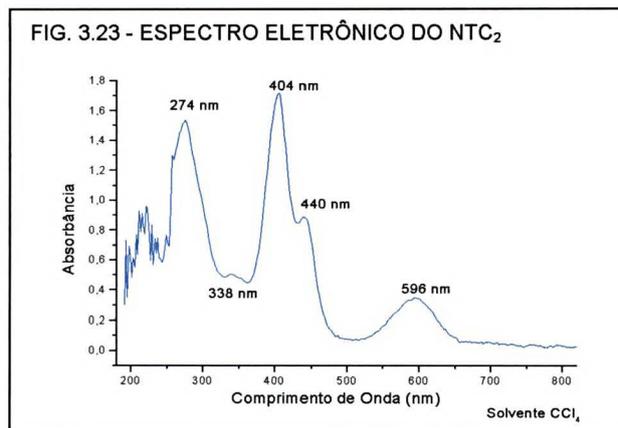
### 3.1.2.6 - Síntese do tetrametil-di-3,4-diclorobenzotetraazaanuleno de níquel II - $\text{NTC}_2$

O composto  $\text{NTC}_2$  foi sintetizado com o objetivo de estudar o efeito retirador de densidade eletrônica dos anéis aromáticos provocado pela adição de átomos de cloro à estrutura do macrocíclico (Figuras 3.21 e 3.22) nas propriedades deste composto, quando comparadas às dos compostos sem átomo de cloro (NTH), ou com um átomo de cloro (NTC) em cada anel benzênico do macrocíclico.



A síntese foi efetuada em 35 horas. O tempo de síntese foi relativamente alto se comparado aos outros compostos até agora descritos, pois observou-se a estabilização da relação de absorbância das bandas a 404/274 nm somente após 30 horas de reação. O material obtido foi purificado em coluna cromatográfica apresentando um rendimento de 14%. Na Figura 3.23 é apresentado o espectro

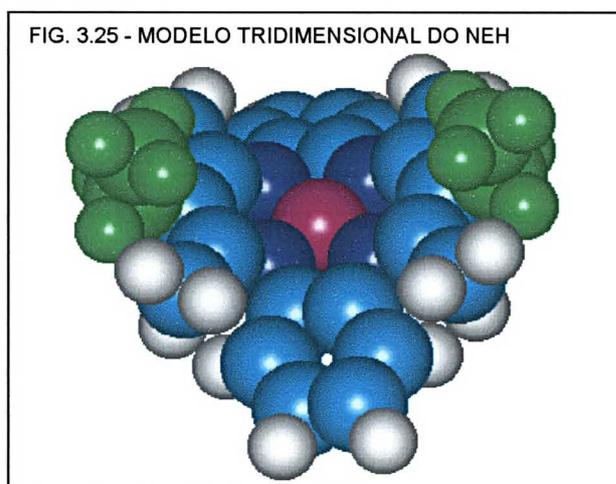
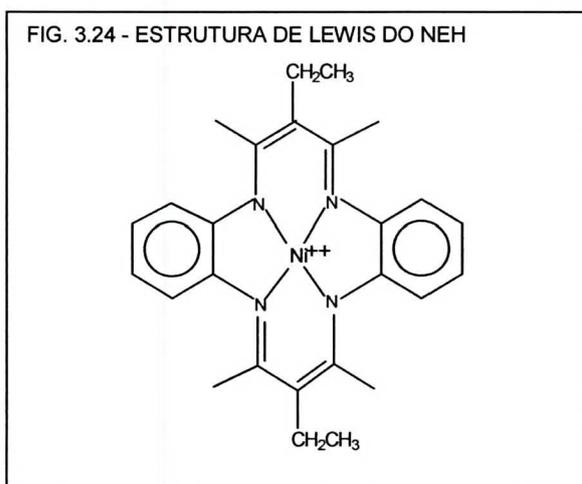
eletrônico do  $\text{NTC}_2$ . As bandas do  $\text{NTC}_2$  apresentam um deslocamento batocrômico se comparado ao espectro do NTH (Figura 3.7).



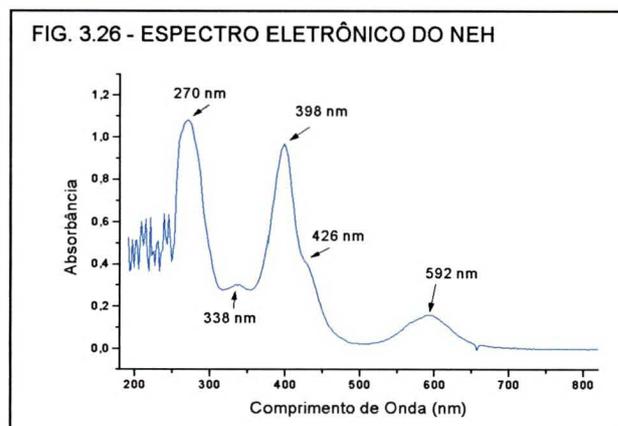
### 3.1.2.7 - Síntese do dietil-tetrametil-dibenzotetraazaanuleno de níquel II - NEH

Para observar o efeito dos substituintes  $\text{R}_3$  da estrutura geral (Figura 1.4) sobre as propriedades do macrocíclico, o composto NEH foi sintetizado. O substituinte  $\text{R}_3$  tem importante papel na química dos compostos dibenzotetraazaanulenos, visto que, conforme relato na literatura, quando os macrocíclicos têm  $\text{R}_3 = \text{H}$ , observa-se a sua fácil eletropolimerização [18, 19]. De fato, os experimentos de eletroquímica efetuados neste trabalho confirmam estas observações, onde os eletrodos utilizados nestes procedimentos ficam revestidos por um filme polimérico.

As Figuras 3.24 e 3.25 apresentam a estrutura de Lewis um modelo tridimensional proposto para o NEH.



A síntese deste composto também foi acompanhada por análise de amostras retiradas periodicamente do balão de reação. Observou-se que o tempo médio de síntese foi de 10 horas. No entanto, após a purificação em coluna cromatográfica o rendimento obtido foi muito baixo, menor que 2%. Na Figura 3.26 é apresentado o espectro eletrônico do NEH. Comparando com os espectros dos demais compostos, não observou-se nenhuma alteração significativa.



Outras modificações na posição R<sub>3</sub> do anel macrocíclico foram efetuadas por Sakata [30, 43, 52] e Eilmes [53, 54]. No entanto, as adições dos grupos na posição R<sub>3</sub> foi obtida através da funcionalização do composto NTH já sintetizado. A síntese direta de compostos dibenzotetraazaanulenos através da condensação entre diaminas e dicetonas com grupos R<sub>3</sub> diferentes de H, pela utilização de dicetonas modificadas não foi discutida na literatura. O baixo rendimento para esta síntese, observado neste trabalho está sob investigação.

### 3.1.3 - Desmetalção para Obtenção dos Ligantes Livres

Na síntese de tetraazaanulenos é recomendado o uso de íons níquel II, como íon metálico template, visto que este íon parece gerar espécies intermediárias mais estáveis na reação de síntese, facilitando as reações de condensação. Além disso, devido ao seu caráter lábil frente a este tipo de ligante, a desmetalção do complexo para a obtenção do ligante livre é possível, pelo tratamento do complexo metálico em meio ácido [6]. As equações a seguir, apresentam um esquema de reações para a remoção do íon metálico na forma de um íon complexo:



onde: L = ligante macrocíclico;

M = íon metálico template;

X = um halogênio, no caso mais comum, o cloro;

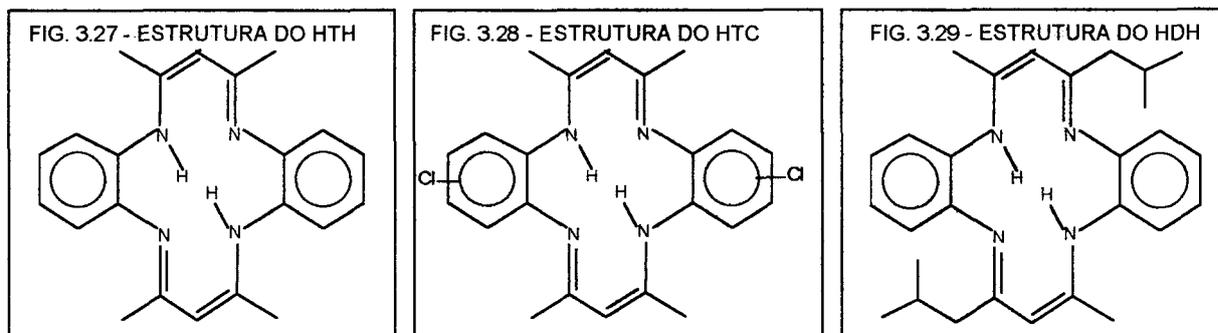
C = um ânion para promover a precipitação do ligante tetraprotonado, geralmente o (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

A principal dificuldade observada no processo de retirada do íon metálico, e a posterior obtenção do ligante neutro pela desprotonação do íon ligante tetraprotonado, é a escolha do solvente ideal para a reação, visto que o processo ideal de desmetalização seria aquele em que o composto de partida, ou o ligante neutro desmetalado, poderiam ser separados por diferença de solubilidade num solvente ideal. No entanto, um solvente onde o par iônico [LH<sub>4</sub>][MX<sub>4</sub>] precipite somente foi encontrado para o HTH.

Além disso, a separação do contra íon [MX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> da presença do ligante é a etapa crucial da reação, visto que a reinserção do íon metálico ao ligante sempre é possível, e muitas vezes foi observada. Sendo assim o tratamento do par iônico do ligante desmetalado com um contra-íon que provoque a precipitação do par iônico [LH<sub>4</sub>][C]<sub>2</sub> nem sempre foi uma tarefa trivial. Devido a essas dificuldades, poucos foram os ligantes livres obtidos em quantidades apreciáveis neste trabalho.

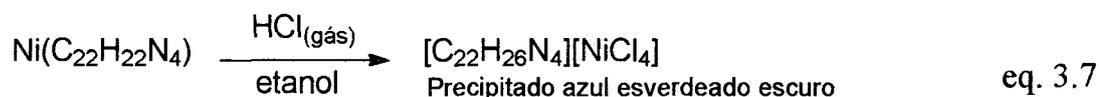
### 3.1.3.1 - Obtenção dos macrocíclicos desmetalados HTH, HTC e HDH

Para a desmetalização dos compostos NTH, NTC e NDH, e a obtenção de seus respectivos ligantes livres HTH (Figura 3.27), HTC (Figura 3.28) e HDH (Figura 3.29) foi adotada a metodologia proposta por Goedken e Weiss [6]. No entanto, em alguns



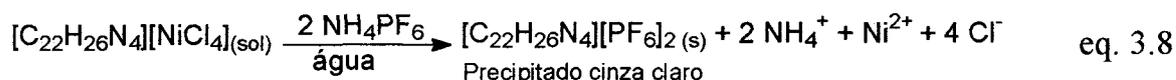
casos, modificações foram necessárias, visto que, tanto os compostos metalados quanto os compostos desmetalados foram solúveis no solvente recomendado (etanol anidro), o que dificultou a separação do produto desmetalado, dos íons níquel II em solução, facilitando a reinsertão do íon metálico no macrocíclico.

O processo de desmetalção dos macrocíclicos, segundo a metodologia adotada, pode ser resumido nas etapas abaixo:



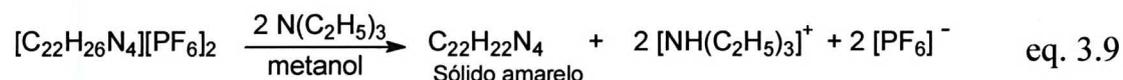
O complexo NTH é parcialmente solúvel em etanol anidro. Esta condição de solubilidade parece ser ideal ao processo de desmetalção, visto que, após poucos minutos de passagem do gás cloreto de hidrogênio pela solução, observa-se a precipitação de um sólido azul-esverdeado escuro indicando que o par iônico [ligante livre][NiCl<sub>4</sub>] é insolúvel neste meio. A desmetalção do NTH também pode ser observada pela rápida mudança de cor da solução sobrenadante de verde para púrpura. Esta última cor é devida à formação de pequena quantidade do sal benzodiazepina [6].

O ligante desmetalado e protonado pode sofrer reinsertão do íon metálico presente no contra-íon complexo tetracloroniquelato. Para evitar esta reação, uma segunda etapa é necessária, com uma nova reação de troca iônica pela adição de hexafluorofosfato de amônio, segundo a equação:



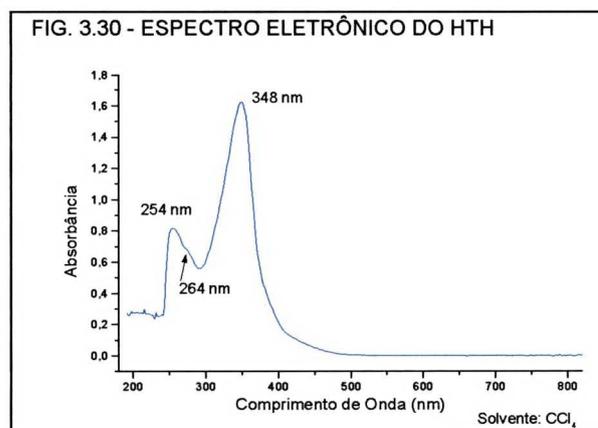
O composto hexafluorofosfato do íon ligante apresenta-se insolúvel em água e é separado do meio contendo o complexo de níquel II, por simples filtração.

Na terceira etapa do processo, a obtenção do ligante neutro ocorre por desprotonação do íon ligante na presença de uma base de Lewis, a trietilamina. Na ausência deste reagente, qualquer outro agente desprotonante, como por exemplo a piridina, pode ser utilizado [6]. No entanto, esta base específica favorece a separação do sólido amarelo do ligante livre sem contaminação por excesso de trietilamina, visto que, após a lavagem do sólido com o ligante neutro com metanol, toda a base é removida pois é bem solúvel neste solvente.



O processo de desmetalção proposto por Goedken [6] tem se mostrado adequado à desmetalção do NTH. O rendimento médio obtido neste trabalho nas desmetalções foi da ordem de 60 % para complexos recém sintetizados. No entanto, observou-se uma queda drástica no rendimento da desmetalção, quando a reação foi feita com NTH sintetizado a mais de dois meses. Este fato foi surpreendente, visto que, não se observa na literatura nenhuma menção ao envelhecimento ou destruição de tetraazaanulenos no estado sólido.

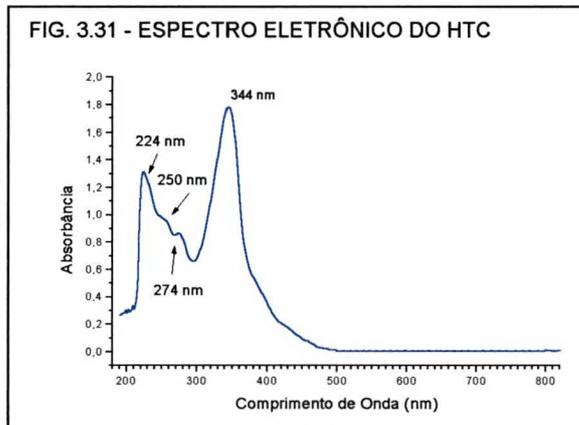
Na Figura 3.30 é apresentado o espectro eletrônico do composto HTH. O HTH apresenta uma coloração amarela clara. Comparando-se o espectro eletrônico do HTH com o seu composto de origem, o NTH (Figura 3.7), observa-se o desaparecimento das bandas características do complexo, principalmente da banda de transferência de carga Ligante-Metal em 592 nm.



Nas diversas tentativas de desmetalção do NTC, pela metodologia descrita por Goedken [6], o rendimento da reação sempre foi inferior a 1%, sendo suficiente apenas para a realização das análises de caracterização do HTC formado. A dificuldade principal na desmetalção deste composto foi encontrar um solvente

adequado para a realização da primeira etapa, pois o produto desmetalado, obtido após a passagem de gás cloreto de hidrogênio, foi solúvel na maioria dos álcoois estudados. No caso do NTC, nenhum solvente foi efetivamente adequado para a obtenção de um rendimento semelhante ao do NTH.

Na Figura 3.31 é mostrado o espectro eletrônico do composto HTC. Quando comparado com o espectro do complexo metalado que lhe deu origem, o NTC (Figura 3.11), observa-se que a desmetalização foi bem sucedida, apesar dos

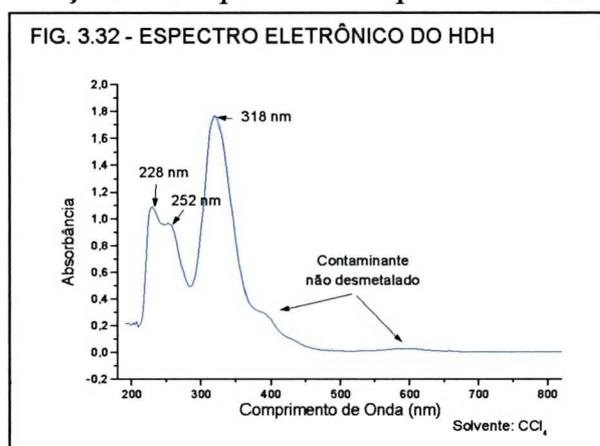


baixos rendimentos, visto que a banda típica do ligante livre [6] na região de 340-350 nm está presente, e nenhuma banda do complexo é observada.

Semelhantemente ao composto NTC, para o composto NDH também não foi encontrada uma condição ideal de desmetalização, sendo que pelo método de Goedken, o rendimento da reação foi suficiente apenas para efetuar algumas caracterizações por voltametria cíclica e espectroscopia UV-Vis.

Neste caso também foi observado a dificuldade em achar um solvente adequado à reação, visto que o produto obtido na primeira fase do processo, após o borbulhamento do cloreto de hidrogênio anidro, é solúvel no meio reacional, impedindo a sua separação e posterior neutralização nas etapas 2 e 3 do processo.

Na Figura 3.32 está apresentado o espectro eletrônico do composto HDH. Neste caso, diferentemente da desmetalização do NTH e NTC, o processo de desmetalização não foi totalmente eficiente, visto que ainda podem ser observadas as bandas características do



composto NDH metalado (Figura 3.14), ainda que em baixa intensidade (bandas nas regiões de 400 nm e 600 nm). Comparando com os outros compostos desmetalados, HTH, (Figura 3.30) e HTC, (Figura 4.31) observa-se um deslocamento hipsocrômico da banda em torno de 340 nm para 318 nm.

### **3.1.4 - Obtenção dos compostos Macrocíclicos de Cobre II.**

Os compostos CTH e CTC podem ser obtidos através da síntese direta utilizando um sal de cobre II como íon template em substituição ao sal de níquel II, ou pela metalação do ligante livre.

A síntese direta muitas vezes é utilizada quando não se consegue desmetalizar os compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel. Esta técnica foi utilizada para a obtenção do composto CTC, visto que o ligante livre não foi obtido a partir do NTC, em quantidade suficiente.

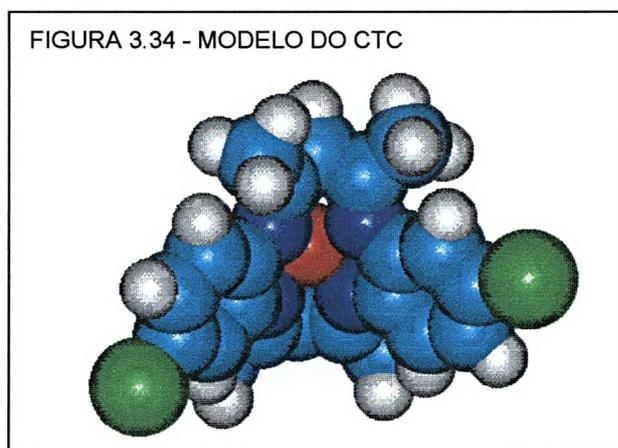
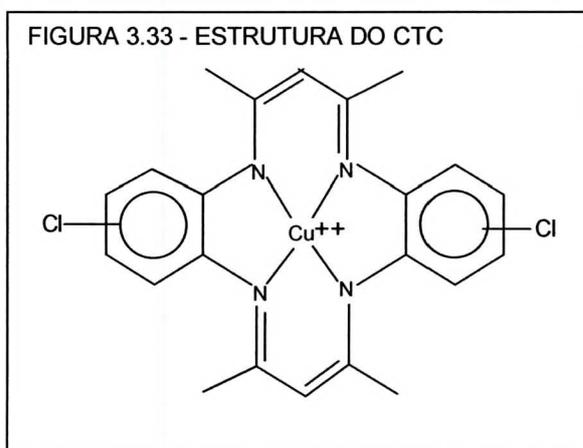
Com a obtenção do ligante livre HTH, através da desmetalização do NTH, o composto de cobre CTH pode ser obtido pelo refluxo direto do ligante e do sal de cobre II.

A seguir estas duas metodologias serão discutidas.

#### **3.1.4.1 - Síntese template do tetrametil-diclorobenzotetraazaanuleno de cobre II - CTC**

Seguindo o procedimento descrito no item 2.2, o composto CTC foi sintetizado. As modificações efetuadas nas condições de síntese, comparando-se as utilizadas na síntese com o níquel II como template, foram: aumento no tempo de reação da primeira etapa da síntese conforme relata Bereman [18] para a síntese deste composto, e adição de acetato de sódio na segunda etapa da síntese, visto que este sal poderia ajudar na desprotonação da dicetona e da diamina facilitando a condensação dos reagentes com o íon template [55].

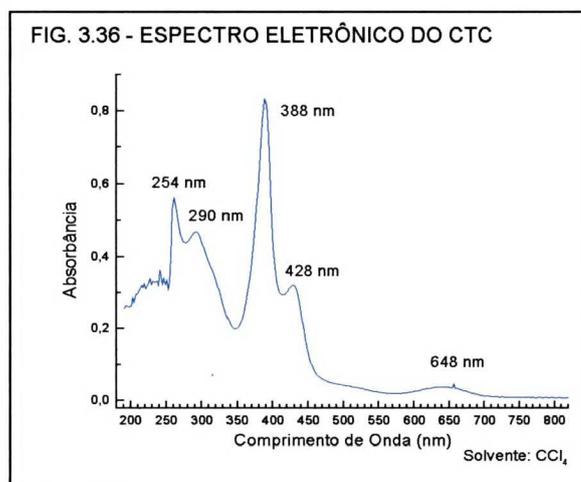
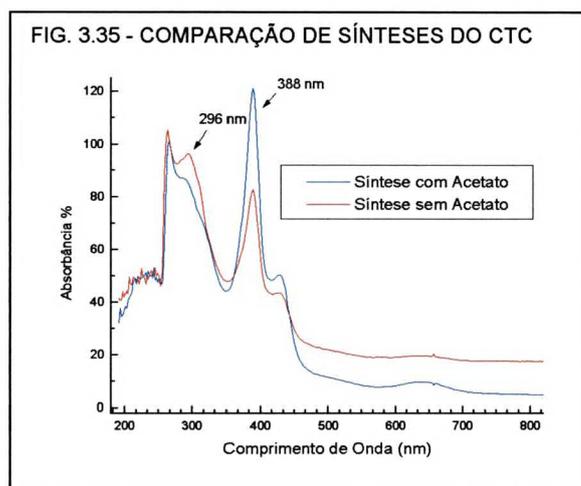
As Figuras 3.33 e 3.34 apresentam a estrutura de Lewis e um modelo tridimensional proposto para o CTC.



O acompanhamento da segunda etapa da síntese também foi realizado da mesma maneira que para os compostos de níquel, e a síntese do CTC consumiu 20 horas de reação.

A Figura 3.35 apresenta os espectros comparativos de duas sínteses do composto CTC, feitas com e sem adição de acetato de sódio. Observa-se a grande diferença relativa entre os picos dos produtos, indicando que a adição do acetato de sódio melhorou as condições de reação para a obtenção do produto, levando a um aumento no rendimento bruto da síntese.

O produto bruto, sendo pouco solúvel em etanol, foi recuperado por filtração e lavado com etanol gelado. Foi obtido um rendimento de 29% com 20 horas de refluxo. Na Figura 3.36 é mostrado o espectro eletrônico do



composto obtido após a purificação. Nos complexos de cobre, a banda de transferência de carga Ligante-Metal, observada em 648 nm sofre um grande deslocamento batocrômico se comparado ao complexo equivalente de níquel II. Esta banda é observada no NTH a 592 nm.

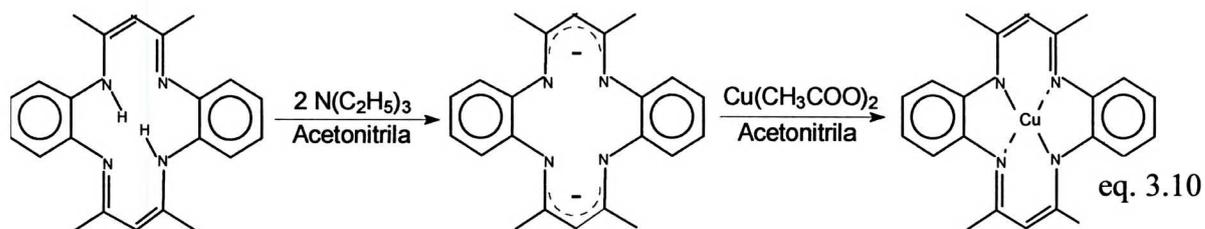
#### **3.1.4.2 - Síntese do tetrametil dibenzotetraazaanuleno de cobre II (CTH) pela metalação do ligante livre HTH com íon cobre II**

A proposta de síntese de compostos dibenzotetraazaanulenos pelo método template apresenta como uma de suas principais vantagens ou possibilidades, a obtenção de ligantes livres após a remoção do íon metálico usado como template (no caso deste trabalho o íon níquel II). Esta reação foi possível para alguns ligantes livres, como relatado no item 3.1.3.1.

A remetalção do ligante livre com outros íons metálicos de interesse fica assim possibilitada, visto que muitas vezes, a obtenção direta de metalocomplexos pelo método template nem sempre são eficientes e em geral levam a grande quantidade de subprodutos [3, 35]. Para a obtenção de complexos de cobre, manganês, ferro, cobalto, dentre outros, tem sido adotado o método de metalção do ligante com um sal do metal de interesse [3].

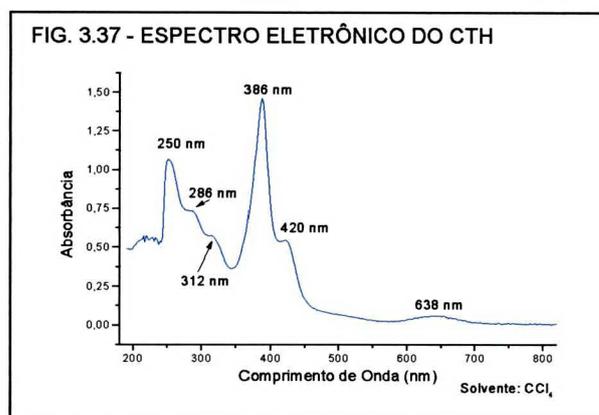
Para a obtenção do composto CTH, a partir do ligante livre HTH e acetato de cobre mono-hidratado, foi utilizado o método descrito por Chipperfield [7], o qual sugere ser uma operação bastante rápida e relativamente simples.

A reação pode ser dividida em duas etapas: a primeira é a desprotonação do ligante livre com a adição de trietilamina, e a segunda é a coordenação do ligante desprotonado com o íon cobre II, conforme ilustrado na equação da reação de formação do CTH mostrada a seguir.



O rendimento na reação para obtenção do composto CTH, foi de 51%, semelhante aos rendimentos descritos na literatura que são da ordem de 35% até 65% [7].

O composto metalado foi facilmente purificado e foi obtido na forma de cristais verdes, quando uma solução em acetonitrila foi resfriada [7, 18]. O espectro eletrônico do composto obtido após a metalação com cobre (Figura 4.37) tem um perfil semelhante ao espectro obtido para os complexos de níquel, e também é bastante semelhante ao outro composto de macrocíclico de cobre, o CTC (Figura 4.36), obtido por síntese template.



Além da remetalção do HTH, o composto CTH foi também obtido através da síntese template como descrito no item 3.1.2. O produto obtido por síntese template e purificado por cromatografia em coluna, apresentou o espectro eletrônico igual ao apresentado na Figura 3.37, no entanto o rendimento da reação foi de 25 %, muito inferior ao rendimento obtido na metalção do ligante livre. Como já foi comentado anteriormente, a síntese direta pode levar a grande quantidade de subprodutos de reação, o que justifica seu menor rendimento.

## 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS

### 3.2.1 - Espectroscopia UV-Vis

A determinação da absorvidade molar dos compostos HTH, NTH, CTH, NTC, CTC, NDH e NDC encontram-se descritas no Apêndice 1. Os compostos HTC, HDH, NEH, NTC<sub>2</sub> e NTM não foram obtidos em quantidade e/ou grau de pureza suficiente para este procedimento.

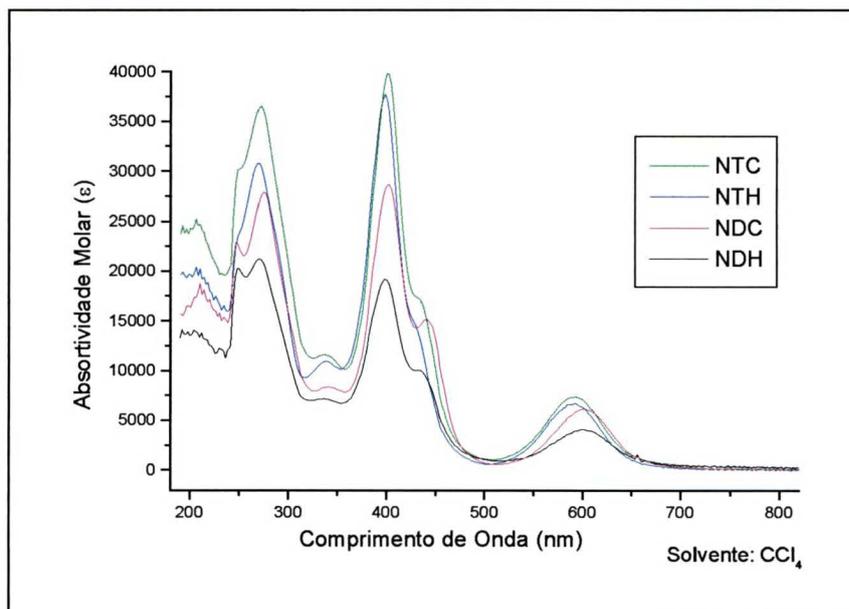
Na Tabela 3.1 são apresentadas as principais bandas de absorção e suas respectivas absorvidades molares observadas para os compostos estudados.

TABELA 3.1 - ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS DE UV-VIS DOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Código do composto	Bandas de transição interna do ligante	Bandas de transferência de carga (Ligante→Metal)
HTH	254 nm $\epsilon_{\max} = 8.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 264 nm $\epsilon_{\max} = 7.500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 348 nm $\epsilon_{\max} = 16.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
HTC	224 nm, 250 nm, 274 nm e 344 nm	
HDH	228 nm, 252 nm e 318 nm	
NTH	270 nm $\epsilon_{\max} = 30.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 338 nm $\epsilon_{\max} = 10.900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 398 nm $\epsilon_{\max} = 37.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	592 nm $\epsilon_{\max} = 6.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
NTC	272 nm $\epsilon_{\max} = 36.500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 336 nm $\epsilon_{\max} = 11.600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 400 nm $\epsilon_{\max} = 39.800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 432 nm $\epsilon_{\max} = 17.400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	592 nm $\epsilon_{\max} = 7.400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
NTC <sub>2</sub>	274 nm, 338 nm, 404 nm e 440 nm	596 nm
NDH	270 nm $\epsilon_{\max} = 21.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 336 nm $\epsilon_{\max} = 7.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 398 nm $\epsilon_{\max} = 19.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 432 nm $\epsilon_{\max} = 10.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	602 nm $\epsilon_{\max} = 4.100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
NDC	274 nm $\epsilon_{\max} = 27.900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 340 nm $\epsilon_{\max} = 8.400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 402 nm $\epsilon_{\max} = 28.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 440 nm $\epsilon_{\max} = 15.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	602 nm $\epsilon_{\max} = 6.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
NEH	270 nm, 338 nm, 398 nm e 426 nm	592 nm
NTM	266 nm, 324 nm, 398 nm e 430 nm	584 nm
CTH	260 nm $\epsilon_{\max} = 19.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 312 nm $\epsilon_{\max} = 11.500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 386 nm $\epsilon_{\max} = 29.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 420 nm $\epsilon_{\max} = 10.900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	638 nm $\epsilon_{\max} = 1.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
CTC	254 nm $\epsilon_{\max} = 26.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 290 nm $\epsilon_{\max} = 19.500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 388 nm $\epsilon_{\max} = 38.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 428 nm $\epsilon_{\max} = 15.600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	648 nm $\epsilon_{\max} = 1.600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

A Figura 3.38 apresenta o espectro eletrônico UV-Vis dos compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel II. Não foi observado nenhuma banda significativa acima dos 700 nm [6]. Os espectros obtidos são semelhantes aos apresentados na literatura [18]. Tal comportamento é esperado para compostos plano quadrados de níquel deste tipo [56].

FIGURA 3.38 - COMPARAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL



Além das intensas bandas na região de 270 nm e 400 nm, atribuídas a transições  $\pi-\pi^*$ , internas do ligante, os compostos de níquel apresentam uma banda de grande intensidade na região de 550 - 600 nm, ausente no composto desmetalado. O aparecimento desta banda nos espectros referentes aos compostos de metalotetraazaanulenos, semelhantes a estes, tem sido atribuída a uma banda de transferência de carga Ligante-Metal, visto que as bandas d-d não apresentam valores para a absorptividade molar desta ordem de grandeza ( $\epsilon_{\max}$  acima de  $1.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [16, 18, 31, 57].

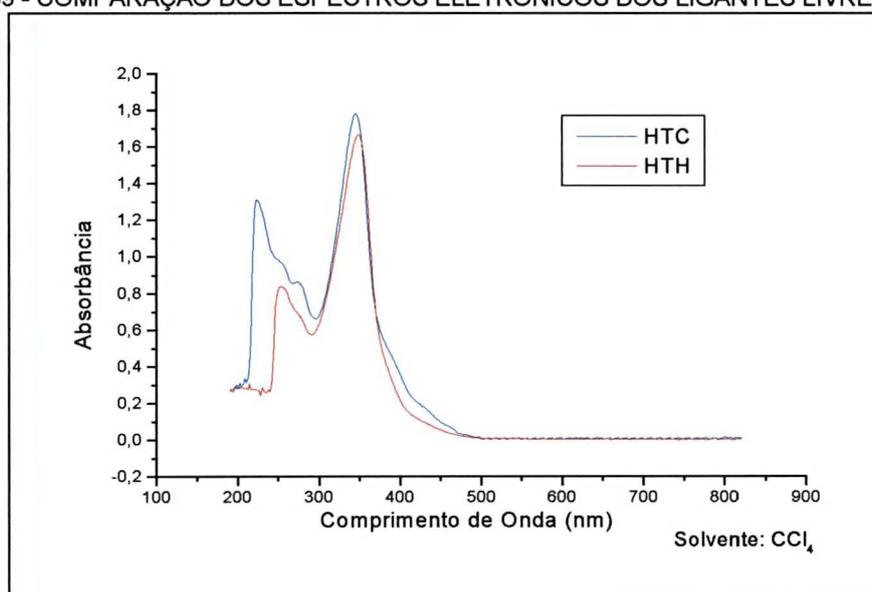
As bandas d-d não são observadas nos compostos deste tipo [16]. Este comportamento é justificado pela presença das bandas  $\pi-\pi^*$ , internas do ligante, de alta intensidade, que são observadas em comprimento de onda inferiores a 500 nm [30].

A presença destas bandas intensas, referentes a transições internas do ligante ( $\pi-\pi^*$ ), juntamente com a bandas adicionais na região do visível, são responsáveis pela intensa cor esverdeada que estes compostos apresentam [6].

Uma provável razão para que a intensidade da banda do NDH e NDC na região de 400 nm seja menor que nos outros compostos, é que a deslocalização da densidade eletrônica dos elétrons  $\pi$  se estenda, não só sobre o quelato e os anéis aromáticos como sugere Dabrowiak para os outros compostos semelhantes, mas também sobre o radical iso-butila ligado ao quelato. Essa melhor distribuição da carga provocaria um redução na absorvidade da banda [5].

Os espectros eletrônicos dos ligantes livres HTH e HTC, após tratamento para retirada do metal (Figura 3.39), mostram apenas as bandas 348 e 262 nm indicando a ausência do metal no ligante [6]. Os ligantes isolados e secos mostram uma coloração amarelo escuro [6, 7].

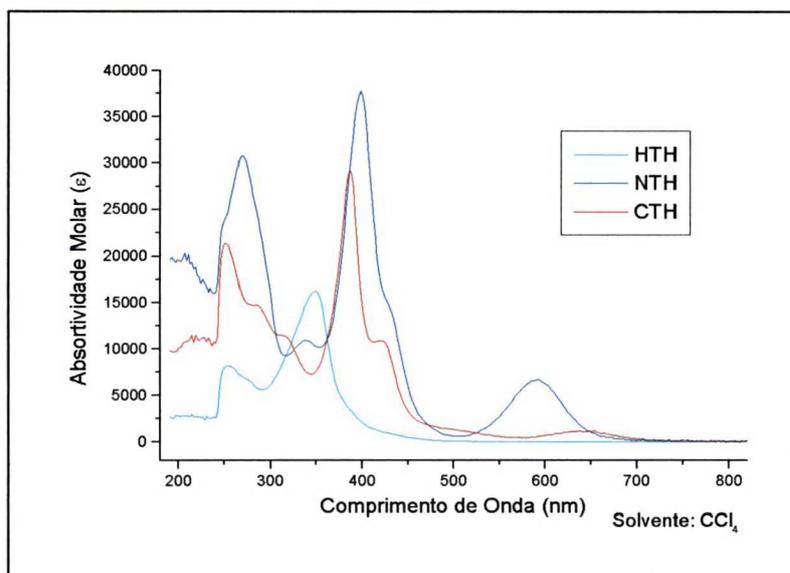
FIGURA 3.39 - COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS LIGANTES LIVRES



Quando um íon metálico é inserido no ligante livre, ocorrem modificações significativas no espectro eletrônico, como pode ser observado na Figura 3.40, onde é apresentada uma comparação entre o NTH, o CTH e o ligante livre HTH. No composto de cobre observa-se um deslocamento da banda de transferência de carga Ligante→Metal para comprimentos de onda maiores, quando comparado ao composto

de níquel (592 nm→638 nm). Além disso, observa-se uma diminuição na absorvidade molar (6000 → 1200 mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>) [5]. Observa-se também um deslocamento da banda de transição  $\pi$ - $\pi^*$ , internas do ligante, de 340 nm para 380-400 nm, característica deste tipo de compostos [5].

FIGURA 3.40 - EFEITO DA MUDANÇA DO METAL NO ESPECTRO ELETRÔNICO DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS



Cálculos teóricos semi-empíricos feitos paralelamente a este trabalho, sugerem a possibilidade de que a diminuição da absorvidade molar da banda de transferência de carga (LMCT) do CTH em 638 nm, pode estar relacionada à existência de uma outra banda de transferência de carga na mesma região, do metal para o ligante (MLCT) [58]. Outra informação tirada destes cálculos atribui a uma nova transição Metal→Ligante, a banda observada em torno de 490 nm no espectro eletrônico do CTH, e não comentada na literatura.

### 3.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os compostos dibenzotetraazaanulenos apresentam um espectro de H-RMN relativamente simples com 3 ou 4 grupos de sinais, devido à alta simetria das moléculas [7].

Foi feita a caracterização de H-RMN dos compostos HTH, HTC, NTH, NTC, NDH e NDC. Os compostos CTH e CTC não foram analisados por esta técnica, visto que a presença do íon de cobre II, prejudica a coleta de dados devido à presença de elétrons desemparelhados que torna os compostos paramagnéticos. Os compostos HDH, NEH, NTM e NTC<sub>2</sub> não foram obtidos em quantidade suficiente para a análise.

Observa-se na maioria dos espectros, um perfil característico, com um sinal de átomos de hidrogênio ligado a anel aromático com um deslocamento químico em torno de 7 ppm. Um sinal em torno de 5 ppm relativo a átomos de hidrogênio próximos a insaturações. Um sinal em torno de 2,7 ppm relativo a grupos metila e metileno nas proximidades de insaturações, e finalmente um sinal em torno de 1 ppm para os grupos metila e metileno longe as insaturações [57].

Um sinal extra aparece nos compostos desmetalados, com um deslocamento químico em torno de 12 ppm, e se refere aos dois átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio do centro do anel macrocíclico de 14 membros.

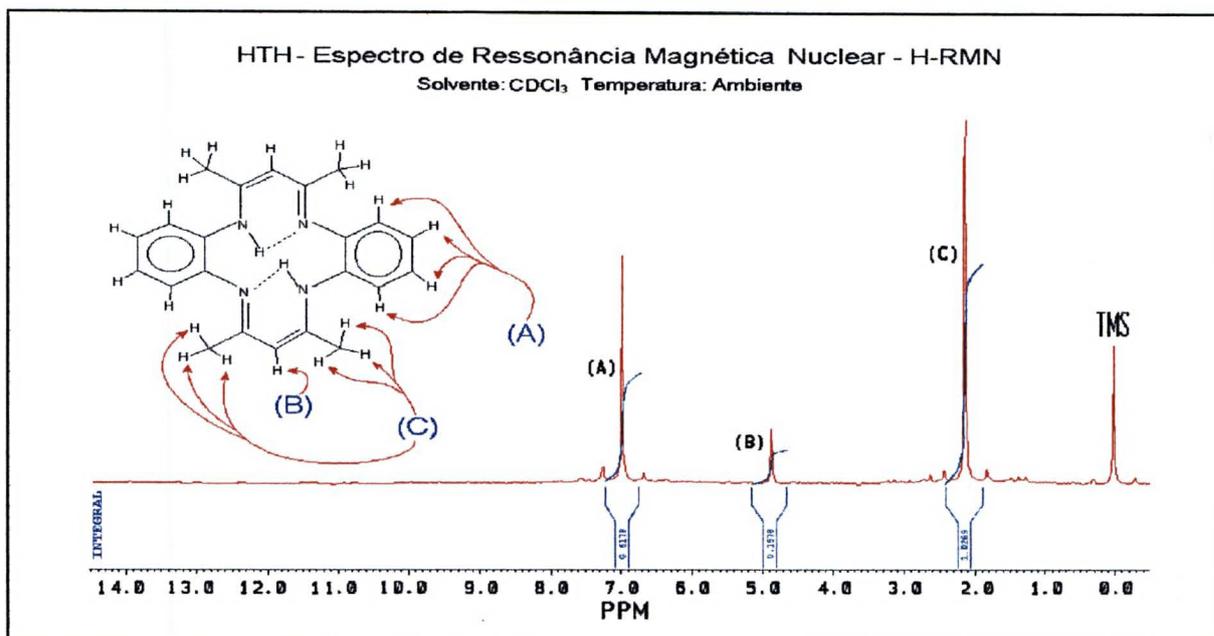
#### 3.2.2.1 - Caracterização do HTH

Na Figura 3.41, está apresentado o espectro de <sup>1</sup>H-RMN do composto HTH. A Tabela 3.2 relaciona os sinais do espectro <sup>1</sup>H-RMN, atribuídos ao composto HTH.

TABELA 3.2 - CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO HTH

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A	7,0	0,6179	7,5	8
B	4,9	0,1570	1,9	2
C	2,1	1,0289	12,5	12
D	-	-	-	2
Total das Integrações		1,8038	22	24
Média por Hidrogênio		0,0820		

FIGURA 3.41 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO HTH



O sinal (A), que tem um deslocamento químico de 7 ppm aproximadamente, normalmente está associado a átomos de hidrogênio ligados a anéis benzênicos substituídos com cloro [57].

O sinal (B) com um deslocamento químico em torno de 5 ppm, é atribuído aos dois prótons, próximos à dupla ligação do quelato.

O sinal (C) representa os átomos de hidrogênio ligados a metilas não muito próximas de grupos retiradores de elétrons e por isso oferece grande blindagem a seus prótons.

O sinal D correspondente aos dois átomos de hidrogênio centrais, ligados a nitrogênio, não foi encontrado. Segundo a literatura [6], seria um sinal largo com um deslocamento em  $\delta = 12,9$ , mas como pode ser observado no espectro, nada foi encontrado naquela região. Eventualmente a falta de sensibilidade do aparelho usado possa ser a responsável pelo não registro deste sinal, pois todos os demais sinais estão presentes nas posições referidas pelo autor.

### 3.2.2.2 - Caracterização do HTC

Para a análise de  $^1\text{H}$ -RMN do composto HTC, na Figura 3.42 é apresentado seu espectro juntamente com a estrutura de Lewis. A Tabela 3.3 relaciona os sinais do espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto.

FIGURA 3.42 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO HTC

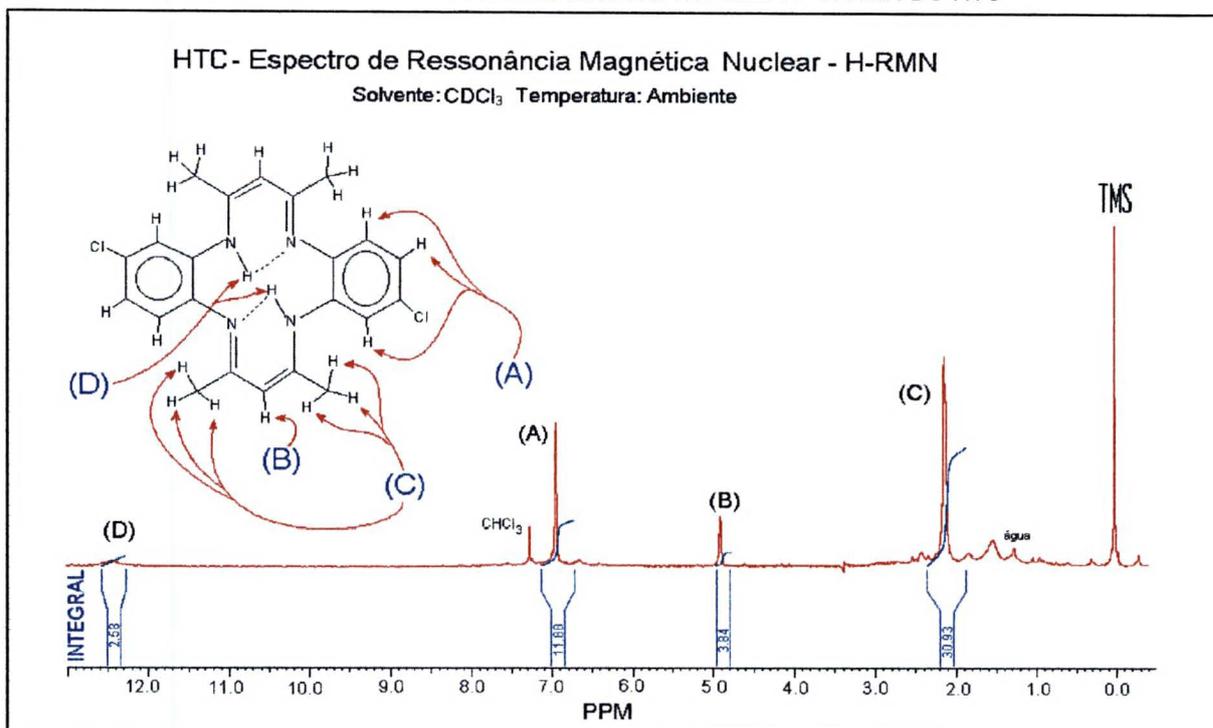


TABELA 3.3 - CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO HTC

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A	7,0	11,80	5,3	6
B	4,9	3,84	1,7	2
C	2,1	30,83	13,8	12
D	12,4	2,50	1,1	2
Total das Integrações		48,97	22	22
Média por Hidrogênio		2,22		

Os sinais A, B e C têm a mesma atribuição feita para o composto HTH. Pode-se observar, que no caso do espectro do HTC, o sinal D, relacionado aos átomos de hidrogênio internos do macrocíclico, apesar de fraco, está presente. Uma possível justificativa para um sinal fraco pode ser atribuída a serem estes prótons facilmente substituídos pelos deutérios do  $\text{D}_2\text{O}$ , presente no solvente e com o próprio  $\text{CDCl}_3$ , visto ser observado na Figura 3.42 um sinal relativo a água em  $\delta \cong 1,2$  ppm e outro sinal relativo ao  $\text{CHCl}_3$  em  $\delta \cong 7,3$  ppm.

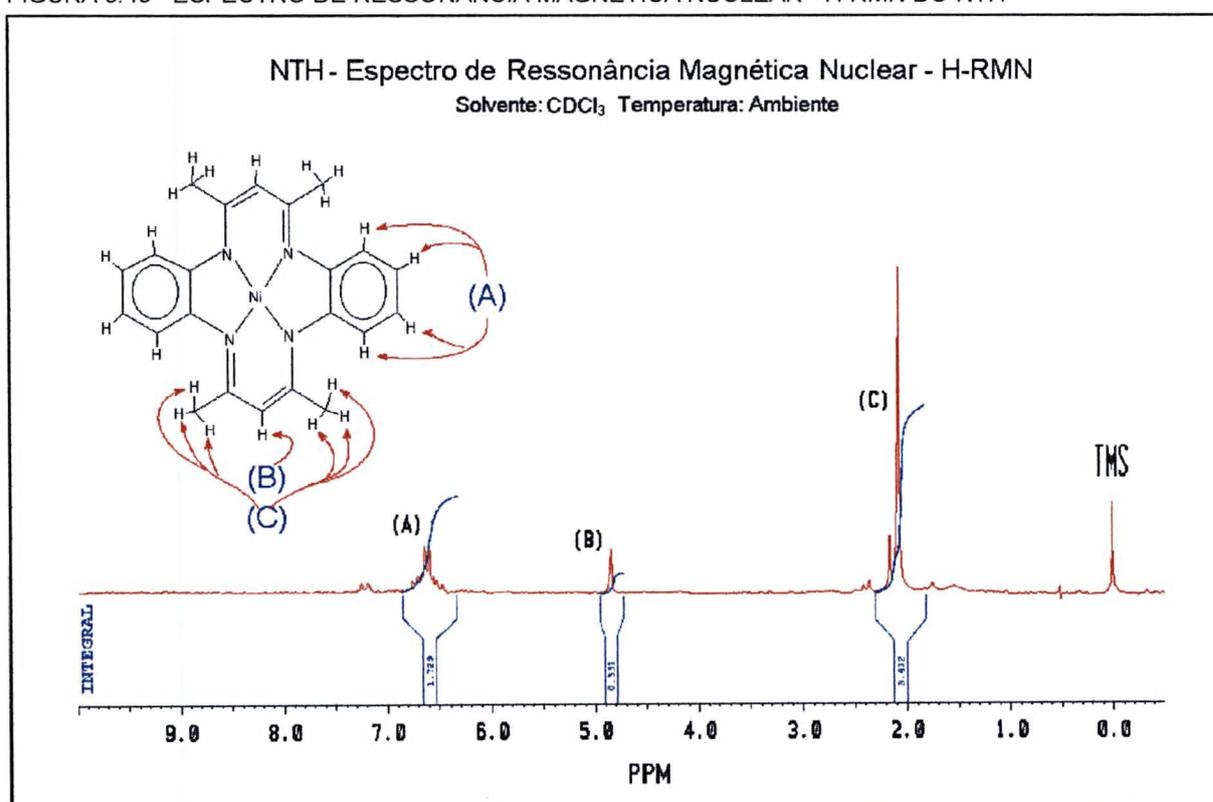
### 3.2.2.3 - Caracterização do NTH

A Tabela 3.4 relaciona os sinais do espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto NTH referente Figura 3.43.

TABELA 3.4 - CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NTH

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A	6,6	1,729	7,0	8
B	4,9	0,331	1,4	2
C	2,1	3,402	13,7	12
Total das Integrações		5,462	22	22
Média por Hidrogênio		0,2483		

FIGURA 3.43 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NTH



O sinal C correspondente aos átomos de hidrogênio das metilas. Baseado na área de integração, observa-se que este sinal apresenta-se proporcionalmente mais intenso do que os demais. Tal fato pode estar relacionado com alguma impureza presente no composto ou no solvente usado no experimento. Observa-se também que o sinal C é composto de dois simpletos de intensidade diferente, podendo o menor deles ser de impureza, uma vez que na literatura [3] este sinal é referenciado como um simpleto. O sinal A, referente aos átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos,

referido na literatura [6] como simpleto, poderia ser tomado como um duplete. A purificação do macrocíclico pelas técnicas cromatográficas nem sempre produziu bons resultados. Além disso, não se pode descartar a possibilidade de pequena parcela do composto ter envelhecido no período entre a síntese e a caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN.

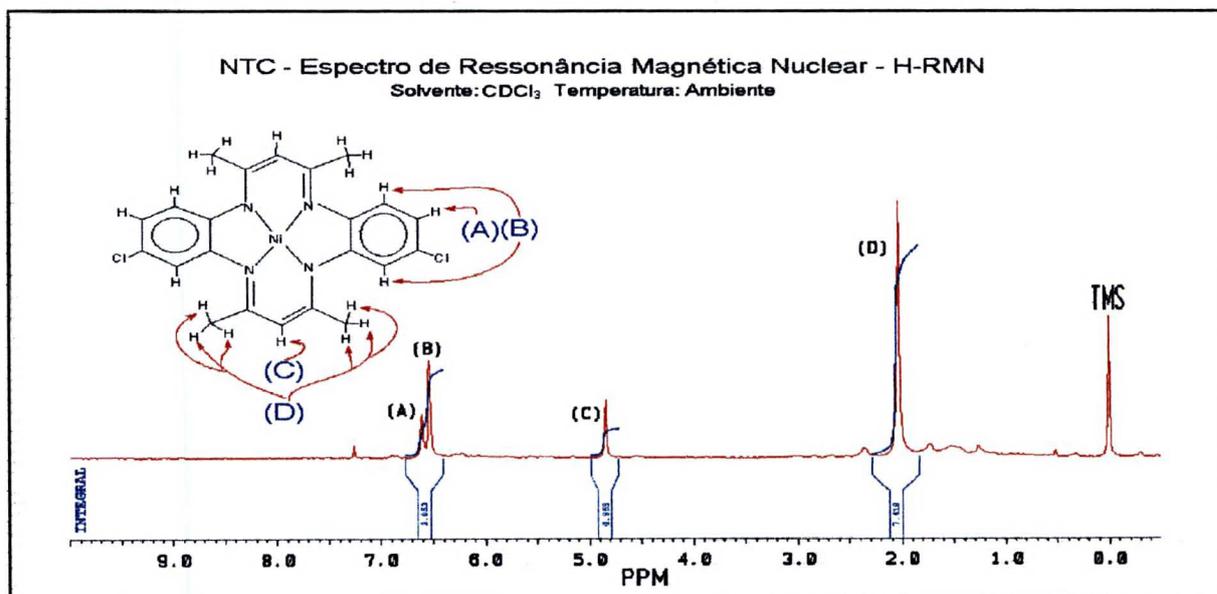
### 3.2.2.4 - Caracterização do NTC

A Tabela 3.5 relaciona os sinais do espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto NTC referente Figura 3.44.

TABELA 3.5 - CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NTC

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A e B	6,6	3,053	5,4	6
C	4,9	0,963	1,7	2
D	2,1	7,418	12,9	12
Total das Integrações		11,434	20	20
Média por Hidrogênio		0,572		

FIGURA 3.44 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NTC



Os sinais A e B correspondem aos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos. O sinal (C), com um deslocamento químico em torno de 5 ppm, é atribuído aos dois prótons próximos à dupla ligação do quelato. O sinal (D) refere-se aos átomos de hidrogênio ligados a metilas não muito próximas de grupos retiradores de elétrons e por isso oferece grande blindagem a seus prótons.

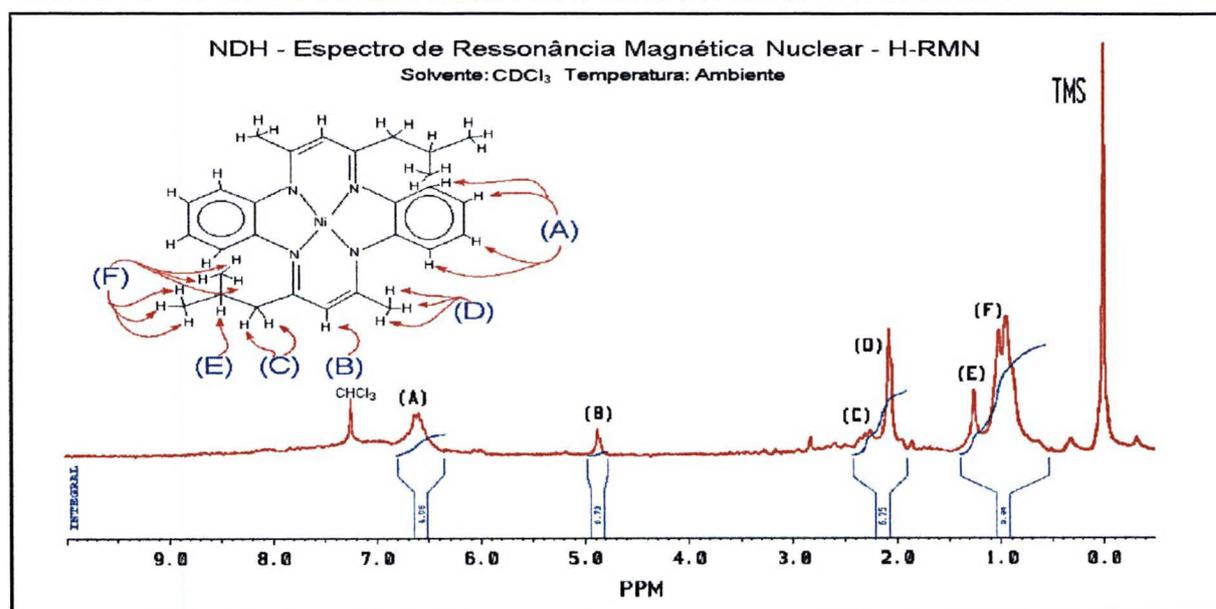
### 3.2.2.5 - Caracterização do NDH

A Tabela 3.6 relaciona os sinais do espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto NDH da Figura 3.45. O espectro não apresenta uma linha base muito boa, o que reflete em valores de integração um tanto inconsistentes. A atribuição dos sinais foi feita mais por comparação com os demais compostos, do que levando-se em conta as áreas de integração.

TABELA 3.6 - CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NDH

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A	6,6	4,06	6,4	8
B	4,9	0,73	1,2	2
C e D	2,1	6,75	10,7	10
E e F	1,0	9,94	15,7	14
Total das Integrações		21,48	34	34
Média por Hidrogênio		0,63		

FIGURA 3.45 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NDH



O sinal (A), que tem um deslocamento químico de 6,6 ppm aproximadamente, normalmente está associado a átomos de hidrogênio ligados a anéis benzênicos substituídos com cloro [57].

O sinal (B), com um deslocamento químico em torno de 5 ppm, é atribuído aos dois prótons próximos à dupla ligação do quelato.

O terceiro sinal integrado, e que separamos em (C) e (D), representa os átomos de hidrogênio ligados a metilas próximas a duplas ligações (D), átomos de

hidrogênio ligados átomos de carbono secundário e terciário próximos a duplas ligações (C).

O quarto sinal integrado, separados em (E) e (F), em torno de 1 ppm, é atribuído a prótons de metilas não muito próximas de grupos retiradores de elétrons e por isso oferece grande blindagem a seus prótons.

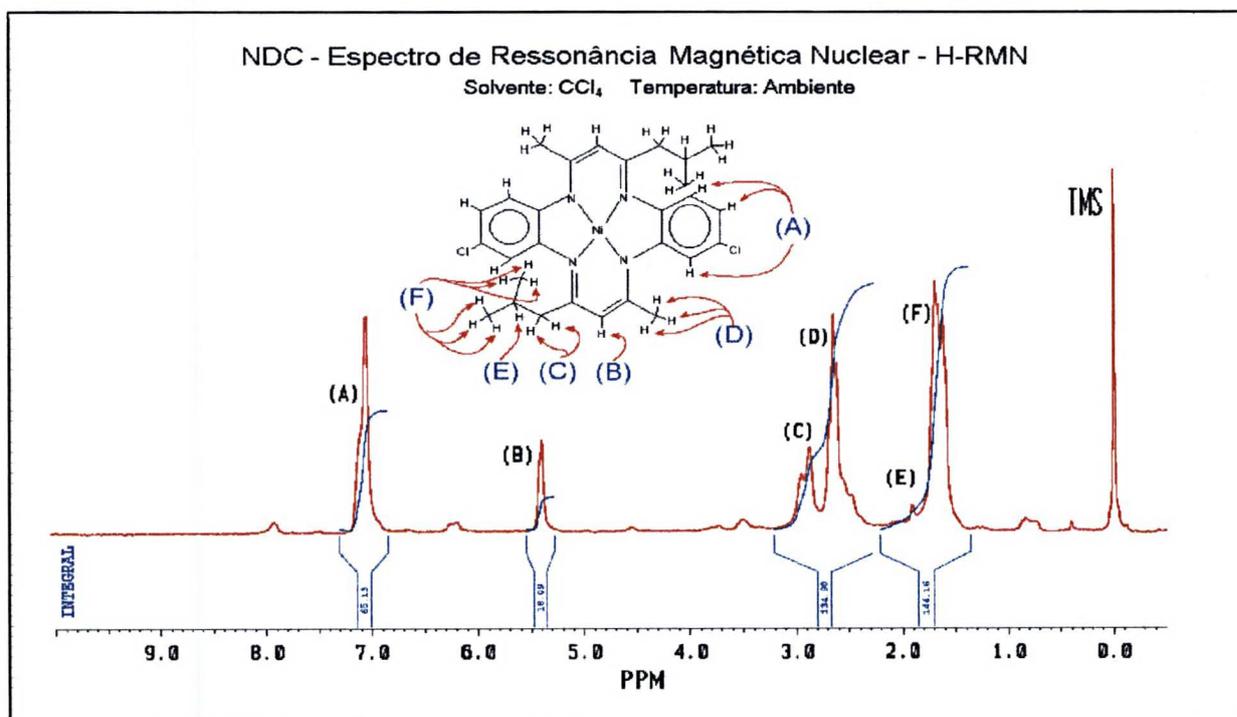
### 3.2.2.6 - Caracterização do NDC

A Tabela 3.7 relaciona os sinais do espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto NDC referente Figura 3.46.

TABELA 3.7 - CÁLCULO DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NOS SINAIS DE RMN DO NDC

Identificação do Sinal	Deslocamento $\delta$	Área do Sinal	Número de Hidrogênios	
A	7,2	65,13	5,8	6
B	5,4	18,09	1,6	2
C e D	2,7	134,90	11,9	10
E e F	1,8	144,16	12,7	14
Total das Integrações		362,28	32	
Média por Hidrogênio		11,32		

FIGURA 3.46 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO NDC



Neste composto que possui 32 átomos de hidrogênio em sua molécula, observam-se apenas 4 grupos de sinais. Os deslocamentos químicos dos sinais do NDC se diferenciam um pouco dos demais compostos por ter sido feito em tetracloreto de carbono, e os demais espectros terem sido feitos usando como solvente o clorofórmio deuterado, mas as atribuições são iguais ao NDH.

### 3.2.2.7 - Compostos de Cobre

Para os compostos CTH (Figura 3.47), e CTC (Figura 3.48), não foi possível a obtenção de espectros claros, mesmo com ganho máximo do aparelho, por serem estes compostos paramagnéticos devido à presença do íon metálico cobre II. Na Figura 3.47 apenas um sinal fraco dos átomos de hidrogênio das metilas aparece, além do sinal de contaminantes do solvente.

FIGURA 3.47 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO CTH

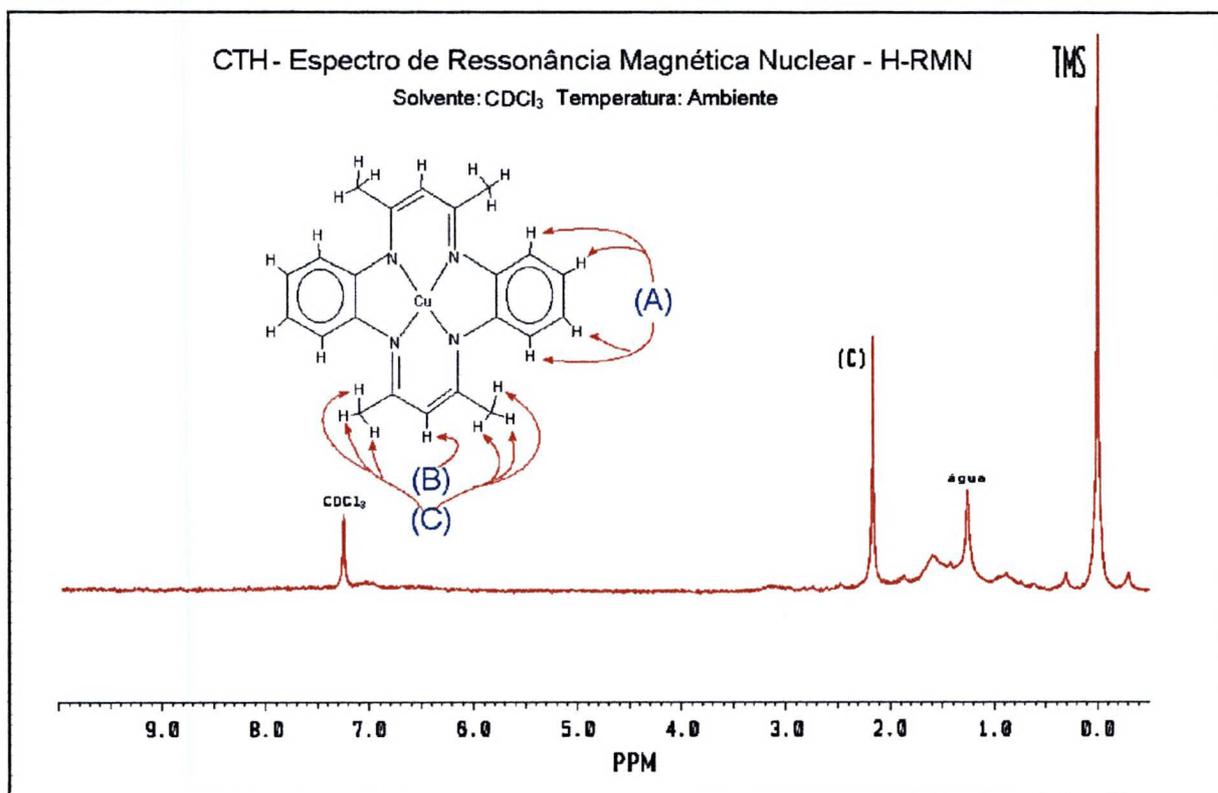
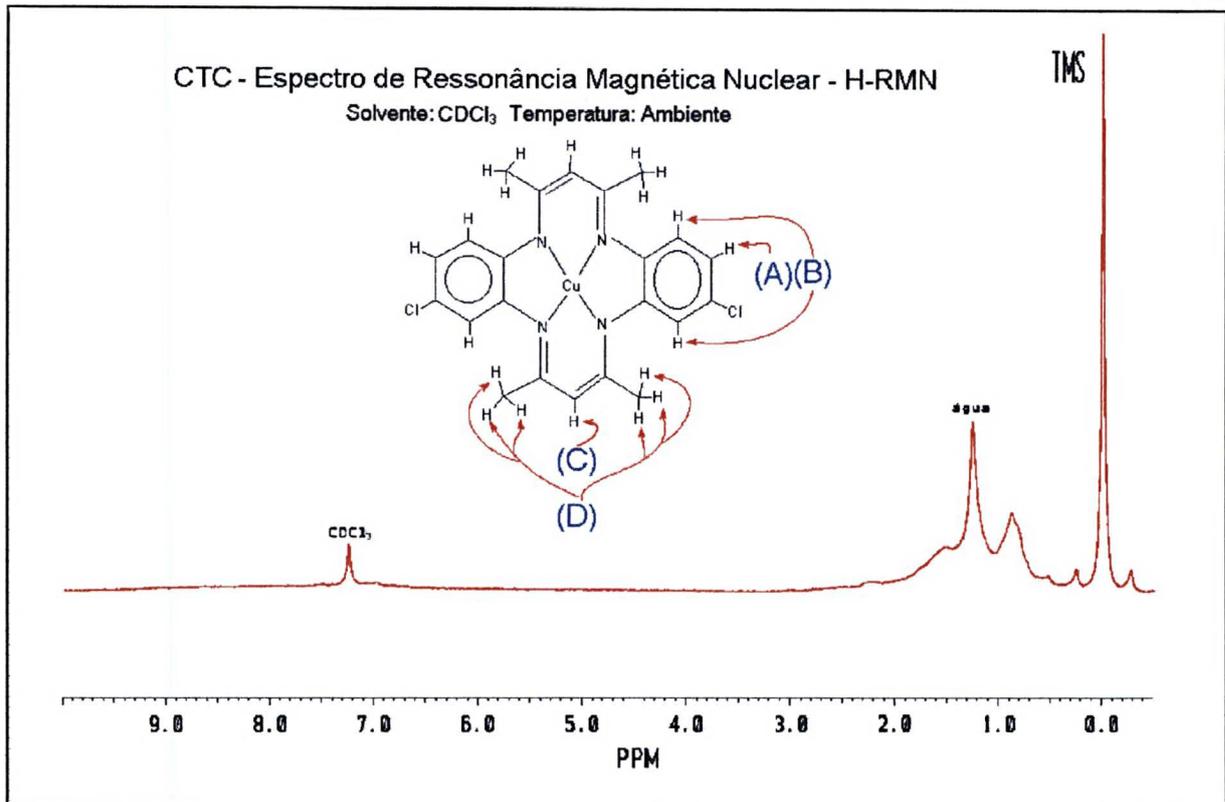


FIGURA 3.48 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H-RMN DO CTC



### 3.2.3 - Espectroscopia no Infravermelho

#### 3.2.3.1 - Caracterização do HTH

A Figura 3.49 apresenta o espectro infravermelho completo do HTH. A Figura 3.50 apresenta o espectro apenas da região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.49 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH COMPLETO, EM KBr

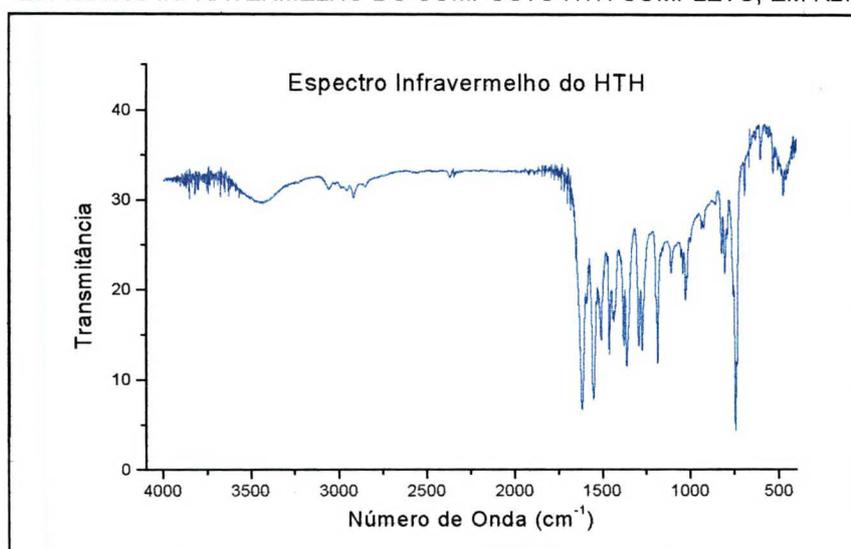
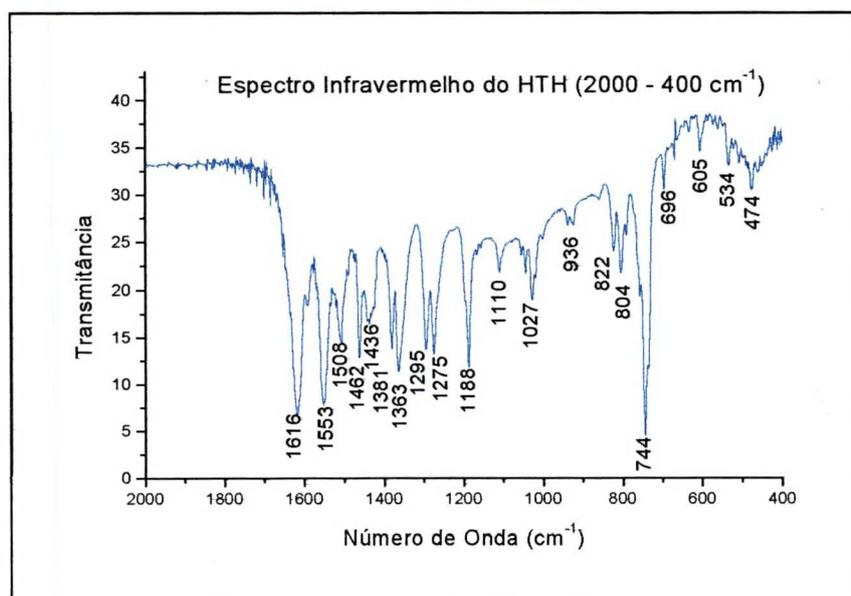
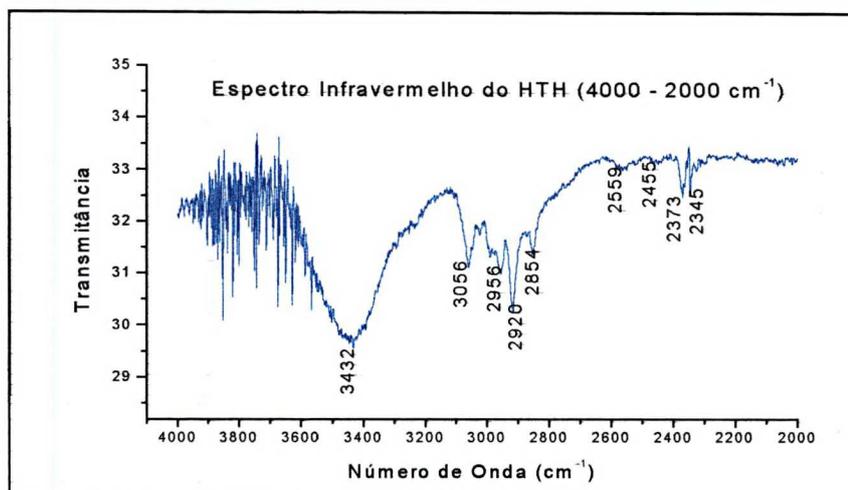


FIGURA 3.50 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH REGIÃO DE ( $2000\text{ A }400\text{ CM}^{-1}$ )



Na Figura 3.51 está apresentada a região de número de ondas de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região não apresenta nenhuma característica especial dos compostos dibenzotetrazaanulenos, visto que a região principal para caracterização do composto está abaixo de 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Assim, para os demais compostos, a região acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$  não será mostrada. No entanto as bandas que aparecem nesta região e suas atribuições serão tabeladas.

FIGURA 3.51 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO HTH REGIÃO DE (4000 A 2000  $\text{cm}^{-1}$ )



Na Tabela 3.8 estão mostradas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto HTH na região do infravermelho.

TABELA 3.8 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO HTH

Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3056	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2956, 2920, 2854	Fraca	Deformação axial de C-H de metila
1616	Forte	Deformação angular simétrica no plano de ligação N-H
1553	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1508	Fraca	Deformação axial de ligação C=N
1275	Média	Deformação axial da ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1188	Média	Deformação axial de ligação C-CH <sub>3</sub>
1027	Fraca	Deformação axial de ligação C-C
744	Forte	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2 substituídos

A principal característica do HTH, e dos compostos desmetalados, é a presença da banda em 1616  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica no plano das ligações N-H e a banda em 744  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular fora do plano

de ligações C-H em compostos aromáticos 1,2-substituídos. As outras bandas presentes no espectro variam de intensidade e posição mas estão presentes também nos compostos metalados [57].

### 3.2.3.2 - Caracterização do NTH

A Figura 3.52 apresenta o espectro infravermelho completo do NTH. A Figura 3.53 apresenta o espectro apenas da região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.52 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTH COMPLETO, EM KBr

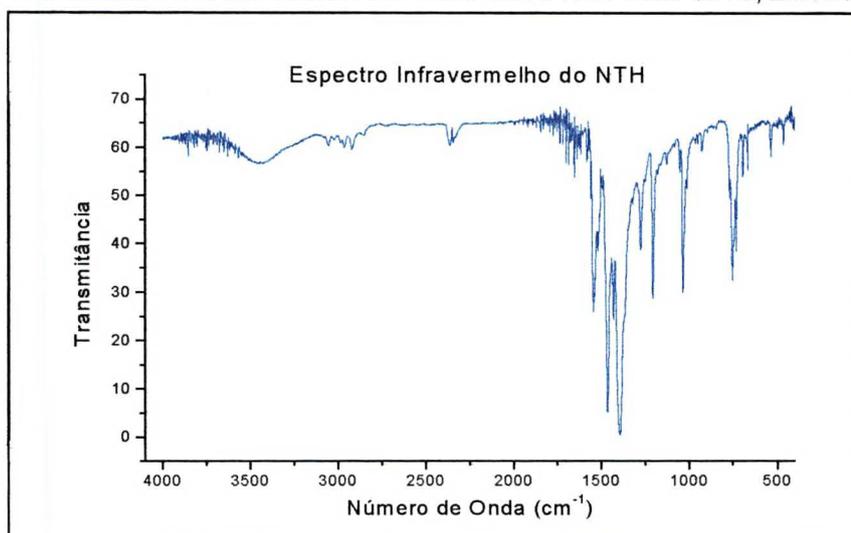
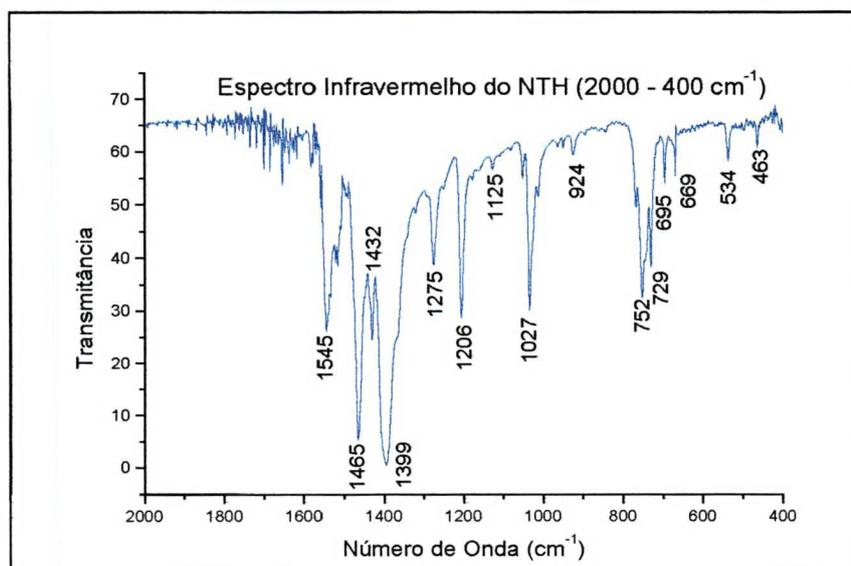


FIGURA 3.53 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTH REGIÃO DE ( $2000\text{ A }400\text{ CM}^{-1}$ )



Semelhantemente ao composto HTH, a região de número de ondas entre 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  não apresenta nenhuma característica especial dos compostos dibenzotetrazaanulenos, portanto não está sendo apresentada aqui.

Na Tabela 3.9 são mostradas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto NTH na região do infravermelho.

TABELA 3.9 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NTH

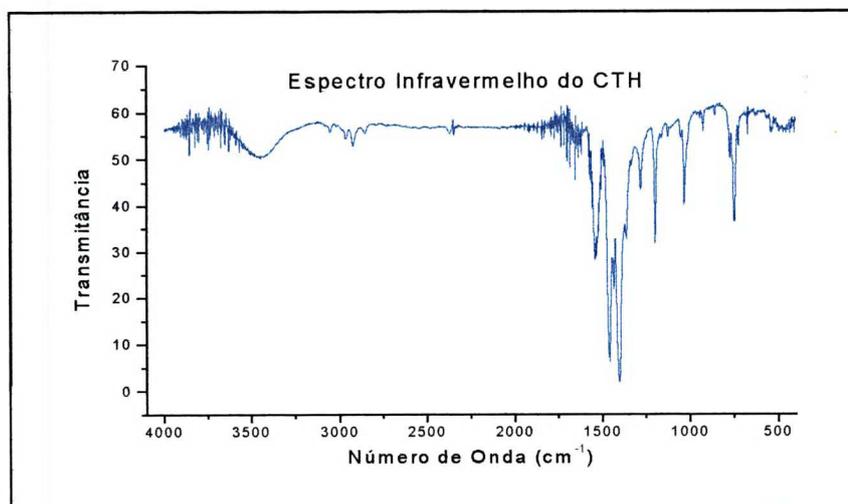
Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3056	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2956, 2920, 2854	Fraca	Deformação axial de C-H de metila
1545	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1465, 1399	Forte	Deformação angular assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) dos substituintes $\text{R}_1$ e $\text{R}_2$
1275	Fraca	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1206	Média	Deformação axial de ligação C- $\text{CH}_3$
1027	Média	Deformação axial de ligação C-C
752	Forte	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2 substituídos

A característica principal do espectro infravermelho do NTH, em relação ao ligante desmetalado, é a ausência da banda em 1616  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de anéis aromáticos 1,2-substituídos, é caracterizada pela banda a 752  $\text{cm}^{-1}$ , referente às deformações angulares simétricas fora do plano relativas às ligações C-H em aromáticos.

### 3.2.3.3 - Caracterização do CTH

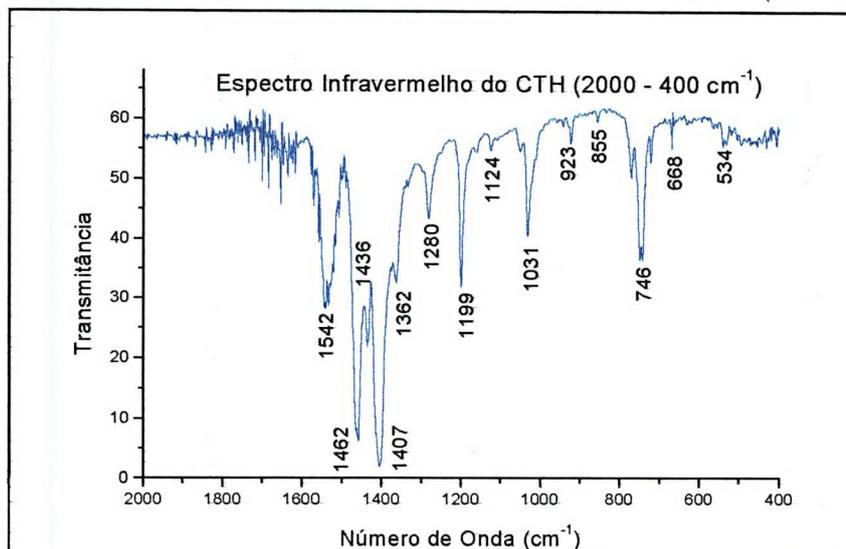
A Figura 3.54 apresenta o espectro infravermelho completo do CTH.

FIGURA 3.54 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTH COMPLETO, EM KBr



A Figura 3.55 apresenta o espectro apenas da região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.55 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTH REGIÃO DE ( $2000\text{ A }400\text{ CM}^{-1}$ )



Na Tabela 3.10 estão colocadas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto CTH na região do infravermelho.

TABELA 3.10 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO CTH

Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3056	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2965, 2920, 2854	Fraca	Deformação axial de C-H de metila
1532	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1462, 1407	Forte	Deformação angular assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) dos substituintes $\text{R}_1$ e $\text{R}_2$
1280	Fraca	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1199	Média	Deformação axial de ligação C- $\text{CH}_3$
1031	Média	Deformação axial de ligação C-C
746	Média	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2 substituídos

As bandas características do CTH, são as mesmas apresentadas pelo NTH com ligeiros deslocamentos de posição devido às características estruturais de cada composto.

### 3.2.3.4 - Caracterização do CTC

A Figura 3.56 apresenta o espectro infravermelho completo do CTC. A Figura 3.57 apresenta o espectro apenas da região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ , onde estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.56 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTC COMPLETO, EM KBr

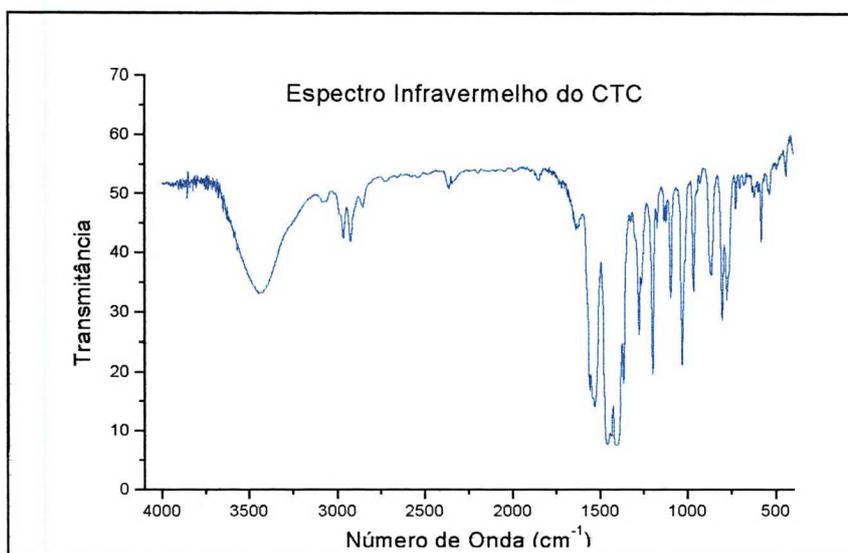
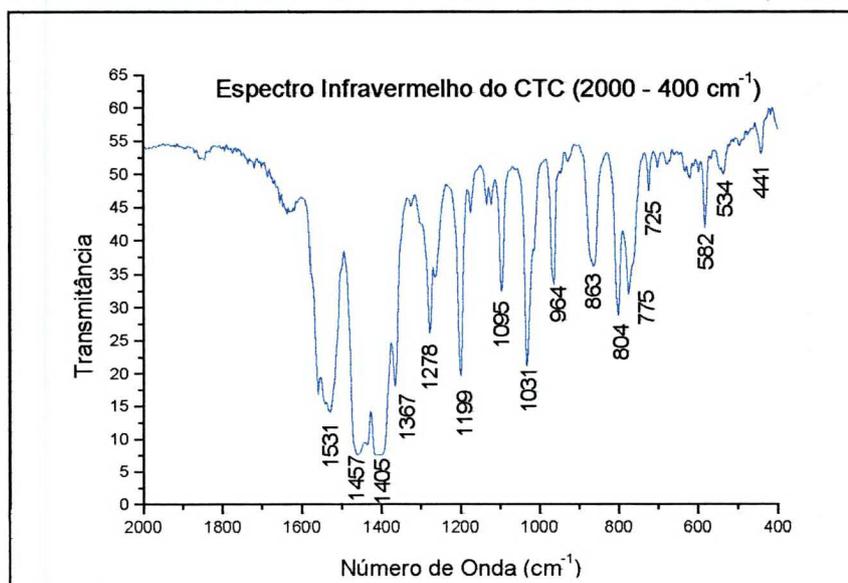


FIGURA 3.57 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO CTC REGIÃO DE ( $2000\text{ A }400\text{ cm}^{-1}$ )



Na Tabela 3.11 estão relacionadas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto CTC na região do infravermelho.

TABELA 3.11 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO CTC

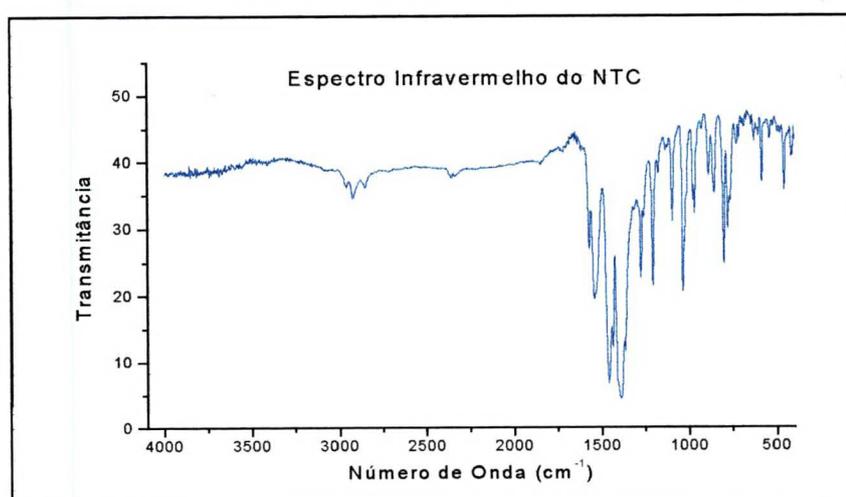
Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3070	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2964, 2923, 2854	Fraca	Deformação axial de C-H de metila e metileno
1531	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1457, 1405	Forte	Deformação angular assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) dos substituintes $\text{R}_1$ e $\text{R}_2$
1278	Média	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1199	Média	Deformação axial de ligação C- $\text{CH}_3$
1031	Média	Deformação axial de ligação C-C
863, 804, 775	Média	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2,4 substituídos
582	Fraca	Deformação axial de ligação C-Cl

Uma banda característica do CTC aparece na região de  $582 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-Cl. Além disso, observam-se também as bandas em  $860 \text{ cm}^{-1}$  a  $770 \text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares fora do plano das ligações C-H ligadas a anéis aromáticos 1,2,4 substituídos [57].

### 3.2.3.5 - Caracterização do NTC

A Figura 3.58 apresenta o espectro infravermelho completo do NTC.

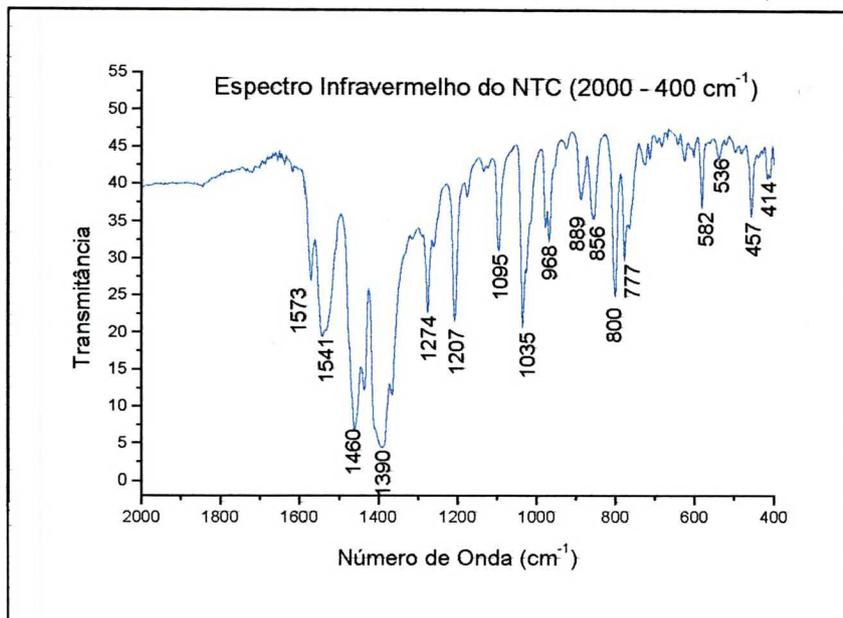
FIGURA 3.58 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTC COMPLETO, EM KBr



A Figura 3.59 apresenta o espectro apenas da região de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  até  $400$

$\text{cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.59 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NTC REGIÃO DE (2000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ )



Na Tabela 3.12 estão relacionadas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto NTC na região do infravermelho.

TABELA 3.12 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NTC

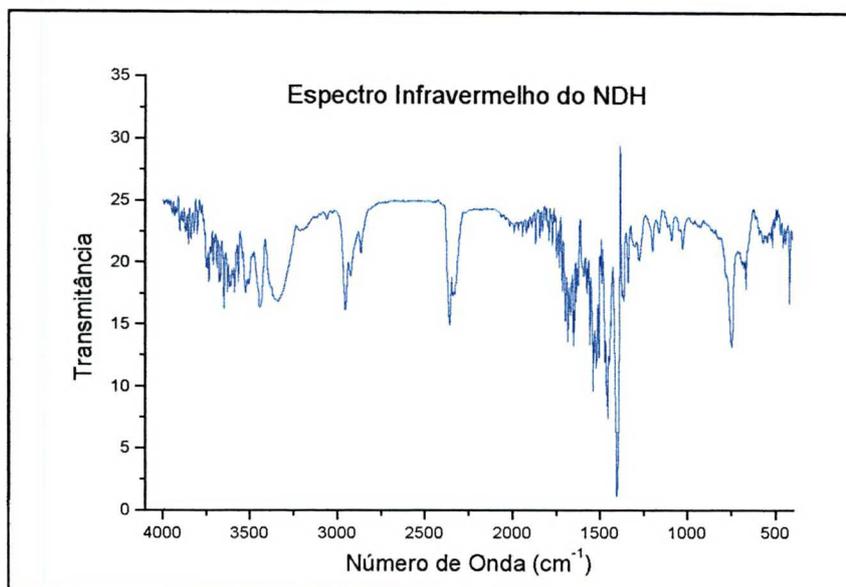
Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3070	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2959, 2923, 2848	Fraca	Deformação axial de C-H de metila e metileno
1541	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1460, 1390	Forte	Deformação angular assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) dos substituintes $\text{R}_1$ e $\text{R}_2$
1274	Média	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1207	Média	Deformação axial de ligação C- $\text{CH}_3$
1035	Média	Deformação axial de ligação C-C
856, 800, 777	Média	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2,4 substituídos
582	Fraca	Estiramento Ligação C-Cl

A banda característica do NTC encontra-se na região de  $582 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-Cl. Também observam-se as bandas em  $850 \text{ cm}^{-1}$  a  $770 \text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares fora do plano das ligações C-H ligadas a anéis aromáticos 1,2,4 substituídos [57].

### 3.2.3.6 - Caracterização do NDH

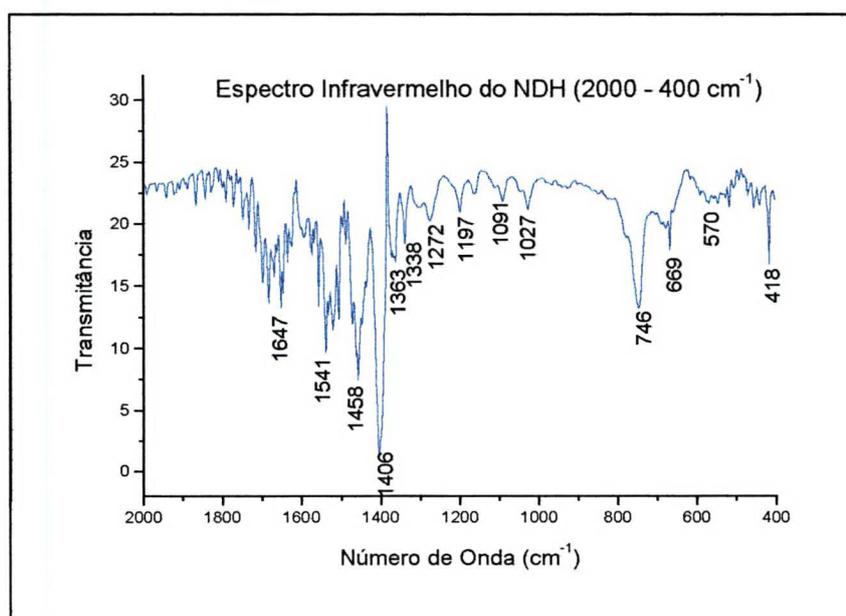
A Figura 3.60 apresenta o espectro infravermelho completo do NDH.

FIGURA 3.60 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NDH COMPLETO, EM KBr



A Figura 3.61 apresenta o espectro apenas da região de 2000  $\text{cm}^{-1}$  até 400  $\text{cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.61 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NDH REGIÃO DE (2000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ )



Na Tabela 3.13 são apresentadas as atribuições de bandas principais do composto NDH na região do infravermelho.

TABELA 3.13 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NDH

Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3060	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2958, 2923, 2867	Média	Deformação axial de C-H de metila e metileno
2358, 2341	Forte	$\text{CO}_2$ adsorvido na amostra
1647	Média	Deformação angular de grupo metileno do substituinte $\text{R}_2$
1541	Média	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1458, 1406	Média	Deformação angular assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) dos substituintes $\text{R}_1$ e $\text{R}_2$
1363	Fraca	Deformação axial de ligação C=C
1272	Fraca	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1027	Fraca	Deformação axial de ligação C-C
746	Média	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2 substituídos

A principal diferença observada entre o NDH e o NTH, é a maior intensidade das bandas em torno de  $2950 \text{ cm}^{-1}$  à  $2850 \text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações axiais de ligação C-H de metilas e metilenos do substituinte  $\text{R}_2$ , bem como as bandas de deformação angular destes grupamentos entre  $1650 \text{ cm}^{-1}$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  [57].

### 3.2.3.7 - Caracterização do NEH

A Figura 3.62 apresenta o espectro infravermelho completo do NEH. A Figura 3.63 apresenta o espectro apenas da região de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  até  $400 \text{ cm}^{-1}$ , na qual estão as bandas características principais do composto.

FIGURA 3.62 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH COMPLETO, EM KBr

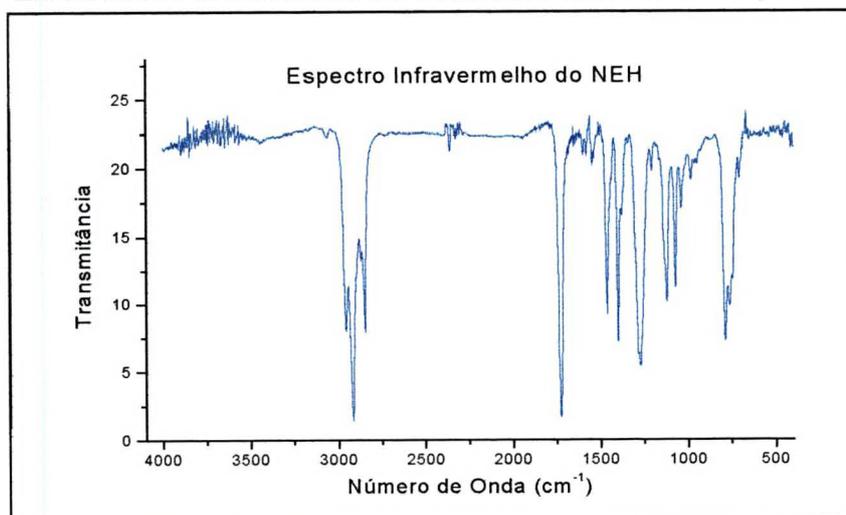
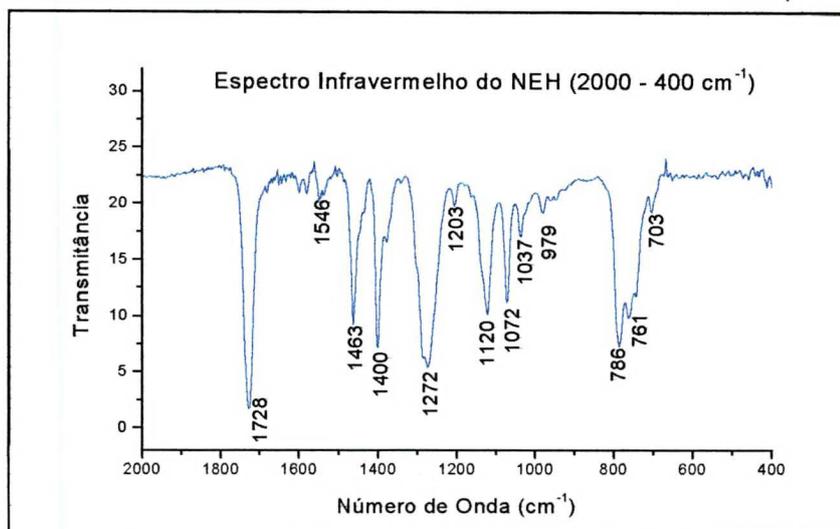
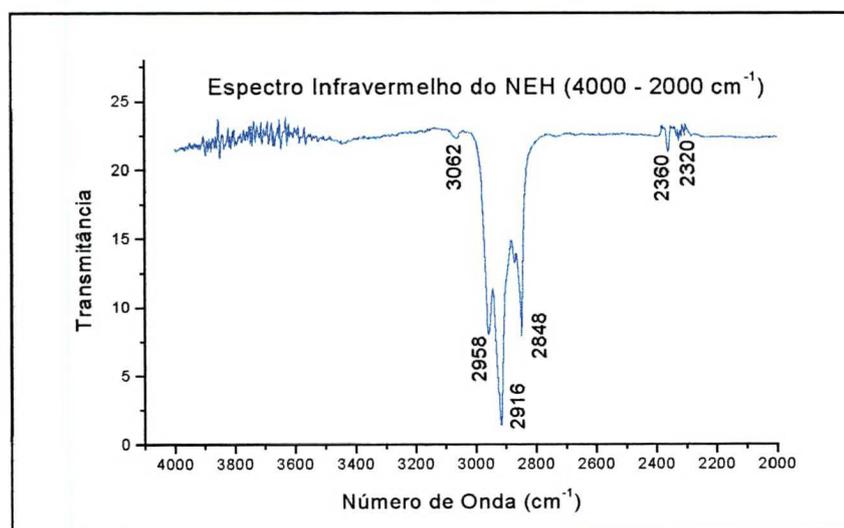


FIGURA 3.63 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH REGIÃO DE (2000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ )

Na Figura 3.64 está apresentada a região de número de ondas de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Especialmente para compostos com o substituinte na posição  $R_3$  com grupos alílicos que não sofrem impedimento dos anéis benzênicos do macrocíclico, esta região auxilia na caracterização do composto.

FIGURA 3.64 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO NEH REGIÃO DE (4000 A 2000  $\text{cm}^{-1}$ )

Na Tabela 3.14 estão relacionadas as atribuições de bandas principais apresentadas pelo composto NEH na região do infravermelho.

TABELA 3.14 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO NEH

Bandas $\text{cm}^{-1}$	Intensidade	Atribuição
3062	Fraca	Deformação axial de C-H aromático
2958, 2916, 2848	Forte	Deformação axial de C-H de metila e metileno
2360, 2320	Fraca	CO <sub>2</sub> adsorvido na pastilha
1728	Forte	Deformação angular ( $\delta_s$ , CH <sub>3</sub> ) do substituinte R <sub>3</sub>
1463, 1400	Média	Deformação angular (CH <sub>3</sub> ) dos substituintes R <sub>1</sub> e R <sub>2</sub>
1272	Média	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1072	Média	Deformação axial de ligação C-C
786, 761	Forte	Deformação angular fora do plano das ligações C-H dos anéis aromáticos

A principal característica observada no espectro do NEH, que difere dos outros espectros apresentados até agora, é a presença da forte banda a  $1728 \text{ cm}^{-1}$  de deformação angular simétrica, de grupos metila e metileno do substituinte R<sub>3</sub>, que diferentemente dos grupos metila em R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, não sofre impedimento dos anéis aromáticos do esqueleto do macrocíclico. Outra singularidade é a intensidade das bandas de deformação axial de metilas e metilenos em torno de  $2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$  [57].

### 3.2.3.8 - Comparação das bandas características de infravermelho dos compostos dibenzotetraazaanulenos

Na Tabela 3.15 a seguir, são apresentadas as bandas características dos compostos caracterizados.

TABELA 3.15 - BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO, CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS

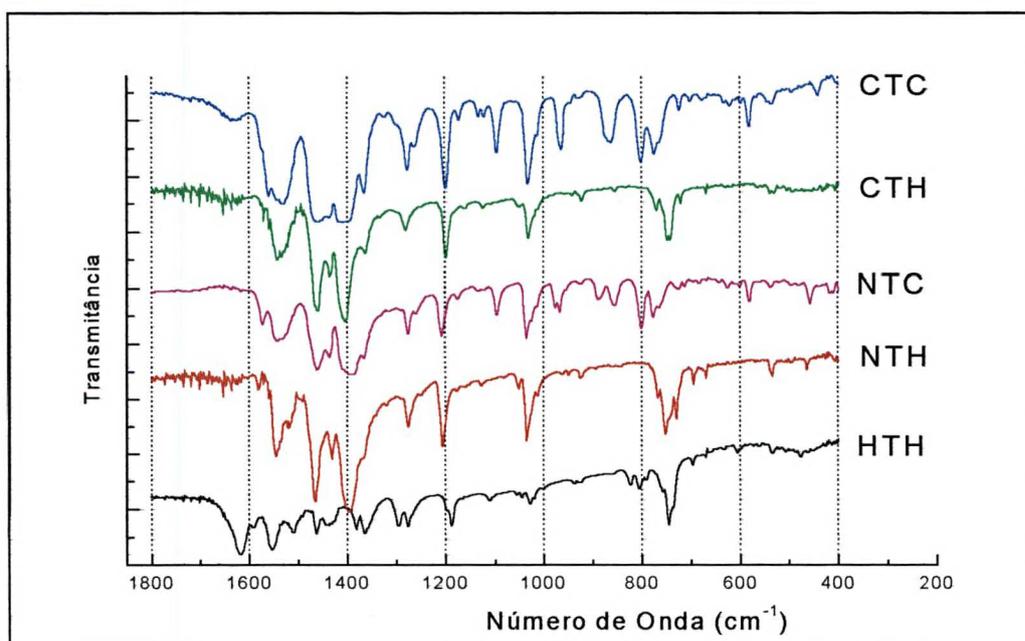
Região aproximada das Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3070	Deformação axial de C-H aromático
2960, 2840	Deformação axial de C-H de metila e metileno
1730	Deformação angular ( $\delta_s$ , CH <sub>3</sub> ) do substituinte R <sub>3</sub> quando este é diferente de H
1620	Deformação angular no plano de ligação N-H, presente nos ligantes desmetalados
1581	Deformação axial de ligação C=C do anel aromático
1530	Deformação axial de ligação C=N
1460, 1380	Deformação angular assimétrica (CH <sub>3</sub> ) dos substituintes R <sub>1</sub> e R <sub>2</sub>
1280	Deformação axial de ligação C-N amina aromática reforçada pela ressonância do anel
1200	Deformação axial de ligação C-CH <sub>3</sub>
1050	Deformação axial de ligação C-C
870, 770	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2,4 trissubstituídos Compostos com substituinte X $\neq$ Hidrogênio.
750	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos 1,2 disubstituídos. Compostos com substituinte X = Hidrogênio.
580	Ligação C-Cl

As bandas encontradas na região de  $1580$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao esqueleto carbônico do ligante macrocíclico [5, 30].

A banda observada no espectro de infravermelho na região de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída à vibração de deformação angular no plano da ligação N-H, e indica que o processo de desmetalização levou a formação do composto macrocíclico neutro [5, 30], e como esperado, nos compostos metalados esta banda está ausente, conforme pode ser observado na Figura 3.65.

Na Figura 3.65 fica claro que é fácil identificar através de espectroscopia no infravermelho os compostos com o átomo de cloro nos anéis benzênicos (NTC e CTC) quando comparados aos compostos que têm átomos de hidrogênio nesta posição (NTH e CTH). Além de os primeiros apresentarem as bandas características das três substituições nos anéis benzênicos entre  $870$  e  $770\text{ cm}^{-1}$ , também apresentam uma banda em  $1095\text{ cm}^{-1}$  e outra em torno de  $580\text{ cm}^{-1}$  relativas à ligação C-Cl. Nos compostos que não apresentam cloro como substituinte nas posições  $R_4$  ou  $R_5$  das estrutura do macrocíclico, apenas aparece a banda relativa à dupla substituição dos anéis benzênicos em torno de  $750\text{ cm}^{-1}$  [57].

FIGURA 3.65 - COMPARAÇÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DE ALGUNS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS



### 3.3 - ESTUDOS ELETROQUÍMICOS - VOLTAMETRIA CÍCLICA

O comportamento químico dos complexos de metais de transição depende em grande parte das suas propriedades redox, o que já foi observado para diversos tipos de complexos naturais ou sintéticos [32], e seu estudo sistemático é uma das formas que a ciência têm para compreendê-lo.

Primeiramente serão apresentados os dados eletroquímicos resultantes do estudo individualizado de cada composto. Na seqüência serão analisados os efeitos que as alterações dos substituintes, em diversas posições da estrutura do macrocíclico, provocaram nos potenciais redox. Finalmente, com base nas tendências observadas pelas modificações estruturais, serão efetuadas previsões das propriedades eletroquímicas de novos compostos, ainda não sintetizados, mas que são de interesse para a realização de trabalhos futuros.

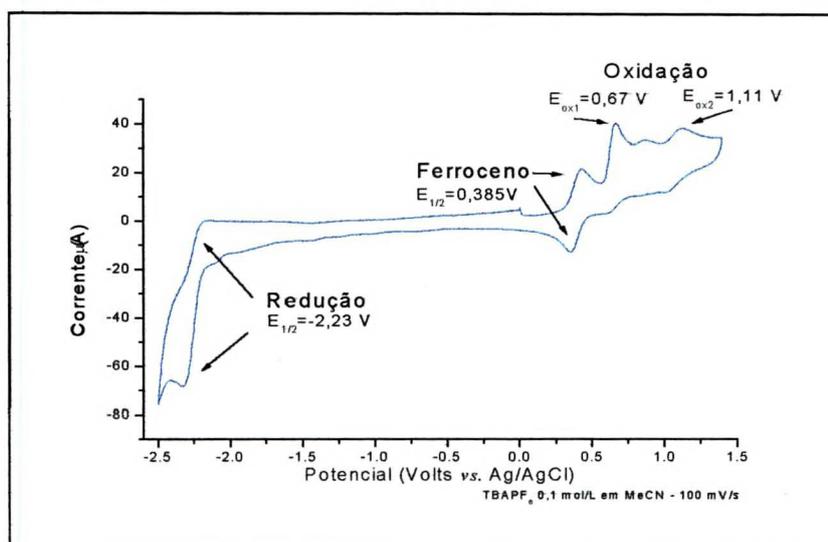
#### 3.3.1 - Compostos Não Metalados

Na Figura 3.66 é apresentado o voltamograma cíclico completo do HTH, onde também foi acrescentado um pouco de ferroceno, como padrão interno. Observa-se que existem dois sinais relativos à oxidação do ligante, um em +0,67 Volts e outro em +1,11 Volts. Também é possível observar um sinal de redução do ligante com  $E_{1/2} = -2,23$  Volts.

Estes valores divergem um pouco dos apresentados por Crayston e colaboradores [16], mas são compatíveis considerando as diferentes condições experimentais. Seus potenciais são:  $E_{OX1} = 0,79$  V,  $E_{OX2} = 0,95$  V e  $E_{RED} = -2,25$  V, obtidos a uma velocidade de varredura de 100 mV/s, tendo como referência um eletrodo de calomelano (SSCE) com dimetilformamida (DMF) como solvente e hexafluorofosfato de tetrabutylamônio 0,1 mol/L como eletrólito de suporte.

O sinal de redução dos complexos desmetalados é bastante difícil de ser caracterizado, por estar no limiar da janela de observação deste sistema, pois além deste ponto começa a redução do próprio solvente. Também deve-se ressaltar aqui, o papel da utilização do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, pois em estudos anteriores, usando como eletrodo de trabalho um disco de platina, os sinais de redução em potenciais abaixo de 2,0 Volts não puderam ser observados.

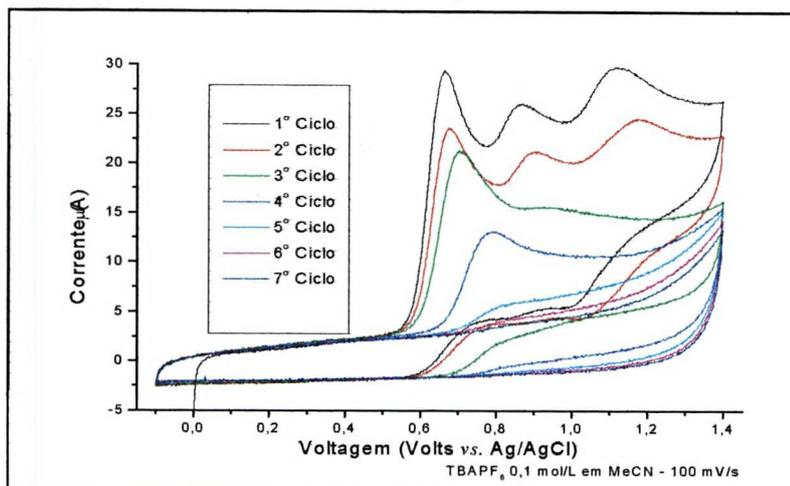
FIGURA 3.66 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO COMPLETO DO COMPOSTO HTH



A ciclagem continuada do HTH entre -0,100 Volts e +1,400 Volts provocou a polimerização oxidativa do composto sobre o eletrodo de trabalho. Resultados semelhantes também foram relatados por Bereman [18] para o composto HTC. Na Figura 3.67 pode-se observar que após sete ciclos a passivação do eletrodo foi completa, o que pode ser observado pela diminuição da corrente no eletrodo, que é um indício do isolamento do eletrodo.

A ciclagem em potenciais menores que +0,600 Volts não provocou a formação de polímero sugerindo que a formação do filme polimérico de HTH pode estar acontecendo da mesma forma que foi sugerido por Dabrowiak [20] para a formação dos polímeros dos compostos metalados. A equação 1.13 descrita no item 1.2, ilustra a reação de polimerização proposta por Dabrowiak.

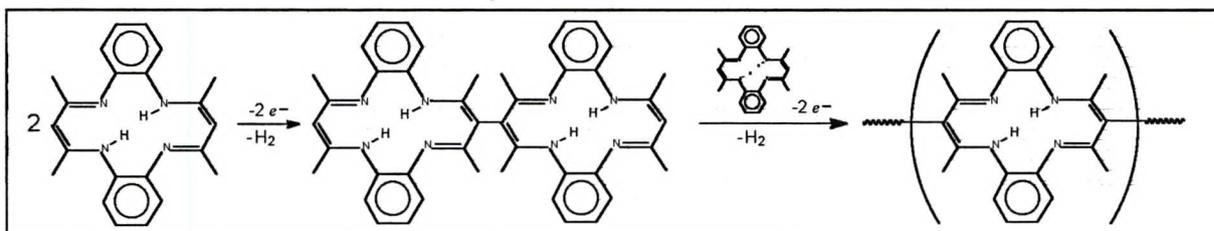
FIGURA 3.67 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE OXIDAÇÃO DO COMPOSTO HTH



No voltamograma da Figura 3.67, o deslocamento do sinal de oxidação para regiões mais positivas e o desaparecimento do segundo sinal de redução, à medida que os ciclos se sucedem, pode indicar que o processo de polimerização se dá primeiramente com os monômeros se unindo em dímeros, os dímeros se unindo a outros monômeros ou dímeros e assim por diante.

Na Figura 3.68 está representado um esquema hipotético de formação deste filme polimérico.

FIGURA 3.68 - ESQUEMA DE POLIMERIZAÇÃO PROPOSTO PARA O HTH

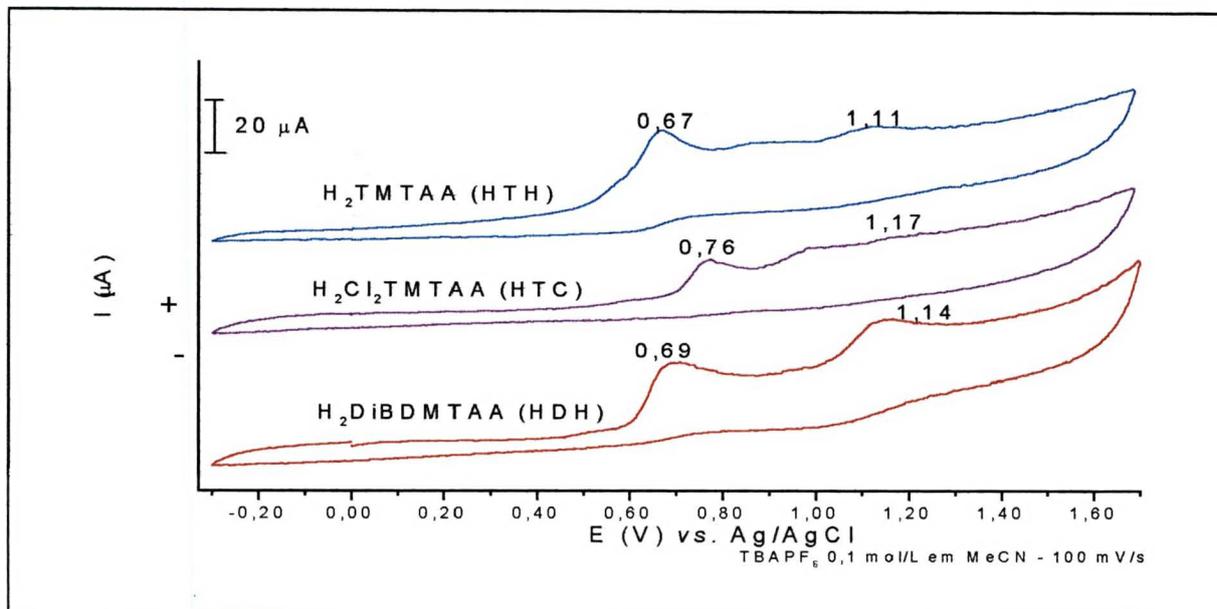


O filme na superfície do eletrodo de trabalho não é visível à vista desarmada, mas sua presença pode ser comprovada pelo fato do eletrodo só voltar a apresentar os sinais de oxidação após ser mergulhado em um recipiente com acetona ou atritado vigorosamente em papel toalha, ou seja, se a superfície do eletrodo for limpa do composto aderido.

Na Figura 3.69 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos ligantes livres HTH, HTC e HDH. Observa-se a grande semelhança entre eles, com um

pequeno deslocamento dos potenciais de oxidação causado pelas modificações na estrutura do macrocíclico.

FIGURA 3.69 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS HTH, HTC E HDH



Os potenciais de oxidação do HTC são  $E_{OX1} = 0,76$  V. e  $E_{OX2} = 1,17$  V, compatíveis com os apresentados por Bereman [18], que observou  $E_{OX1} = 0,73$  V e  $E_{OX2} = 1,18$  V, obtidas a uma velocidade de varredura de 200 mV/s, em uma solução de perclorato de tetrabutilamônio 0,1 mol/L em acetonitrila, com um eletrodo de referência de calomelano (SSCE). As diferenças são atribuídas às diferentes condições experimentais.

O potencial de redução obtido neste trabalho de  $E_{RED} = -2,13$  V não pode ser reproduzido, pela dificuldade de obtenção do composto HTC em quantidades suficientes. Na referência de Bereman [18], o potencial de redução do HTC não foi obtido e ele relata dificuldades experimentais na obtenção de potenciais de redução tão baixos<sup>5</sup>. A partir de cálculos teóricos foram feitas previsões para este potencial, o qual deveria se situar em torno de -2,2 Volts [59].

<sup>5</sup> Provavelmente as dificuldades experimentais relatadas por Bereman [18] para trabalhar em potenciais de redução menores que -2,0 Volts foram semelhantes às encontradas neste trabalho, quando era usado um eletrodo de trabalho de platina. Após a sua substituição por um eletrodo de carbono vítreo, este limite foi deslocado para -2,85 Volts, usando-se acetonitrila como solvente.

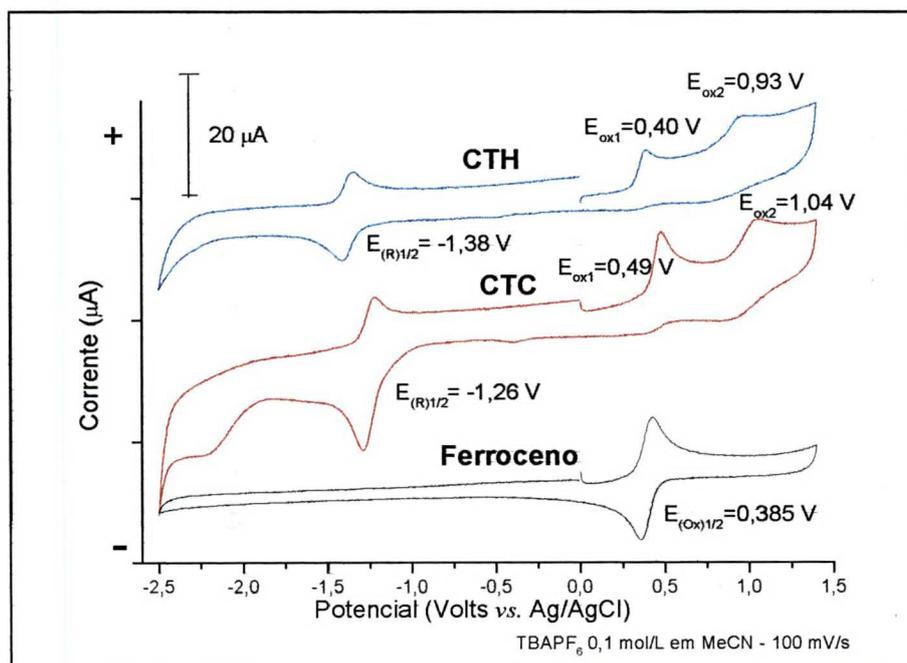
Os potenciais de oxidação do HDH são  $E_{OX1} = 0,69$  V. e  $E_{OX2} = 1,14$  V. Por se tratar de um composto inédito, os potenciais foram atribuídos com base nos outros compostos da série. O potencial de redução não foi obtido por dificuldades na obtenção de uma maior quantidade do produto a partir da desmetalização do NDH.

Os estudos de polimerização dos compostos HTC e HDH também não foram realizados pela pouca quantidade de produto obtido no processo de desmetalização.

### 3.3.2 - Compostos de Cobre

Os compostos de cobre estudados por eletroquímica foram o CTH e o CTC, visto que, somente para estes compostos conseguiu-se obter o metalocomposto de cobre. Na Figura 3.70 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos.

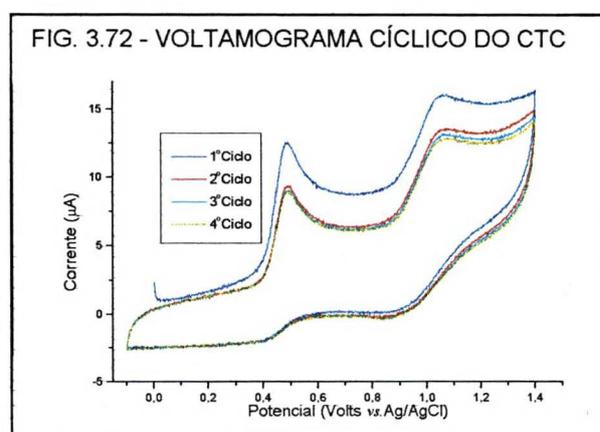
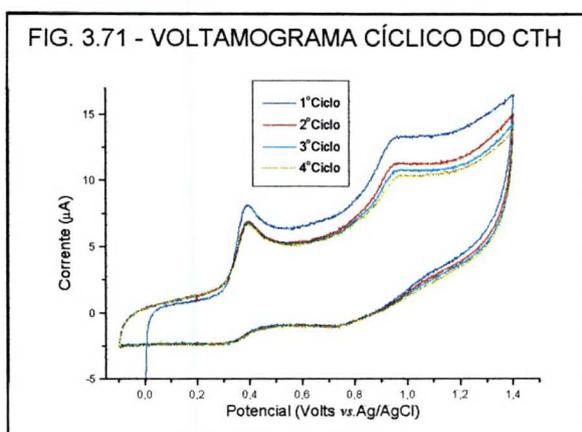
FIGURA 3.70 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO COMPLETO DOS COMPOSTOS CTH, CTC E FERROCENO



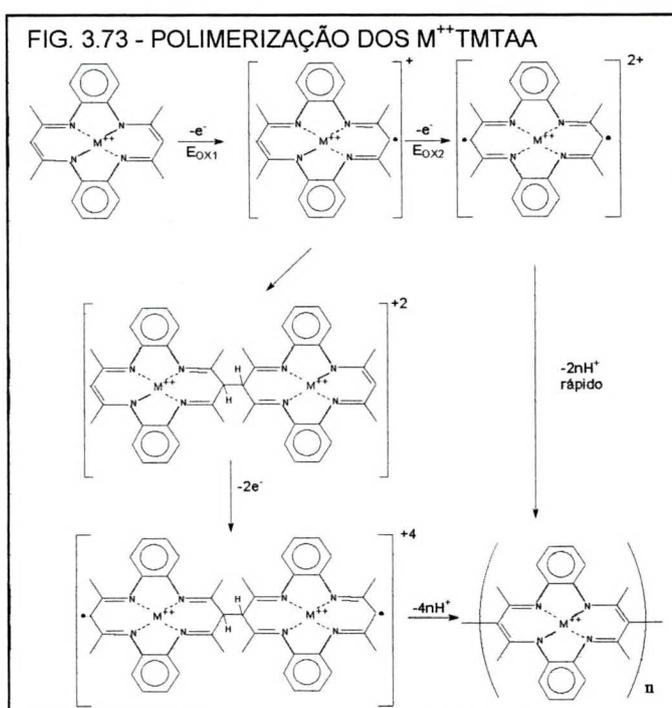
Os potenciais redox obtidos são semelhantes aos relatados por Bereman e colaboradores, desde que corrigidos para as diferentes condições experimentais. Os valores de Bereman para o CTH foram:  $E_{OX1} = 0,37$  V,  $E_{OX2} = 0,87$  V e  $E_{1/2} = -1,39$  V [19] e para o CTC foram:  $E_{OX1} = 0,46$  V,  $E_{OX2} = 0,98$  V e  $E_{1/2} = -1,29$  V [18]. Para os

dois compostos as condições experimentais foram: velocidade de varredura de 200 mV/s; eletrodo de referência de calomelano (SSCE); solvente acetonitrila com perclorato de tetrabutilamônio 0,1 mol/L como eletrólito de suporte; o eletrodo de trabalho foi o fio de platina.

A ciclagem continuada dos compostos CTH e CTC, provocou uma lenta formação de polímero na superfície do eletrodo. Pode ser observado nas Figuras 3.71 e 3.72 que a diminuição na intensidade de corrente é bem menor que a observada para o caso do HTH. Mesmo assim, o sinal somente voltou a ter a mesma intensidade depois da película de filme ser retirada do eletrodo de trabalho.

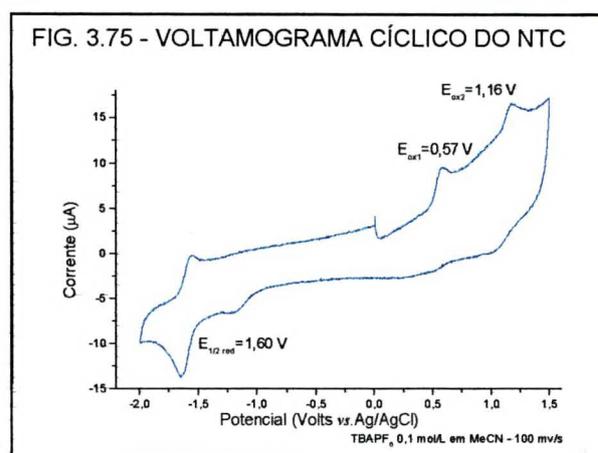
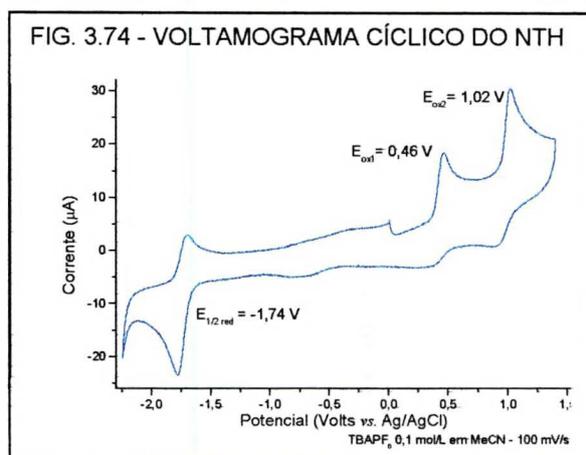


O mesmo fenômeno foi relatado pelo grupo de Bereman [19] no qual foi possível isolar e caracterizar o dímero de cobre do CTH formado. Em outra referência, Bereman e seu grupo [1] propõem um mecanismo para a formação dos polímeros de compostos dibenzotetraazaanulenos (Figura 3.73) com o substituinte  $R_3$  sendo um átomo de hidrogênio.



### 3.3.3 - Compostos de Níquel

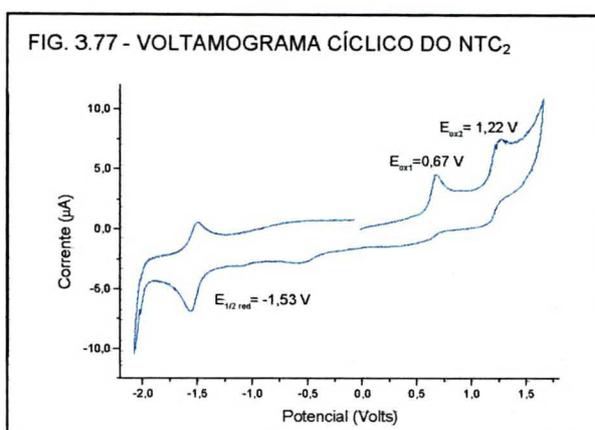
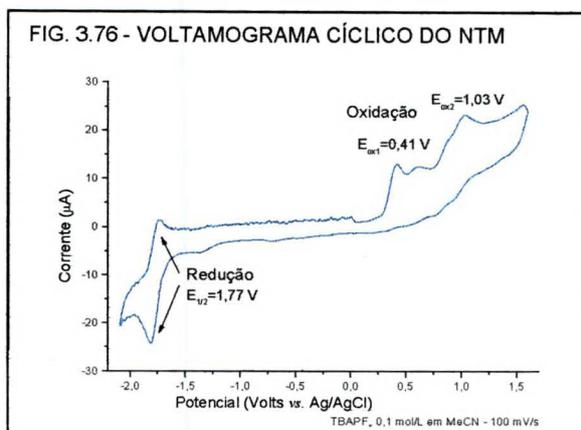
Os metalocompostos de níquel estudados neste trabalho foram o NTH, NTC, NDH, NDC, NTM, NTC<sub>2</sub> e NEH. Nas Figuras 3.74 a 3.80 estão apresentados os respectivos voltamogramas cíclicos destes compostos. Os valores dos potenciais redox, aparecem em cada voltamograma, e estão também reunidos na Tabela 3.16 no item 3.3.4.



Nas Figuras 3.74 e 3.75 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos compostos NTH e NTC. Os valores dos potenciais redox são compatíveis com os apresentados por Bereman e colaboradores [18], desde que adaptados para as condições experimentais adotadas neste trabalho. Os potenciais relatados para o NTH foram:  $E_{OX1} = 0,45\text{ V}$ ;  $E_{OX2} = 1,00\text{ V}$ ; e  $E_{RED} = -1,73\text{ V}$ , e para o NTC foram:  $E_{OX1} = 0,54\text{ V}$ ;  $E_{OX2} = 1,13\text{ V}$ ; e  $E_{RED} = -1,63\text{ V}$ , obtidos em acetonitrila com perclorato de tetrabutylamônio 0,1 mol/L como eletrólito de suporte, com a velocidade de varredura de 200 mV/s, com um eletrodo de referência de calomelano (SSCE).

Observa-se que, da mesma forma que nos compostos de cobre, CTH e CTC discutidos no item 3.3.2, os potenciais redox dos compostos de níquel com o átomo de cloro como substituinte do macrocíclico em R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub>, tem um valor mais positivo do que os compostos com hidrogênio nesta posição. Tal fato sugere que pode existir um efeito indutivo retirador de densidade eletrônica do anel macrocíclico causado pelo

cloro, mesmo estando este substituinte ligado aos anéis benzênicos periféricos do macrocíclico.



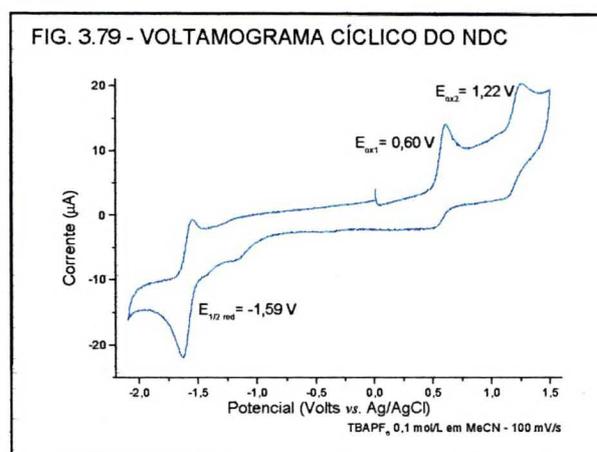
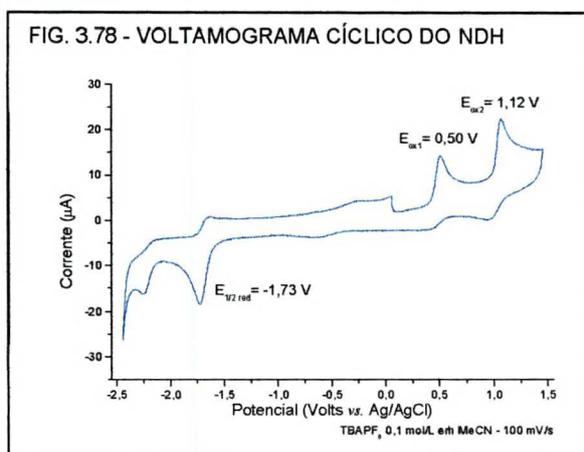
Nas Figuras 3.76 e 3.77, são apresentados os voltamogramas cíclicos dos compostos NTM e NTC<sub>2</sub>. Os valores dos potenciais redox do NTM são compatíveis com os reportados por Bereman e colaboradores [18], também feitas as devidas adaptações relativas às condições experimentais mencionadas anteriormente. Os valores relatados foram:  $E_{OX1} = 0,39$  V;  $E_{OX2} = 0,97$  V.; e  $E_{RED} = -1,79$  V, em acetonitrila, com perclorato de tetrabutilamônio 0,1 mol/L como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 200 mV/s contra o eletrodo de referência de calomelano (SSCE). Para os potenciais redox do NTC<sub>2</sub> não foram encontradas referências na literatura.

Pela comparação dos potenciais redox do NTM com os do NTH (Figura 3.74), pode-se observar que para o NTM, o comportamento dos potenciais é oposto ao observado em relação ao composto com cloro NTC (Figura 4.75), ou seja os potenciais de oxidação e redução do NTM são mais negativos que o NTH. É conhecido que grupos metila e outros grupos carbônicos apresentam um efeito indutivo doador de densidade eletrônica quando presentes em anéis aromáticos. Tal propriedade pode justificar os resultados aqui observados com a introdução do grupo metila em R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> do macrocíclico.

Para o composto NTC<sub>2</sub>, que contém dois átomos de cloro em cada anel aromático, um em R<sub>4</sub> e outro em R<sub>5</sub>, observou-se o deslocamento dos potenciais redox,

de maneira semelhante ao composto NTC. No entanto tal deslocamento foi praticamente o dobro do observado para o NTC quando comparado com o NTH.

O comportamento dos potenciais redox destes quatro compostos (NTH, NTC, NTM e NTC<sub>2</sub>) sugere que o estudo sistemático da influência de outros substituintes nas posições R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> do macrocíclico TMTAA nos potenciais de oxidação e redução do composto, pode ser uma maneira eficiente para se chegar a um composto com propriedades específicas, e assim modular esta propriedade a partir de modificações no anel macrocíclico.



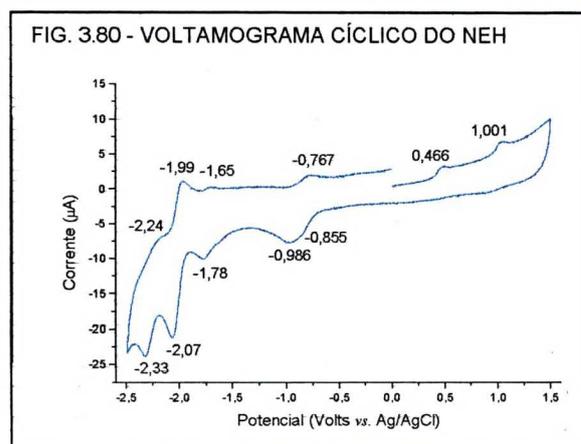
Nas Figuras 3.78 e 3.79 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos compostos NDH e NDC. Não foram encontradas referências na literatura que descrevam o comportamento eletroquímico destes compostos, visto que são compostos ainda inéditos. Como já foi comentado anteriormente, a caracterização eletroquímica, além de determinar as propriedades de um novo composto, tem também como objetivo, verificar o efeito dos substituintes R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> sobre os potenciais redox do macrocíclico TMTAA.

Na comparação direta entre os dois compostos, observa-se que o efeito do átomo de cloro nos substituintes R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub>, observado para os compostos NTH e NTC, se reproduz aqui também, ou seja, os compostos com cloro têm seus potenciais mais positivos que os sem cloro.

Comparando os potenciais redox do NDH com os do NTH, observa-se que o NDH tem seus potenciais mais positivos, sugerindo que pode estar havendo uma melhor distribuição da densidade eletrônica (maior deslocalização eletrônica) sobre o radical iso-butila. Efeito semelhante foi observado por Bereman [4] quando introduziu nas posições R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> do anel macrocíclico de TMTAA, grupos fenila.

Por outro lado, tal comportamento também pode ser justificado por uma maior distorção do macrocíclico, causado pela presença de um grupo volumoso nas posições R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> do ligante. Tais distorções poderiam provocar alteração nos níveis, o que justificaria as alterações nos potenciais observados aqui. De fato, com os resultados apresentados, observa-se que as modificações em cada potencial redox são diferentes (a diferença nas modificações dos potenciais não é a mesma), o que sugere fortemente que está havendo uma alteração estrutural na molécula.

O voltamograma cíclico do composto NEH, (Figura 3.80) mostra-se diferente do voltamograma do NTH. Este comportamento sugere que a adição do substituinte R<sub>3</sub>, parece modificar a distribuição eletrônica do macrocíclico TMTAA. Infelizmente, por problemas na síntese, não foi obtido produto NEH



suficientemente puro para um estudo detalhado de suas propriedades, que pudessem levar a uma melhor discussão do efeito do substituinte R<sub>3</sub> no anel TMTAA.

Não foi encontrado na literatura, citação sobre este composto ou similares para fazer uma análise comparativa. Portanto, somente foram feitas comparações com outros compostos estudados neste trabalho. Observa-se semelhanças no perfil do voltamograma cíclico do NEH e dos demais já apresentados aqui. Seu primeiro potencial de oxidação é 0,466 V e o segundo potencial de redução é de 1,001 V.

Visto que o voltamograma cíclico do NEH apresenta vários sinais na região de redução, adotou-se aqui o critério de utilizar como o valor do potencial de redução do metal ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$ ), aquele mais próximo dos valores semelhantes aos demais compostos. Como será melhor detalhado no decorrer do trabalho, observa-se que existe uma diferença relativamente constante entre os potenciais de redução e os potenciais de oxidação, para compostos com o mesmo metal e estruturalmente semelhantes. Sendo assim o valor de  $-1,73 \text{ V}^6$  foi considerado como  $E_{1/2}$  de redução.

### 3.3.4 - Análise Comparativa dos Potenciais Redox dos Compostos Dibenzotetraazaanulenos

A Tabela 3.16 apresenta os potenciais de oxidação e redução determinados neste trabalho para os complexos tetraazaanulenos sintetizados.

TABELA 3.16 POTENCIAIS DE REDOX DOS COMPLEXOS TETRAAZAANULENOS

Código	Composto	$E_{\text{ox}(1)} \text{ (V)}$	$E_{\text{ox}(2)} \text{ (V)}$	$E_{1/2 \text{ red}} \text{ (V)}$
HTH	$\text{H}_2\text{TMTAA}$	0,67	1,11	-2,23
HTC	$\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$	0,77	1,17	
HDH	$\text{H}_2\text{DiBDMTAA}$	0,69	1,14	
NTH	$\text{NiTMTAA}$	0,46	1,02	-1,74
NTC	$\text{NiCl}_2\text{TMTAA}$	0,57	1,16	-1,60
NDH	$\text{NiDiBDMTAA}$	0,50	1,12	-1,73
NDC	$\text{NiCl}_2\text{DiBDMTAA}$	0,60	1,22	-1,59
NTM	$\text{NiMe}_2\text{TMTAA}$	0,41	1,03	-1,77
NTC <sub>2</sub>	$\text{NiCl}_4\text{TMTAA}$	0,67	1,22	-1,53
NEH	$\text{NiDETMTAA}$	0,47	1,00	-1,73
CTH	$\text{CuTMTAA}$	0,40	0,93	-1,38
CTC	$\text{CuCl}_2\text{TMTAA}$	0,49	1,04	-1,26

Observou-se que a variação nos potenciais de oxidação e redução dos tetraazaanulenos é dependente dos substituintes do macrocíclico, bem como do metal nele inserido.

Pelos dados da Tabela 3.16, os dois potenciais de oxidação observados, que são atribuídos ao ligante [4, 16, 19, 38], apresentam menores valores quando o

<sup>6</sup> Calculado pela média dos sinais anódico e catódico ( $-1,78 \text{ V}$  e  $-1,65 \text{ V}$ ), apesar de aparentemente ser um sinal quase-reversível, pois a diferença entre eles é superior a 58 mV.

macrocíclico está metalado com cobre, se comparados aos macrocíclicos metalados com níquel ou na ausência de metal (contendo portanto dois prótons).

O potencial de redução observado na Tabela 3.16, dos complexos tanto de cobre quanto de níquel, é atribuído à redução do metal do estado de oxidação II, para o estado de oxidação I [16, 19]. No caso dos compostos desmetalados a redução ocorre no ligante [2].

A partir da Tabela 3.16, pode-se agrupar os compostos e seus potenciais em diversas ordens, de forma a permitir uma análise direta da influência dos substituintes nos potenciais de oxidação e de redução do macrocíclico. Com este cruzamento de dados, foram feitas previsões dos potenciais redox para compostos da série de dibenzotetraazaanulenos que ainda não foram sintetizados ou estudados.

A seguir, serão discutidas as tendências observadas nos potenciais redox dos compostos estudados, em função das modificações estruturais introduzidas em diversas posições do macrocíclico TMTAA. A partir destas tendências, foi construída a tabela de previsões dos potenciais redox.

#### **3.3.4.1- Efeito nos potenciais redox causado pelo substituinte cloro nos anéis benzênicos do macrocíclico.**

A Tabela 3.17 mostra de forma reclassificada os dados da Tabela 3.16, agrupando os compostos com e sem o átomo de cloro como substituinte nos anéis benzênicos do macrocíclico ( $R_4$  ou  $R_5 = Cl$  na estrutura geral). Esta modificação estrutural contribuiu para um aumento nos potenciais de oxidação do ligante, em todos os compostos estudados, independente dos substituintes do ligante ou do átomo central. Também observou-se uma diminuição nos potenciais de redução do metal.

Sendo a eletronegatividade do átomo de cloro alta, a sua presença na estrutura do ligante pode diminuir a densidade da nuvem eletrônica nos anéis benzênicos, induzindo uma retirada de elétrons do centro do anel macrocíclico como

um todo. Tal efeito pode causar um abaixamento na energia do orbital HOMO com o conseqüente aumento do potencial de oxidação. O mesmo efeito foi observado por Purrington e Bereman [37] tendo flúor como substituinte em compostos semelhantes.

Como a diminuição do potencial de redução é semelhante ao aumento do primeiro potencial de oxidação, a diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução, para um mesmo metal, é constante, sugerindo uma diferença entre a energia do orbital HOMO e do orbital LUMO constante também, o que parece indicar que os efeitos causados pelos átomos de halogênios nos anéis benzênicos podem ser mais de caráter indutivo que estrutural.

TABELA 3.17 - VARIACÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO CLORO COMO SUBSTITUINTE NOS ANÉIS BENZÊNICOS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$L \rightarrow L^-$	$\Delta(L \rightarrow L^-)$	$\Delta(L^+ - L^-)$
HTH	0,67		1,11		-2,23		2,90
HTC	0,77	0,10	1,17	0,06			
Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$M \rightarrow M^+$	$\Delta(M \rightarrow M^+)$	$\Delta(L^+ - M^+)$
NTH	0,46		1,02		-1,74		2,20
NTC	0,57	0,11	1,16	0,14	-1,60	0,14	2,17
NTC <sub>2</sub>	0,67	0,21	1,22	0,20	-1,53	0,21	2,20
NDH	0,50		1,12		-1,73		2,23
NDC	0,60	0,10	1,22	0,10	-1,59	0,14	2,19
CTH	0,40		0,93		-1,38		1,78
CTC	0,49	0,09	1,04	0,11	-1,26	0,12	1,75

A partir de uma análise da coluna  $\Delta(L \rightarrow L^+)$  da Tabela 3.17, observa-se uma constância no deslocamento do primeiro potencial de oxidação da ordem de  $+0,10 \pm 0,01$  V para cada átomo de cloro inserido nos anéis benzênicos. A partir deste comportamento constante, podemos considerar que, se for conhecido o primeiro potencial de oxidação de um composto dibenzotetraazaanuleno sem cloro, o composto com cloro será aproximadamente  $0,10 \pm 0,01$  V maior, e vice-versa. No caso do NTC<sub>2</sub> que possui dois átomos de cloro em cada anel benzênico, confirma-se a linearidade do efeito deste substituinte, pois seu potencial de oxidação é cerca de  $0,20 \pm 0,01$  V maior que o do NTH.

Na coluna  $\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$ , relativa ao segundo potencial de oxidação, o comportamento tende a se repetir.

Na coluna  $\Delta(L \rightarrow L^-)$ , relativa à diferença entre o potencial de redução, também observa-se uma aparente constância do efeito que a presença do átomo de cloro nos substituintes  $R_4$  e/ou  $R_5$  causa no macrocíclico.

Na coluna  $\Delta(L^+ \rightarrow L^-)$ , relativa à diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução, observamos que no caso dos cinco compostos de níquel II, o valor da diferença de potencial se situa em torno de  $2,20 \pm 0,03$  Volts, e para os dois compostos de cobre II, o valor desta diferença está em torno de  $1,76 \pm 0,02$  Volts. Não foi possível estabelecer uma regra para os compostos desmetalados, pois só foi determinado um valor confiável para o HTH de 2,9 Volts, no entanto poderíamos extrapolar este valor para os outros compostos e assim fazer previsões dos potenciais ainda não conhecidos para outros compostos desmetalados. Observações semelhantes foram feitas por Kadish [2], em estudos comparativos dos compostos TMTAA com porfirinas sintéticas. Com estes dados, é possível por exemplo, a partir do potencial de oxidação, prever o potencial de redução aproximado de compostos dibenzotetraazaanulenos de estrutura semelhante.

#### **3.3.4.2 Efeito nos potenciais redox devido a presença do substituinte metila nos anéis benzênicos da estrutura do macrocíclico**

O efeito esperado da adição do grupo metila nos anéis benzênicos do macrocíclico (substituinte  $CH_3$  em  $R_4$  ou  $R_5$  da estrutura geral) deveria ser oposto ao provocado pelo átomo de cloro nesta posição, visto que o efeito indutivo das metilas, e outros radicais orgânicos, é de doação de densidade eletrônica e o efeito de grupos halogenados como o cloro é de retirada da densidade eletrônica. Assim, esperava-se uma diminuição nos potenciais redox do composto. Na Tabela 3.18 são mostrados os compostos com grupo metila e sem o grupo metila nas posições  $R_4$  ou  $R_5$  do macrocíclico, bem como, com cloro, para facilidade de comparação.

TABELA 3.18 - VARIACÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO RADICAL METILA NOS ANÉIS BENZÊNICOS DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS

Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$M \rightarrow M^-$	$\Delta(M \rightarrow M^-)$	$\Delta(L^+ - M^-)$
NTH	0,46		1,02		-1,74		2,20
NTC	0,57	0,11	1,16	0,14	-1,60	0,14	2,17
NTC <sub>2</sub>	0,67	0,21	1,22	0,20	-1,53	0,21	2,20
NTM	0,41	-0,05	1,03	0,01	-1,77	-0,03	2,18

Observa-se que, mesmo com apenas um composto da série para comparação, o efeito esperado sobre os potenciais redox do macrocíclico foi alcançado, ou seja, a introdução de uma metila no anel benzênico da estrutura do macrocíclico diminuiu cerca de 0,05 V o primeiro potencial de oxidação e aumentou o potencial de redução do complexo em 0,03 V.

Estas duas constatações permitem afirmar que a colocação de grupos substituintes nas posições R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> da estrutura do macrocíclico, sejam eles doadores ou retiradores de densidade eletrônica, são bastante efetivos na modulação dos potenciais redox do complexo.

### 3.3.4.3 - Substituinte iso-butila na estrutura do anel macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox

A substituição na posição do R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> do macrocíclico, de metila para iso-butila, provocou um aumento nos potenciais redox do macrocíclico, conforme pode ser observado na Tabela 3.19, embora seu efeito não seja tão significativo, nem tão linear como o apresentado pela presença do substituinte cloro em R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub>.

Considerando que com substituintes mais volumosos há uma distribuição melhor da densidade eletrônica do anel de 14 membros do macrocíclico, este efeito poderia causar um abaixando da energia do orbital HOMO, tornando a remoção dos elétrons do macrocíclico mais difícil. Com uma densidade eletrônica menor, a probabilidade de um elétron vir a ser removido também se torna menor. Esta observação também foi feita por Hochgesang e Bereman [4] em estudos com macrocíclicos dibenzotetraazaanulenos nos quais R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> foi substituído por fenila.

TABELA 3.19 - VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO GRUPO ISO-BUTILA COMO SUBSTITUINTE NA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULÉNICOS

Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$L \rightarrow L^-$	$\Delta(L \rightarrow L^-)$	$\Delta(L^+ - L^-)$
HTH	0,67		1,11		-2,23		2,9
HDH	0,69	0,02	1,14	0,03			
Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$M \rightarrow M^-$	$\Delta(M \rightarrow M^-)$	$\Delta(L^+ - M^-)$
NTH	0,46		1,02		-1,74		2,20
NDH	0,50	0,04	1,12	0,10	-1,73	-0,01	2,23
NTC	0,57		1,16		-1,60		2,17
NDC	0,60	0,03	1,22	0,06	-1,59	-0,01	2,19

A falta de constância nas diferenças dos potenciais redox causada pelo substituinte iso-butílica em  $R_1$  ou  $R_2$ , quando comparada com a diferença causada pelo substituinte cloro em  $R_4$  ou  $R_5$ , associada ao fato de que o substituinte iso-butílica é muito mais volumoso que o átomo de cloro, permite supor que estas alterações de potenciais estão mais associadas a modificações estruturais do que indutivas.

O efeito que a introdução do substituinte iso-butílica causa no segundo potencial de oxidação é maior que a mudança provocada no primeiro potencial de oxidação. Para os macrocíclicos não metalados, a variação do primeiro potencial de oxidação está em média de +0,02 V, e em média de +0,03 V para o segundo potencial de oxidação.

Nos compostos metalados com níquel, observa-se um acréscimo em torno de 0,03 V no primeiro potencial de oxidação e de 0,06 a 0,09 V no segundo.

A diferença dos potenciais de redução dos compostos metalados foi de -0,01 Volts, o que está dentro do erro experimental.

#### 3.3.4.4 - Metalação do macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox

Os efeitos da metalação do macrocíclico nos potenciais redox são relacionados na Tabela 3.20, sendo apresentados em grupos de três, na ordem do ligante livre, composto com níquel e composto com cobre. O composto CDH não foi obtido para análise devido a impossibilidade de obter quantidades significativas de HDH para sua posterior metalação com cobre.

Observa-se que o primeiro potencial de oxidação dos complexos metalados com níquel é  $0,20 \pm 0,01$  Volts menor do que o potencial dos complexos não metalados.

Para os complexos metalados com cobre observam-se potenciais de oxidação  $0,28 \pm 0,01$  Volts menores que os complexos não metalados. A variação no segundo potencial de oxidação parece não ser afetada linearmente pela adição do íon metálico ao macrocíclico.

TABELA 3.20 - VARIAÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO ÍON METÁLICO NA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS

Composto	$L \rightarrow L^+$	$\Delta(L \rightarrow L^+)$	$L^+ \rightarrow L^{++}$	$\Delta(L^+ \rightarrow L^{++})$	$L \rightarrow L^-$ ou $M \rightarrow M^-$	$\Delta(L \rightarrow L^-)$ ou $\Delta(M \rightarrow M^-)$	$\Delta(L^+ - L^-)$ ou $\Delta(L^+ - M^-)$
HTH	0,67		1,11		-2,23		2,90
NTH	0,46	-0,21	1,02	-0,09	-1,74	0,49	2,20
CTH	0,40	-0,27	0,93	-0,18	-1,38	0,85	1,78
HTC	0,77		1,17				
NTC	0,57	-0,20	1,16	-0,01	-1,60		2,17
CTC	0,49	-0,28	1,04	-0,13	-1,26		1,75
HDH	0,69		1,14				
NDH	0,50	-0,19	1,12	-0,02	-1,73		2,23

Em uma estrutura de ligante relativamente rígida, o fato de o íon cobre II ser um sistema  $d^9$ , frente ao íon níquel II que é um  $d^8$ , faz com que haja um elétron desemparelhado do cobre, em um orbital HOMO ( $d_{x^2-y^2}$ ) ligeiramente mais elevado que no níquel. Neste contexto, a remoção de um elétron nos complexos de cobre seria favorecida frente ao níquel e aos complexos desmetalados. Este fato justificaria os potenciais de oxidação mais baixos observados para os complexos de cobre II.

Por outro lado, a existência de um elétron desemparelhado no orbital HOMO também permite que um elétron seja capturado com maior facilidade. Este fato poderia justificar porque os compostos de cobre II apresentam os menores potenciais de redução.

A observação de uma variação constante de  $0,20 \pm 0,01$  Volts entre o primeiro potencial de oxidação dos compostos metalados com níquel II, e de  $0,28 \pm 0,01$  Volts para os metalados com cobre II em relação ao ligante desmetalado, permite fazer generalizações (ou previsões), de qual seria o potencial de um composto desmetalado, a partir do potencial do macrocíclico complexado. Outra possibilidade de previsão interessante seria: sabendo-se o potencial de apenas um composto com outro metal, por exemplo o cobalto II, haveria a possibilidade de calcular os potenciais dos outros

complexos de cobalto II sem a necessidade de sintetizá-los, a partir dos potenciais dos mesmos complexos de níquel II.

### 3.3.4.5 - Substituinte etila na posição R<sub>3</sub> do macrocíclico e seu efeito nos potenciais redox

Conforme pode ser observado na Tabela 3.21, o efeito da substituição de R<sub>3</sub> de um átomo de hidrogênio para o grupo etila não provocou mudanças significativas nos potenciais redox. Tal fato ainda precisa ser melhor investigado, visto que, pelo voltamograma cíclico apresentado (Figura 3.78), fica evidente que alguma impureza está presente, visto que apresenta outros picos de redução que não são característicos desta família de compostos.

TABELA 3.21 - VARIÇÃO NOS POTENCIAIS REDOX CAUSADA PELO GRUPO ETILA NO SUBSTITUINTE R<sub>3</sub> DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZAANULENOS

Composto	L→L <sup>+</sup>	Δ(L→L <sup>+</sup> )	L <sup>+</sup> →L <sup>++</sup>	Δ(L <sup>+</sup> →L <sup>++</sup> )	M→M <sup>-</sup>	Δ(M→M <sup>-</sup> )	Δ(L <sup>+</sup> -M <sup>-</sup> )
NTH	0,46		1,02		-1,74		2,20
NEH	0,47	0,01	1,00	-0,02	-1,73	-0,01	2,20

Se os potenciais redox dos compostos NEH apresentados na Tabela 3.21 forem confirmados, conclui-se que as alterações estruturais no substituinte em R<sub>3</sub> não afetariam significativamente o valor desta propriedade, não sendo uma boa opção para sua modulação.

### 3.3.4.6 - Previsão de possíveis potenciais redox para novos compostos dibenzotetraazaanulenos

Com base no exposto nos itens 3.3.4.1 a 3.3.4.5, os dados das Tabelas 3.17 até 3.21, foram cruzados e utilizados para a construção de uma tabela de previsão dos potenciais redox de alguns compostos dibenzotetraazaanulenos ainda não sintetizados, bem como de alguns potenciais difíceis de obtenção nos compostos já sintetizados,

além de outros potenciais de compostos cujo interesse seja imediato. Tais resultados são mostrados na Tabela 3.22. Os cálculos para a obtenção dos valores são detalhados no Apêndice 2.

TABELA 3.22 - POTENCIAIS REDOX PREVISTOS PARA OS COMPLEXOS DIBENZOTETRAAZANULENOS<sup>7</sup>

Código	Composto	$E_{ox(1)}$ (V)	$E_{ox(2)}$ (V)	$E_{\frac{1}{2} red}$ (V)	Observação
HTC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TMTAA	0,77	1,17	-2,11±0,03	ver Apêndice 2.1
HDH	H <sub>2</sub> DiBDMTAA	0,69	1,14	-2,22±0,02	ver Apêndice 2.2
HDC	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> DiBDMTAA	0,79±0,02	1,23±0,02	-2,10±0,03	ver Apêndice 2.3
HTC <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> TMTAA	0,87±0,01	1,23±0,01	-2,01±0,04	ver Apêndice 2.4
HTM	H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> TMTAA	0,62±0,01	1,12±0,01	-2,27±0,03	ver Apêndice 2.5
CDH	CuDiBDMTAA	0,41±0,01	0,98±0,02	-1,37±0,03	ver Apêndice 2.6
CDC	CuCl <sub>2</sub> DiBDMTAA	0,51±0,02	1,10±0,02	-1,25±0,02	ver Apêndice 2.7
NTM <sub>2</sub>	NiMe <sub>4</sub> TMTAA	0,36±0,01	1,04±0,01	-1,82±0,03	ver Apêndice 2.8
NDC <sub>2</sub>	NiCl <sub>4</sub> DiBDMTAA	0,70±0,01	1,32±0,01	-1,49±0,04	ver Apêndice 2.9
NDM	NiMe <sub>2</sub> DiBDMTAA	0,45±0,02	1,11±0,03	-1,76±0,02	ver Apêndice 2.10

Outras previsões possíveis seriam por exemplo, sabendo-se que o composto TMTAA de Cobalto (II) [16] apresenta potenciais de oxidação de 0,56 V e 1,05 V e o potencial de redução de -1,64 V, pode-se calcular os potenciais redox de Co-complexos que se conhece com outros metais, menos com o cobalto. Na Tabela 3.23 está mostrado este exemplo.

TABELA 3.23 - PREVISÃO DOS POTENCIAIS REDOX PARA OS COMPLEXOS DE COBALTO

Código	$E_{ox(1)}$ (V)	$E_{ox(2)}$ (V)	$E_{\frac{1}{2} red}$ (V)	Código	$E_{ox(1)}$ (V)	$E_{ox(2)}$ (V)	$E_{\frac{1}{2} red}$ (V)
NTH	0,46	1,02	-1,74	CoTH	0,56	1,05	-1,64
NTC	0,57	1,16	-1,60	CoTC	0,67	1,19	-1,50
NDH	0,50	1,12	-1,73	CoDH	0,60	1,15	-1,63
NDC	0,60	1,22	-1,59	CoDC	0,70	1,25	-1,49
NTM	0,41	1,03	-1,77	CoTM	0,51	1,06	-1,67
NTC <sub>2</sub>	0,67	1,22	-1,53	CoTC <sub>2</sub>	0,77	1,25	-1,43

Para chegar ao resultado da tabela acima, basta calcular a diferença dos potenciais redox do mesmo ligante do metal que se deseja prever e depois somar a diferença aos potenciais correspondentes nos outros compostos. Em nosso exemplo, a diferença do primeiro potencial de oxidação do NTH e do CoTH é (0,56 - 0,46 = 0,10). A diferença do segundo potencial de oxidação é (1,05 - 1,02 = 0,03). A diferença no potencial de redução é (-1,64 - -1,74 = 0,10).

<sup>7</sup> Os valores dos potenciais previstos estão hachurados

Assim, somando 0,10 Volts em todos os primeiros potenciais de oxidação, 0,03 Volts aos segundos potenciais de oxidação e 0,10 Volts aos potenciais de redução dos compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel II, teremos os potenciais redox dos compostos de cobalto. Infelizmente não foi encontrado na literatura outros dibenzotetraazaanulenos de cobalto II e seus potenciais para uma comparação com os resultados da previsão feita aqui.

O erro nos testes do método com complexos dos metais níquel e cobre não passaram de  $\pm 0,05$  Volts, mas deve-se ressaltar que alguns substituintes muito volumosos nos compostos dibenzotetraazaanulenos, podem causar mudanças estruturais do ligante e neste caso as previsões podem falhar.

O que motivou o estabelecimento destas tabelas de previsões foi a possibilidade de se encontrar uma tendência dos potenciais de oxidação e redução, não necessariamente exata, que pudesse orientar as futuras modificações estruturais de novos compostos ainda não sintetizados. A síntese de novos compostos dibenzotetraazaanulenos nem sempre ocorre com grande eficiência e a decomposição dos produtos obtidos pode levar a subprodutos de difícil caracterização. Além disso, a dificuldade encontrada em desmetalar alguns compostos de níquel também impedem a obtenção de diferentes metalocomplexos.

Tais previsões ilustram as potencialidades do estudo sistemático da eletroquímica dos compostos dibenzotetraazaanulenos. Baseado em tais previsões pode-se pensar em estruturas de macrocíclicas e seus potenciais redox que levariam a compostos quimicamente interessantes, como por exemplo um modelo com propriedades semelhantes ao da metil-coenzima M-redutase, que catalisa os estágios finais da redução do dióxido de carbono para metano nas bactérias metanogênicas, que têm em sua estrutura o Fator F-430 que é um tetrapirrol de níquel II, cuja estrutura é muito parecida com porfirinas altamente saturadas, que depende dos potenciais de

oxiredução do ligante e do metal níquel. O potencial de redução aproximado do sítio de níquel do F-430 é de -0,95 Volts [60].

Para tal potencial ser atingido, pelo que foi aqui estudado, a melhor estratégia seria, através do efeito indutivo de retirada de densidade eletrônica do metal através dos anéis aromáticos, e pela impossibilidade de serem colocados ali, quatro átomos de cloro, por impedimento estérico com os grupos  $R_1$  e  $R_2$ , poderia ser tentado substituir os átomos de hidrogênio por flúor, que é mais eletronegativo e tem raio menor, ou então substituir os anéis benzênicos, por naftalenos halogenados.

O composto igual ao NTH, porém com quatro átomos de flúor em cada anel benzênico (na codificação aqui adotada se chamaria NTF<sub>4</sub>) foi sintetizado por Purrington e Bereman [37] que relataram apenas algumas propriedades do composto em virtude de terem obtido um rendimento muito baixo na síntese e encontrarem dificuldades na sua purificação. Entre as propriedades relatadas está o primeiro potencial de oxidação do complexo, que foi deslocado para 1,40 Volts, em comparação aos 0,42 Volts do NTH<sup>8</sup>, nas condições experimentais adotadas por eles, usando como solvente diclorometano, com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio 0,1 mol/L como eletrólito de suporte e um eletrodo de referência de calomelano. Considerando que o comportamento eletroquímico deste composto se mantenha semelhante aos outros compostos de níquel estudados neste trabalho, que apresentam uma diferença de 2,2 Volts entre o potencial de redução e o primeiro potencial de oxidação, o potencial de redução deste composto seria de aproximadamente -0,80 Volts, ou seja, 0,15 V mais positivo que o potencial estimado do Fator F-430, podendo ser considerado um bom modelo, pelo menos nesta propriedade.

Outro composto relatado por Purrington e Bereman [37] tem a mesma estrutura do NTH, com um dos grupos metila em  $R_1$  ou  $R_2$  substituído por um grupo trifluorometila (-CF<sub>3</sub>). Os potenciais de oxidação relatados foram:  $E_{OX1}=0,85$  V e  $E_{OX2}$

---

<sup>8</sup> Este deslocamento significativo no potencial de oxidação, provocado pelos quatro átomos de flúor, equivale a dizer que cada átomo de flúor no anel benzênico consegue diminuir em média 0,25 Volts o potencial de redução do complexo, contra o efeito de 0,10 Volts observado para cada átomo de cloro.

= 1,15 V, contra  $E_{OX1}=0,42$  V. e  $E_{OX2} = 0,97$  V do NTH nas mesmas condições experimentais relatadas no parágrafo anterior. Estimou-se o potencial de redução deste composto para -1,35 Volts, ainda um pouco longe dos 0,95 do F-430, mas que poderia chegar aos -1,15 V se fossem adicionados átomos de cloro aos substituintes  $R_4$  e  $R_5$ .

Em outro artigo, Bereman relata [4] compostos tetraazaanulenos com os substituintes  $R_1$  e  $R_2$  com grupos fenila. O composto metalado com cobre II apresenta o potencial de redução de -0,96 Volts, praticamente igual ao potencial de redução do F-430. O composto metalado com níquel apresenta o potencial de redução de -1,28 Volts. Se o composto tivesse átomos de cloro em  $R_4$  e  $R_5$ , seguindo a mesma linha de raciocínio, poderia chegar a -1,06 Volts, visto que o composto com um átomo de cloro apresentou um potencial de redução de -1,17 Volts. Se a alteração fosse com dois átomos de flúor, o potencial de redução poderia chegar em torno de -0,78 Volts.

A substituição nas posições  $R_4$  e  $R_5$  da estrutura do macrocíclico, por grupos  $-NO_2$ ,  $-CO_2CH_3$ ,  $-CO_2(CH_2)_2CH_3$  também é relatada [18], e seu efeito sobre os potenciais redox dos compostos apresenta um comportamento intermediário ao apresentado pelo cloro e pelo flúor. No entanto a grande inconveniência deste tipo de substituinte é a sua reatividade e o volume que muitas vezes promovem distorções que impedem a síntese.

Nestes últimos parágrafos não se levou em conta se as sínteses dos compostos sugeridos são exequíveis na prática. Apenas tentou-se projetar moléculas que pelo que foi exposto e observado, apresentariam as características desejadas.

### 3.4 - ESTUDOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica permite um estudo da interação entre os íons metálicos e os ligantes, e a sua influência no estabelecimento das propriedades do composto. Pode ainda fornecer informações sobre as modificações na distribuição de densidade eletrônica e na geometria de coordenação em torno dos íons metálicos, quando eles experimentam diferentes estados de oxidação [32].

Bush e colaboradores [32], em 1974, realizaram um estudo sistemático com uma grande série de ligantes tetraaza de níquel, estruturalmente mais simples que os dibenzotetraazaanulenos. Naquele estudo mostraram que, dependendo do grau de insaturação dos substituintes do ligante, e do tamanho do anel macrocíclico, o íon metálico tem maior ou menor dificuldade em manter os estados de oxidação menos formais, no caso níquel I ou níquel III. Em alguns casos, certos estados de oxidação não são acessíveis pelo íon metálico com a formação de um radical no ligante.

Através da modulação do comportamento químico dos complexos de metais de transição, vários tipos de reações químicas podem ser desencadeadas, tais como desidrogenações oxidativas, alquilações metálicas, substituições de ligantes, hidrogenações, entre outras. Muitas dessas reações estão intimamente ligadas a certos intermediários reativos com alto ou baixo estado de oxidação e, geralmente com tempo de vida curto.

Através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), buscou-se conhecer melhor os compostos estudados neste trabalho, estendendo as pesquisas do grupo de trabalho de Busch para os complexos dibenzotetraazaanulenos, na tentativa de identificação de alguns intermediários de reação, visto que estes compostos apresentam um comportamento químico ainda pouco conhecido.

Inicialmente serão apresentados os estudos com os compostos dibenzotetraazaanulenos de cobre II, que foram sintetizados originalmente como

sondas para os estudos de RPE, uma vez que são muito fáceis de serem caracterizados por esta técnica, e a sua diferença em termos da estrutura do macrocíclico, para os complexos de níquel (de interesse central do trabalho), não é muito grande.

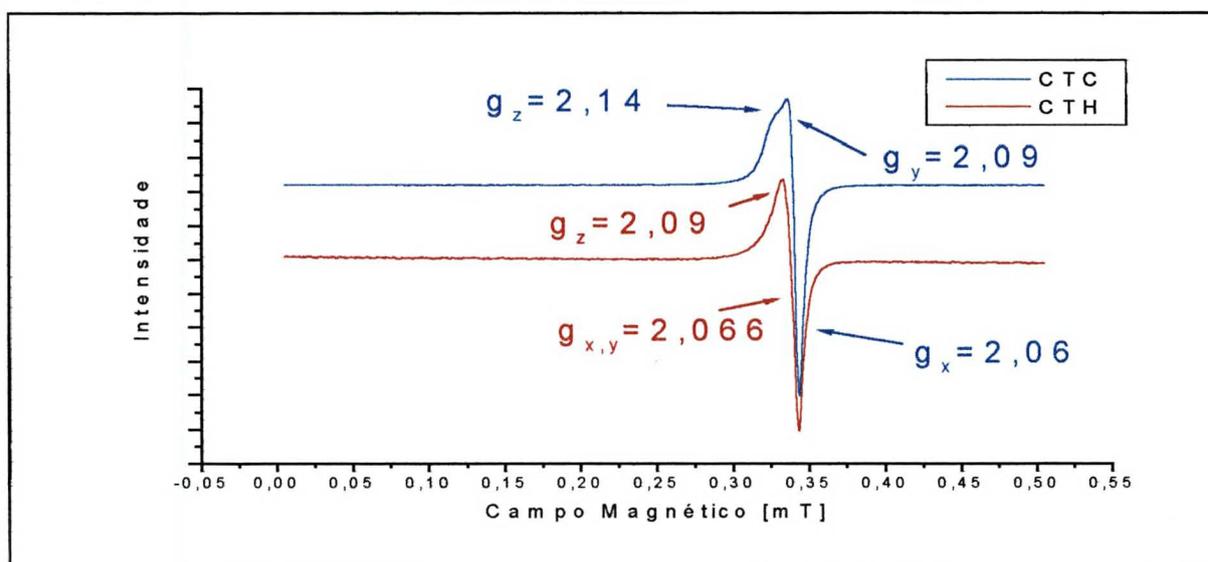
Outro motivo para o uso da técnica de RPE é para a sua divulgação, visto ser uma técnica bastante versátil tendo aplicabilidade em muitas áreas da química, desde a síntese orgânica, passando por pesquisas com polímeros até a química inorgânica e de complexos.

### 3.4.1 - Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Cobre

Na Figura 3.81, são apresentados os espectros de RPE em estado sólido (pó), dos compostos CTC e CTH na temperatura ambiente. A falta de simetria do sinal em  $g=2,06$ , sugere que se trata de um composto de cobre com distorção tetragonal, coerente para moléculas plano quadradas, com quatro átomos de nitrogênio coordenados ao íon central, pois os valores do fator  $g_z$  são maiores que  $g_x$  e  $g_y$  [30, 61, 62].

O composto CTC apresenta uma pequena distorção rômbrica mostrando valores diferentes para  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  [61]. Este efeito era esperado, visto que os átomos de cloro como substituintes em  $R_4$  ou  $R_5$  diminuem a simetria da molécula.

FIGURA 3.81 - ESPECTROS DE RPE DO CTC E DO CTH EM ESTADO SÓLIDO (TEMP. AMBIENTE)

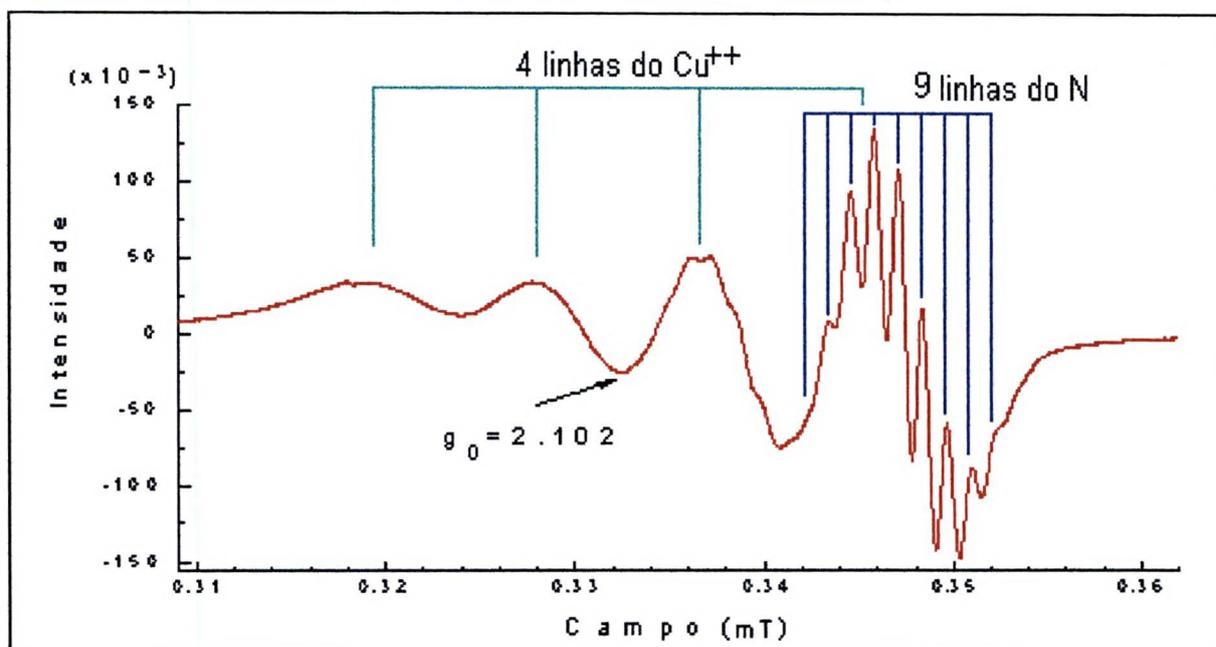


Mesmo à temperatura de 77K não foi possível observar as estruturas referentes às esperadas interações super-hiperfinas resultantes da presença dos quatro átomos de nitrogênio e o elétron desemparelhado do íon cobre II.

Em solução, e à temperatura ambiente, ambos os complexos apresentam um espectro isotrópico, com quatro linhas, característico de íons cobre II<sup>9</sup>, resultantes da interação entre um elétron desemparelhado e um núcleo com spin nuclear  $I=3/2$  [30, 47, 52, 60].

Na Figura 3.82 é mostrado o espectro do composto CTC, solubilizado em tetracloreto de carbono.

FIGURA 3.82 - ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE CTC (TEMP. AMBIENTE)



O espectro apresenta sinais típicos de cobre II ligado a 4 átomos de nitrogênio, em uma simetria octaédrica com distorção tetragonal [52] ( $g_0=2,102$  e  $A_0 = 92$  Gauss). A interação com os 4 átomos de nitrogênio pode ser observada pelas linhas finas (interação super-hiperfina) sobre a quarta linha do cobre. São observadas 9 linhas (embora nem todas estejam nítidas) referentes a interação de 4 núcleos de nitrogênio<sup>10</sup>

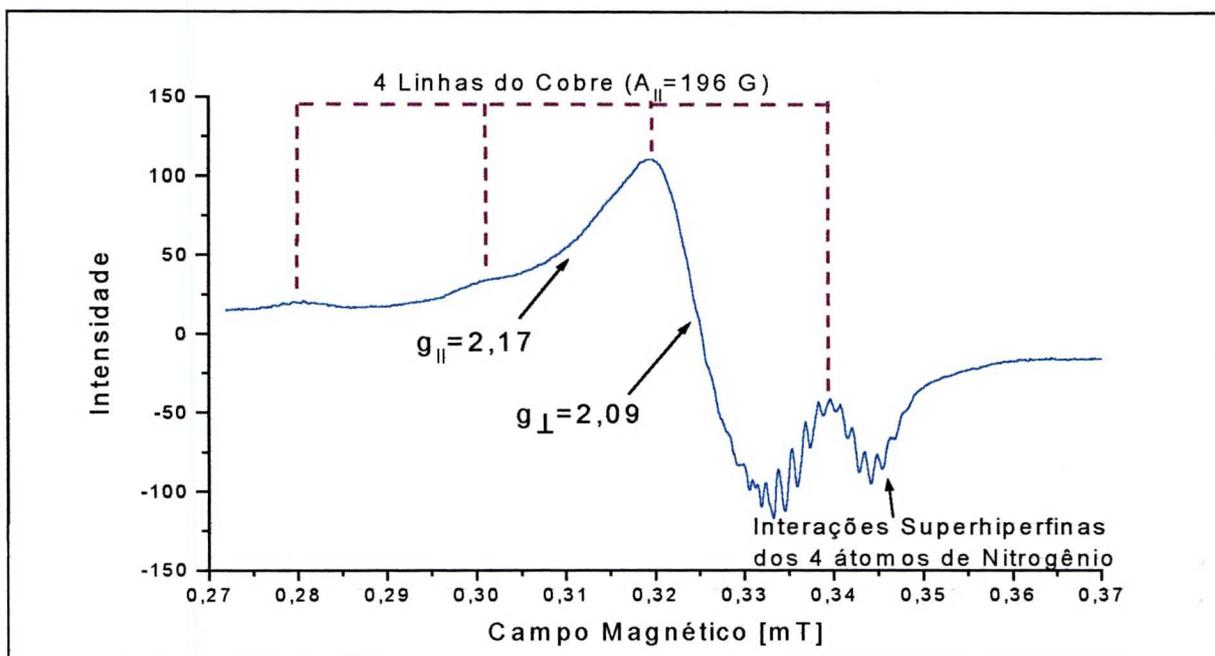
<sup>9</sup> Os dois isótopos naturais do cobre  $^{63}\text{Cu}$  e  $^{65}\text{Cu}$  têm spin nuclear  $I = -3/2$  [63].

<sup>10</sup> O isótopo natural mais abundante do nitrogênio  $^{14}\text{N}$  tem spin nuclear  $I = +1$  [63].

com spin nuclear  $I=1$  e um elétron desemparelhado (número de linhas =  $2nI+1$ , com  $n=4$  e  $I=1$ ).

Na Figura 3.83 está representado o espectro de RPE de uma solução de CTH em acetonitrila, registrada a baixa temperatura (77 K). Tal espectro sugere um complexo com simetria axial [64, 65] com as 4 linhas do espectro paralelo do íon cobre II bem resolvidas, apesar de duas delas estarem sobrepostas pelo espectro perpendicular. Na região entre 0,33 e 0,35 mT também é observada a interação superhiperfina entre elétron desemparelhado do íon cobre com os 4 átomos de nitrogênio do macrocíclico.

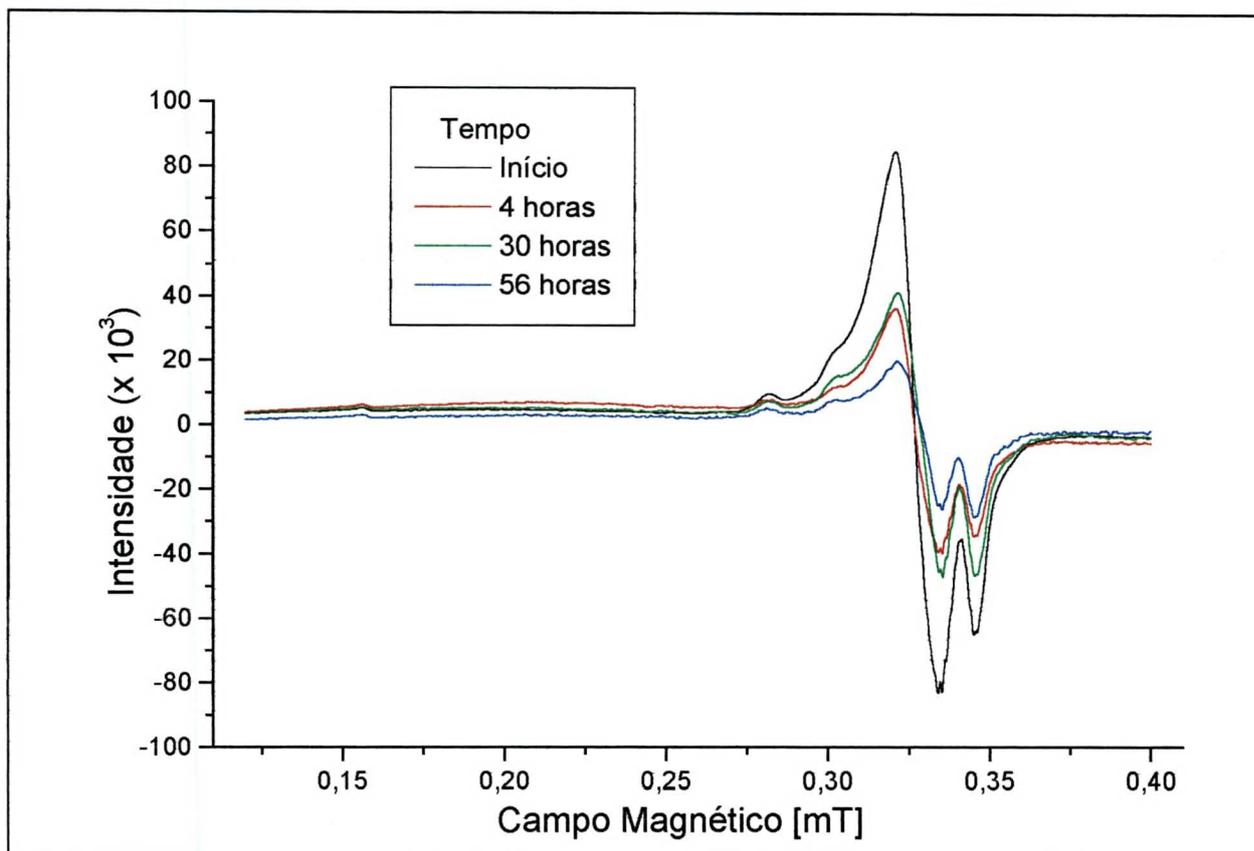
FIGURA 3.83- ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE CTH EM ACETONITRILA CONGELADA A 77K



Os compostos do tipo dibenzotetraazaanulenos são discutidos na literatura admitindo-se grande estabilidade [6]. No entanto, a princípio de maneira qualitativa, foi observado neste trabalho que soluções dos compostos apresentavam mudança de coloração com o passar do tempo, o que sugeria uma decomposição. Sendo assim, foi feito um monitoramento por RPE de uma solução de CTH em acetonitrila durante 56 horas (Figura 3.84). Nesta investigação observou-se a diminuição na intensidade do

sinal de RPE em função do tempo. Tal fato leva a crer que o composto CTH não parece ser estável em solução. A diminuição da intensidade do sinal de cobre II sem o aparecimento de nenhum outro sinal é surpreendente sugerindo o envolvimento de processos de oxiredução.

FIGURA 3.84 - ESPECTROS DE RPE DO CTH EM ACETONITRILA -77K



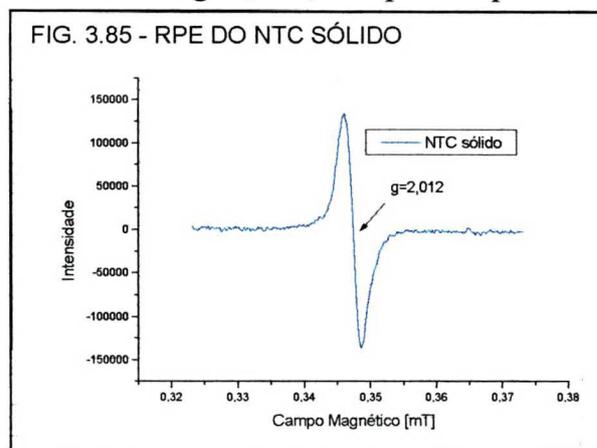
### 3.4.2 - Complexos Dibenzotetraazaanulenos de Níquel

Compostos neutros de níquel II não apresentam sinal de RPE [65], pois o níquel II apresenta uma configuração par de elétrons ( $d^8$ ), tanto em spin baixo quanto em spin alto. Sendo o ligante neutro, nenhuma carga eletrônica poderia dar origem a um sinal de RPE, visto ser um sistema diamagnético.

Sabendo-se que os isótopos mais abundantes do níquel ( $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ , e  $^{62}\text{Ni}$ ) não têm spin nuclear [63], os espectros de RPE de níquel I ou III deveriam apresentar

sinal de uma linha com o fator  $g$  isotrópico entre 2,3 e 2,0. Tais resultados foram observados por Lovecchio, Gore e Busch [32] trabalhando com compostos de níquel tetraaza semelhantes aos estudados aqui. O sinal observado nos compostos de níquel I e níquel III seria resultado da interação do elétron desemparelhado do íon com o campo magnético externo aplicado à amostra [65].

Estudos iniciais efetuados neste trabalho, para a redução e oxidação de compostos TMTAA de níquel em solução, não conduziram a qualquer espécie RPE-ativa. No entanto, surpreendentemente em uma análise de RPE do composto NTC em estado sólido, foi observado um intenso sinal com fator  $g=2,012$ , inesperado para um complexo com níquel II (Figura 3.85). Tal sinal apresentou uma largura de linha de 27 Gauss. A presença de um sinal na região de  $g=2,012$  sugere a possibilidade de uma espécie radicalar. No entanto, radicais orgânicos geralmente apresentam largura de linha inferior a 10 Gauss.



É importante ressaltar que foi investigada a possibilidade do sinal observado ser referente a impurezas na cavidade do espectrômetro ou do tubo de RPE. Não foi observado sinal referente à cavidade ou tubo, confirmando então que o mesmo estava relacionado ao composto NTC no estado sólido, visto que em solução este sinal não é observado.

Na tentativa de entender e justificar a presença do sinal observado, foram levantadas hipóteses como por exemplo, processos de envelhecimento dos compostos dibenzotetraazaanulenos na presença de  $O_2$  levando a oxidações do macrocíclico catalisada por luz, o que justificaria o aparecimento de  $\pi$ -cátion radicais ou outros estados de oxidação do níquel, ou mesmo a presença de traços de impurezas que poderiam justificar a presença do sinal de RPE observado nos compostos de níquel II

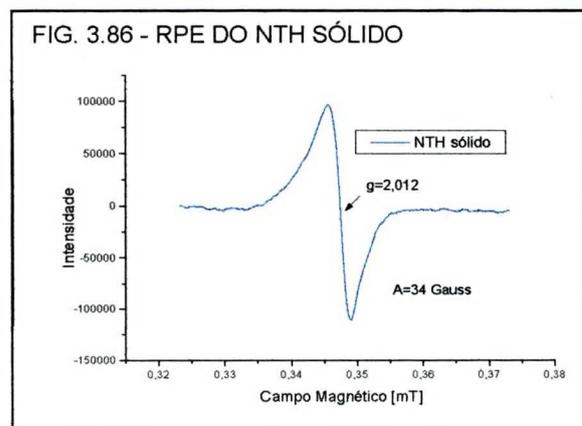
aqui estudados, (uma vez que já se passara mais de seis meses desde a sua síntese). Um sinal de RPE parecido, mas muito mais fraco, foi descrito por Natarajan [67] em experimentos de fotólise em compostos similares e foi atribuído a níquel III. Meyerstein [68] obteve sinais de RPE similares submetendo compostos parecidos à radiação gama.

Espécies de níquel RPE-ativas foram relatadas por Bocian [69] em porfirinas de níquel II oxidadas eletroquimicamente. Foi observado o aparecimento de um sinal largo com fator  $g = 2,0$  que foi atribuído a uma espécie níquel II contendo um  $\pi$ -cátion radical no ligante porfirínico. O alargamento de sinal de RPE referente a espécies  $\pi$ -catiônicas tem sido relatado na literatura quando este radical está na presença de íons de metais de transição [70]. No entanto nenhum trabalho foi encontrado para os compostos do tipo dibenzotetrazaanuleno.

Também foi realizado um estudo da variação do sinal de RPE em função da variação na potência das microondas aplicada a cada amostra. Tal estudo teve como finalidade investigar se mais de uma espécie RPE-ativa estaria contribuindo para o alargamento do sinal detectado, visto que diferentes espécies poderiam ter diferentes tempos de relaxação, o que seria evidenciado pelo desdobramento ou modificação do sinal ao se submeter o sistema a diferentes potências de microondas. Não foi verificado nenhuma mudança no perfil do sinal, sugerindo que uma única espécie dá origem ao sinal observado.

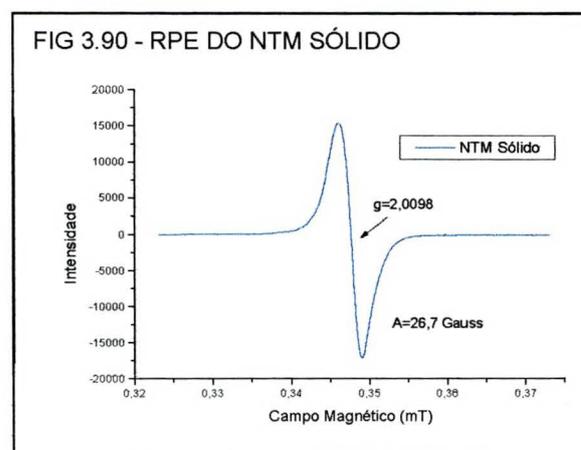
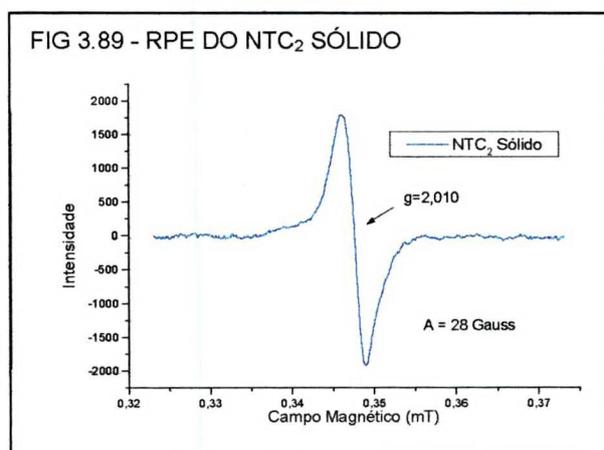
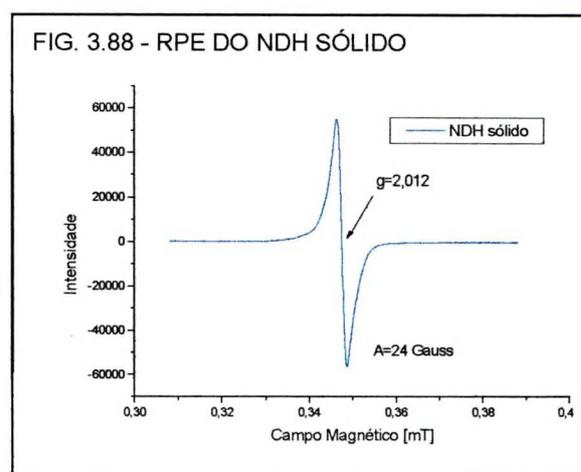
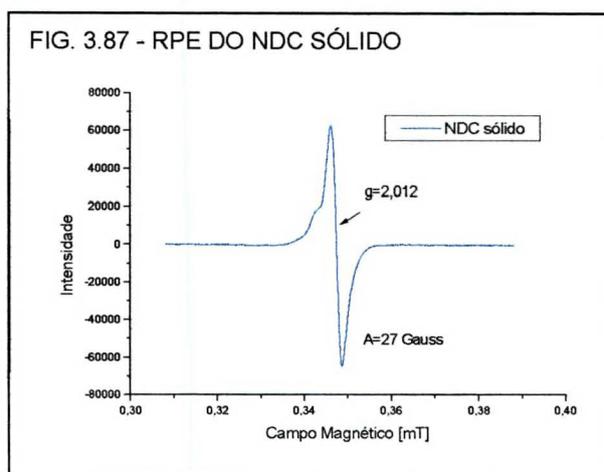
Para investigar a influência do tempo de envelhecimento dos compostos no sinal de RPE detectado, foram registrados espectros de RPE do composto NTH recém sintetizado. Observou-se apenas um fraco sinal nas mesmas

condições já relatadas, mostrado na Figura 3.86. Novos espectros de RPE foram



registrados para a mesma amostra, após esta ser deixada vários dias à temperatura ambiente e em presença de  $O_2$ . Observou-se que o sinal em torno de  $g=2,01$  aumentou de intensidade em função do tempo de envelhecimento da amostra.

Todos os compostos de níquel II aqui estudados foram analisados pela técnica de RPE, e surpreendentemente todos apresentaram o mesmo sinal (Figuras 3.87 até 3.90).

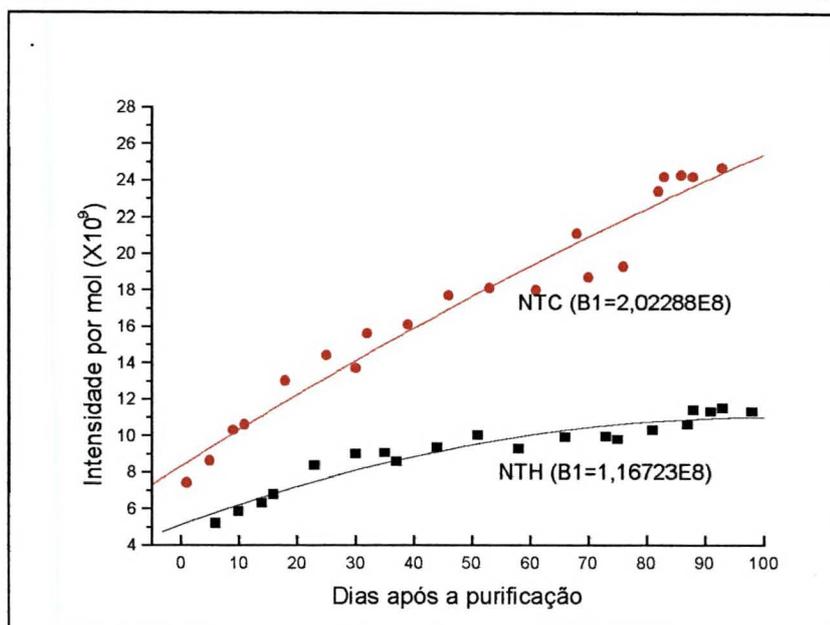


A partir da constatação de que a intensidade do sinal de RPE aumentava com o tempo, foi efetuado um acompanhamento mais sistemático desta variação. Acompanhou-se a evolução da intensidade dos sinais de RPE dos compostos NTH e NTC em função do tempo (Figura 3.91).

Através de regressão polinomial de segunda ordem pela equação:  $Y = A + B_1 * X + B_2 * X^2$ , observou-se que o parâmetro de primeira ordem ( $B_1$ ) da curva

obtida da intensidade do sinal de RPE, em função do tempo de envelhecimento do composto NTC, apresenta um valor 2 vezes maior que o do NTH, mostrando que o sinal de RPE do NTC aumenta mais rapidamente que o sinal do NTH. Essa observação sugere um envelhecimento mais rápido NTC, se comparado ao NTH, que não tem o substituinte cloro nas posições R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> de sua estrutura.

FIGURA 3.91 - ACOMPANHAMENTO DA INTENSIDADE DO SINAL DE RPE DO NTH E NTC COM O TEMPO



O acompanhamento de outras amostras dos mesmos compostos em atmosfera de nitrogênio não mostraram resultados diferentes aos observados na presença de ar, sugerindo que a presença de ar não acelera o processo de envelhecimento da amostra e o concomitante aparecimento do sinal de RPE.

Foi observado a tendência para a estabilização da intensidade do sinal de RPE após um período de 120 dias.

Estas evidências apontam para uma possível transformação dos compostos de níquel II em espécies radicalares estáveis, com características muito semelhantes aos complexos originais, uma vez que não se observam mudanças nos espectros de UV-Vis e nos voltamogramas cíclicos realizados.

Após análise destes dados, uma questão foi levantada: quanto do produto havia sido convertido nesta espécie RPE-ativa, e quanto restava do produto inicialmente sintetizado. Uma possibilidade sugerida na tentativa de determinar o percentual de transformação, foi tentar quantificar o fenômeno a partir da intensidade do sinal de RPE observado.

Existem alguns procedimentos descritos na literatura que permitem uma análise semi-quantitativa por esta técnica [51], mas existem muitos autores que contestam estes procedimentos [71], visto que é difícil encontrar padrões primários confiáveis, cujos dados possam ser validados por outras técnicas que não o RPE.

Na tentativa de determinar o percentual de conversão de espécies RPE-silenciosas, para RPE-ativas, foi feito um experimento para verificar se haveria uma resposta linear entre a massa de amostra colocada na cavidade do espectrômetro e a intensidade do sinal registrado pelo aparelho. O procedimento completo encontra-se descrito no Apêndice 3.

Baseado no exposto no Apêndice 3, que não será colocado aqui devido à quantidade de dados e considerações feitas, chegou-se à conclusão de que seria possível quantificar o número de spins em uma amostra infinitesimal, se houvesse um padrão também infinitesimal onde se soubesse o número de spins desemparelhados. De outra forma apenas pode-se estimar um valor muito grosseiramente.

Usando os dados discutidos no Apêndice 3 para uma estimativa semi-quantitativa do número de spins na amostra de NTH, na Tabela 3.24 são resumidos os dados necessários para o cálculo do número de moléculas RPE-ativas na amostra de NTH que já apresentava uma intensidade do sinal de RPE constante.

Pela equação 2.2 descrita no item 2.8, encontramos o número de spins por centímetro na amostra de NTH.

Pela equação 2.3, também descrita no item 2.8, encontramos o número de moléculas de NTH por centímetro de tubo.

TABELA 3.24 - DADOS PARA CALCULAR A DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA DE NTH POR RPE

Descrição do Termo	Termo	Quantidade	Unidade
Intensidade do sinal do NTH (média)	$I_A$	33658	
Intensidade do sinal do pitch (média)	$I_R$	2994	
Modulação de Amplitude do NTH	$A_A$	20,243	Gauss
Modulação de Amplitude pitch	$A_R$	20,243	Gauss
Ganho de recepção do NTH	$G_A$	$1,00 \times 10^{04}$	
Ganho de recepção do pitch	$G_R$	$1,00 \times 10^{05}$	
Largura de linha do NTH	$\Delta H_A$	29,098	Gauss
Largura de linha do pitch	$\Delta H_R$	16,004	Gauss
Número de spins do weak pitch	$S_R$	$1,22 \times 10^{13}$	spins.cm <sup>-1</sup>
Número de spins do NTH	$S_A$	$4,53 \times 10^{15}$	spins.cm <sup>-1</sup>
Massa da amostra	$m_A$	0,1848	g
Altura da amostra	$h_A$	5,4	cm
Número de Avogadro	$N_A$	$6,0225 \times 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>
Massa Molar do NTH	$M_A$	401,17	g.mol <sup>-1</sup>
Moléculas de NTH em 1 cm	$n_A$	$5,14 \times 10^{19}$	moléculas por cm
Relação NTH/radical		11331	moléculas por radical

Dividindo o número de moléculas pelo número de spins na amostra de NTH por centímetro, obtemos um valor em torno de 11.000. Assim pode-se observar que para cada 11.000 moléculas de NTH, apenas uma está com spin desemparelhado, ou seja, é RPE-ativa, ou ainda, que existe um radical para cada 11.000 moléculas de NTH.

Estas últimas afirmações não significam necessariamente a mesma coisa, pois uma espécie RPE-ativa pode ser tanto a molécula do NTH, quanto um outro radical qualquer, reagindo com as moléculas de NTH.

Mesmo havendo aproximações nos cálculos e imprecisões nas medidas, o resultado aqui obtido justifica o fato de que nenhuma evidência foi obtida destes produtos RPE-ativos por outras técnicas aqui utilizadas, tais como espectroscopia de UV-Vis, infravermelho ou mesmo eletroquímica.

Temos observado nos processos de desmetalização que quando os compostos de níquel são desmetalados para a obtenção do ligante livre, quanto maior o tempo após a síntese do composto, menor o rendimento da desmetalização. De fato, compostos de NTH que foram produzidos a mais de 100 dias, tiveram um rendimento na desmetalização praticamente nulo.

Como foi visto nos espectros de RPE, após cerca de 120 dias, a intensidade do sinal de RPE da amostra monitorada atinge a estabilidade, indicando que o máximo de conversão da espécie RPE-silenciosa para a espécie RPE-ativa foi atingido. Sendo assim, considerando que 1 em 11.000 espécies são RPE-ativas, temos um percentual de conversão de 0,009%. Considerando que somente as espécies NTH originais possam ser desmetaladas, é surpreendente que se houvesse apenas 0,009% de conversão de uma espécie para outra, o complexo de níquel II não pudesse ser desmetalado eficientemente.

Estes resultados sugerem que o processo de envelhecimento produz uma espécie RPE-ativa, no entanto o envelhecimento deve produzir outras espécies que não são RPE-ativas e que não são possíveis de desmetaladas pela rota utilizada neste trabalho e que devem ser espécies diferentes das de dibenzotetraazaanulenos. De fato observa-se a presença de uma borra marrom, produzida nos processos de envelhecimento, muito diferente do composto original, pois não é solúvel em solventes apolares como são os dibenzotetraazaanulenos de níquel. Tais compostos não apresentam bandas na região do UV-Vis características do complexo.

Não foi possível neste trabalho caracterizar efetivamente os produtos de degradação dos complexos dibenzotetraazaanulenos de níquel, no entanto, sua constatação é um fato que nunca foi comentado na literatura.

Uma suposição sobre o fenômeno, fundamentada no número de spins desemparelhados por molécula de composto, é que este fenômeno pode estar relacionado com um processo ocorrendo na superfície do sólido. Assim, em uma superfície constante, a menos que o sólido fosse triturado, o sinal também permanece constante.

Após estes experimentos uma questão ainda permanece: porque o sinal de RPE dos complexos de níquel só é observado no composto em estado sólido? A resposta para esta questão demanda mais pesquisa.

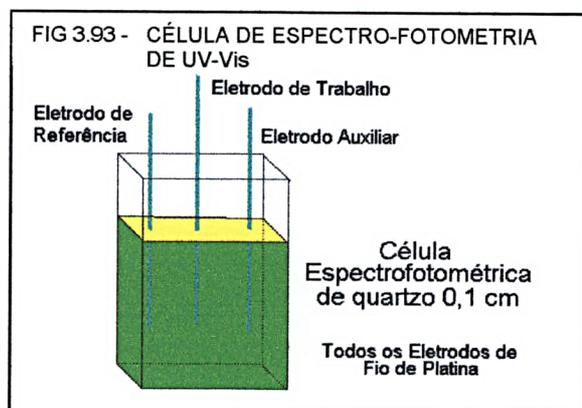
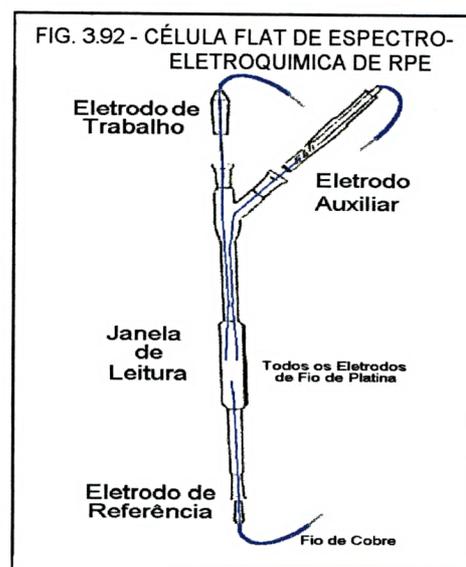
### 3.5 - ESTUDOS DE ESPECTRO-ELETROQUÍMICA A POTENCIAL CONTROLADO

Os dados obtidos por uma única técnica isoladamente, muitas vezes não permitem a compreensão imediata de um fenômeno. Assim, a associação de técnicas, e a correlação de dados aparentemente não relacionados, pode resultar em novas informações importantes para o desenvolvimento da pesquisa. Com essa orientação, buscou-se associar dados obtidos pelas técnicas de RPE, UV-Vis e eletroquímica, no estudo dos complexos dibenzotetraazaanulenos.

#### 3.5.1 Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Níquel

Vários experimentos foram realizados na tentativa de investigar a redução eletroquímica dos complexos de níquel II à níquel I em uma célula flat montada dentro da cavidade do espectrômetro de RPE (Figura 3.92). Como nenhum resultado positivo foi obtido inicialmente, optou-se por efetuar a redução fora da cavidade, em uma célula espectrofotométrica de 0,1 cm de caminho óptico (Figura 3.93), com a finalidade de acompanhar o

progresso da reação, registrando-se o espectro eletrônico das espécies formadas durante a eletrólise. O potencial de eletrólise usado foi de -1,9 Volts vs o eletrodo de "quase referência" de fio de platina<sup>11</sup>, visto que este potencial é

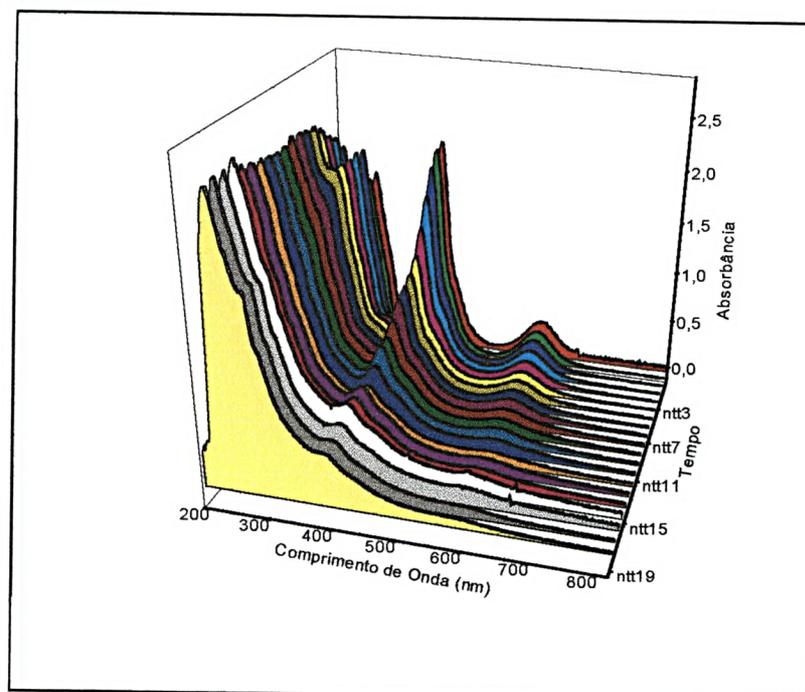


<sup>11</sup> O eletrodo de "quase-referência" de fio de platina [49], em nossos experimentos se comportou como um eletrodo normal de hidrogênio (NHE).

suficiente para a redução do níquel II para níquel I [72].

Na Figura 3.94 é apresentado o acompanhamento por espectroscopia de UV-Vis, da eletrólise a potencial controlado do NTH durante 20 minutos. Observa-se o desaparecimento gradual das bandas nas regiões características dos complexos dibenzotetraazaanulenos e a intensificação da banda em torno de 220 nm relativa às conjugações de ligações C=C [56], sugerindo uma possível destruição do macrocíclico após uma eletrólise tão demorada. Apesar da presença do níquel II, mesmo após a destruição do ligante, nenhuma banda referente à transições d-d em complexos de níquel II, que eventualmente poderia se formar em solução, foi detectada.

FIG 3.94 - ESPECTRO UV-VIS DO NTH, ELETRÓLISE EM POTENCIAL DE  $-1,9V$  POR 20 MINUTOS



Tentativas de oxidação do complexo também foram efetuadas. Foi realizada uma eletrólise no potencial de 1,2 Volts, suficiente para a oxidação do complexo [16, 20], e não houve mudança significativa da cor da solução, apenas um leve recobrimento do eletrodo com uma substância esverdeada, provavelmente um produto de polimerização do composto dibenzotetraazaanuleno de níquel já comentado anteriormente [20]. Na tentativa de analisar por RPE o material depositado sobre o

eletrodo, o mesmo foi introduzido em um tubo de quartzo e a leitura do espectro foi realizada, sem entretanto apresentar dados conclusivos.

A redução do complexo de níquel NTH foi realizada na célula flat de RPE na tentativa de se fazer uma eletrólise fora da cavidade do espectrômetro. Observou-se a mudança de coloração da solução, do verde escuro (típica do composto NTH) para um verde amarelado. Transferiu-se esta solução para um tubo de RPE e procedeu-se o registro do espectro a 77K. Após vários ajustes de parâmetros no espectrômetro de RPE, foi conseguido um sinal muito fraco (em terceira derivada) com fator  $g = 2,02$ . Uma espécie RPE-ativa com fator  $g$  semelhante foi relatada na literatura em compostos similares, e foi atribuída à presença de níquel I [32]. A baixa intensidade do sinal observado sugere que, se houve a formação do composto NTH com níquel no estado de oxidação I, esta espécie estava em pequena concentração no meio. Além disso pode-se pensar que a espécie se formou em quantidade razoável, mas não resistiu à presença do ar e ao manuseio para sua transferência ao espectrômetro.

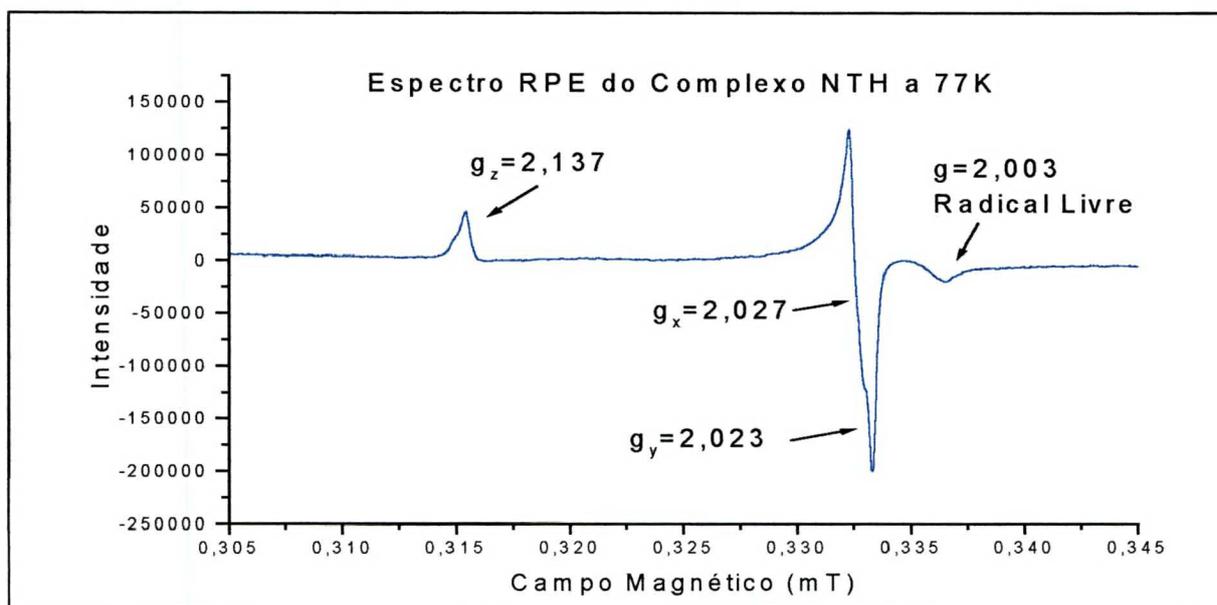
Para evitar a transferência da espécie reduzida de uma célula eletrolítica para um tubo de quartzo, e permitir que estas espécies fossem observadas à baixa temperatura, foi desenvolvido um sistema de eletrodos para eletrolisar a solução do complexo dentro de um tubo de RPE que pudesse ser imediatamente congelado, uma vez que a célula flat, pelas suas características e dimensões (Figura 3.92) não possibilita isto. A eletrólise nesta nova célula foi realizada e após imediato congelamento do sistema em nitrogênio líquido, foi registrado o espectro de RPE que está ilustrado na Figura 3.95.

O espectro obtido é característico de um íon de metal de transição  $d^9$  numa simetria rômica pois apresenta  $g_x \neq g_y \neq g_z$ . Tal resultado sugere que a redução foi centrada no metal e o produto é um complexo de níquel I e não um ânion radical [47, 66, 73]. Simulações do espectro pelo software Sinfonia<sup>®12</sup>, reproduziram o sinal obtido experimentalmente.

---

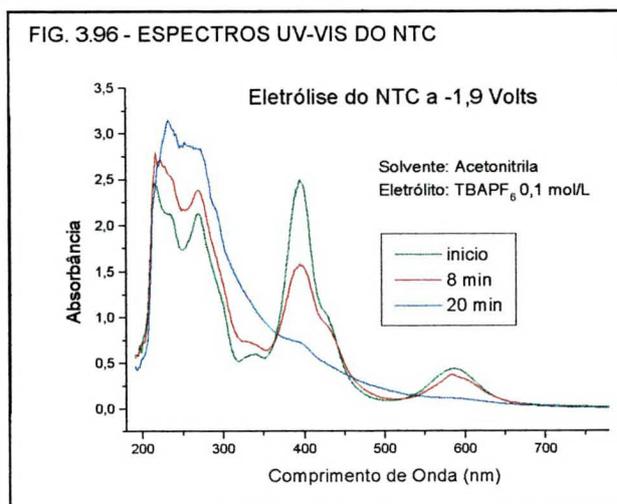
<sup>12</sup> Sinfonia é um software para a simulação de espectros de RPE, da Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

FIGURA. 3.95 - ESPECTRO DE RPE DA SOLUÇÃO DE NTH EM ACETONITRILA E 0,1 MOL/L TBAPF<sub>6</sub>, A 77K, E ELETRÓLISE A -1,9V POR DOIS MINUTOS



Reproduzindo os experimentos, observou-se que para tempos de eletrólise um pouco maiores do que dois minutos, o sinal em  $g = 2,003$  aumenta, sugerindo que após consumir o complexo de níquel II, a continuidade da eletrólise leva à redução do complexo, ou que a espécie de níquel I, sendo pouco estável, pode se oxidar novamente a níquel II reduzindo o ligante.

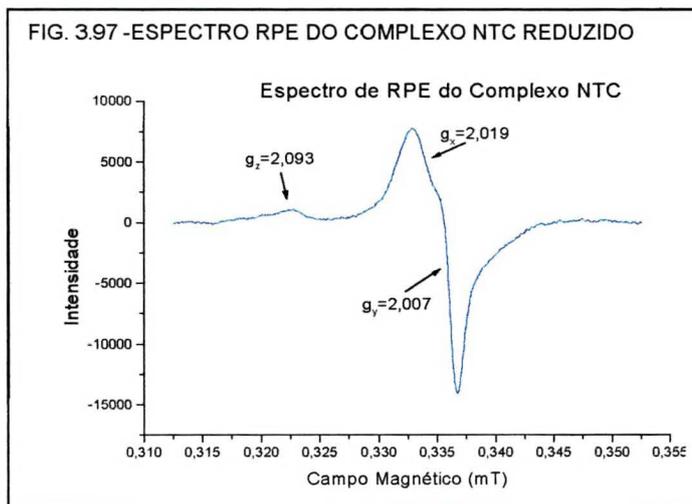
O espectro eletrônico da Figura 3.96 mostra o resultado observado para a redução eletroquímica do NTC em três tempos distintos. Observa-se que a banda na região de 400 nm, que é típica dos complexos de níquel dibenzo-tetraazaanulenos, vai decrescendo enquanto a eletrólise avança. No final restam apenas vestígios de que o complexo existia.



A banda na região de 590 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para o metal, também desaparece. Ao mesmo tempo, a banda na região de 280 nm

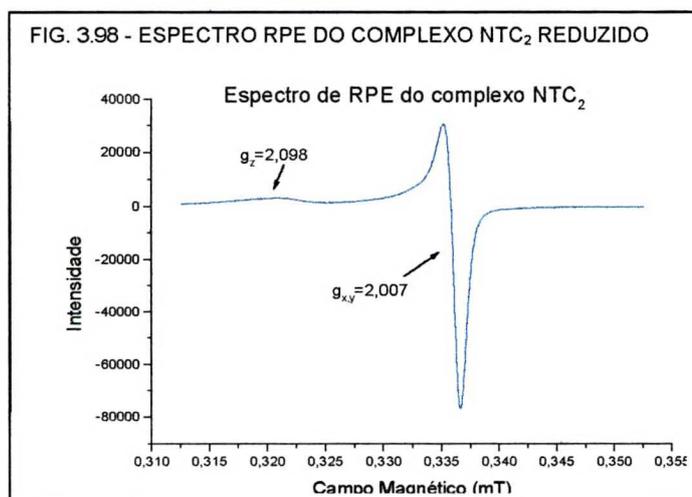
aumenta um pouco de intensidade e a solução verde escura torna-se marrom clara, semelhante à cor observada nos resíduos de purificação do composto, o que poderia indicar que durante o processo de redução pode haver decomposição e destruição do complexo.

A espectro-eletróquímica de RPE também foi realizada com o complexo NTC, e a Figura 3.97 apresenta o resultado do experimento, indicando o sucesso na obtenção da espécie níquel I, de acordo com o que foi relatado por Busch e colaboradores [32]. O



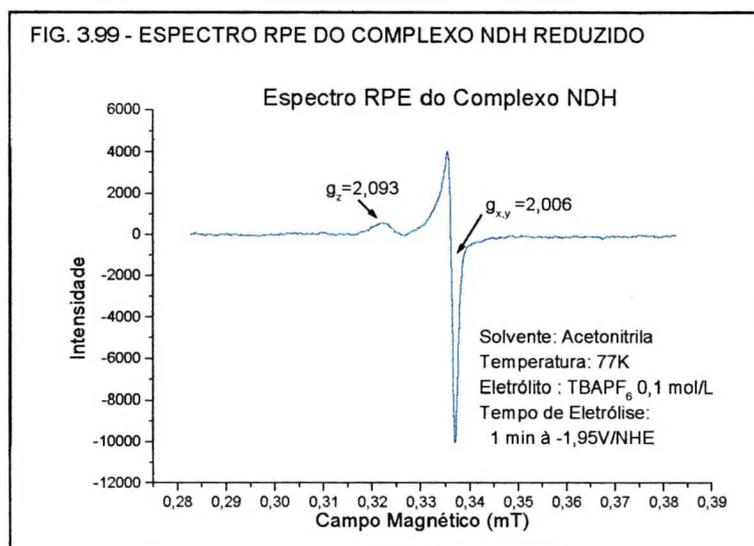
espectro sugere que o complexo NTC é mais rômboico que o NTH, visto que apresenta maior diferença entre os valores de  $g_x$  e  $g_y$ . Também pode-se observar a mudança significativa do valor de  $g_z$ , de 2,137 para 2,093, o que pode indicar uma geometria menos simétrica em torno do metal. Tal resultado é coerente com a modificação estrutural que ocorreu no NTC. A molécula de NTC possui um átomo de cloro como substituinte em R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub>, o que provocaria uma estrutura mais distorcida que o caso do NTH, onde este substituinte é o hidrogênio.

Efetua-se também a espectro-eletróquímica do complexo NTC<sub>2</sub>, que pode ser observada na Figura 3.98. Com a adição de mais um átomo de cloro na estrutura do ligante, se comparado ao composto NTC, pode-se esperar que a alteração



estrutural produza um ligante menos distorcido e portanto mais simétrico. Esta modificação estrutural está claramente refletida no espectro de RPE, com os valores de  $g_x$  e  $g_y$  iguais, indicando que há uma boa simetria em torno do íon metálico que deve ser axial, pois  $g_z > g_x = g_y$ . Aparentemente estes resultados indicam que o  $\text{NTC}_2$  é o mais simétrico dos compostos estudados.

Na Figura 3.99 é apresentado o resultado do experimento de espectro-eletróquímica do complexo NDH. O espectro apresenta grande semelhança com o  $\text{NTC}_2$  discutido acima. Tal resultado foi surpreendente, visto que, pelas alterações estruturais causadas no ligante pela introdução do substituinte iso-butila em  $R_1$  ou  $R_2$ , esperava-se que este complexo fosse mais distorcido que todos os anteriores, o que deveria resultar numa maior rombicidade da geometria em torno do íon metálico.



Na Tabela 3.25 estão resumidos os valores do fator  $g$ , relativos aos quatro complexos para os quais foi obtida a espécie níquel I.

TABELA 3.25 - FATOR  $g$  DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL REDUZIDOS ELETROQUIMICAMENTE

Código	$g_x$	$g_y$	$g_z$	Simetria
NTH	2,027	2,023	2,137	rômbica
NTC	2,019	2,007	2,093	rômbica
$\text{NTC}_2$	2,007	2,007	2,098	axial
NDH	2,006	2,006	2,093	axial

Os quatro compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel apresentados na Tabela 3.25 estabilizam a espécie níquel I, sendo que o mais fácil de ser obtido foi o composto NTH, como pode ser visto pela intensidade do sinal nas Figuras 3.95, 3.97, 3.98 e 3.99. Talvez este fato seja decorrente de ter sido encontrado para este composto o ajuste ideal do potencial de redução, visto que, na metodologia utilizada aqui, onde o

controle do potencial é feito através de um eletrodo de "quase referência" de fio de platina, pode existir alguma flutuação nos potenciais aplicados [49]. Isto no entanto não invalida os resultados apresentados.

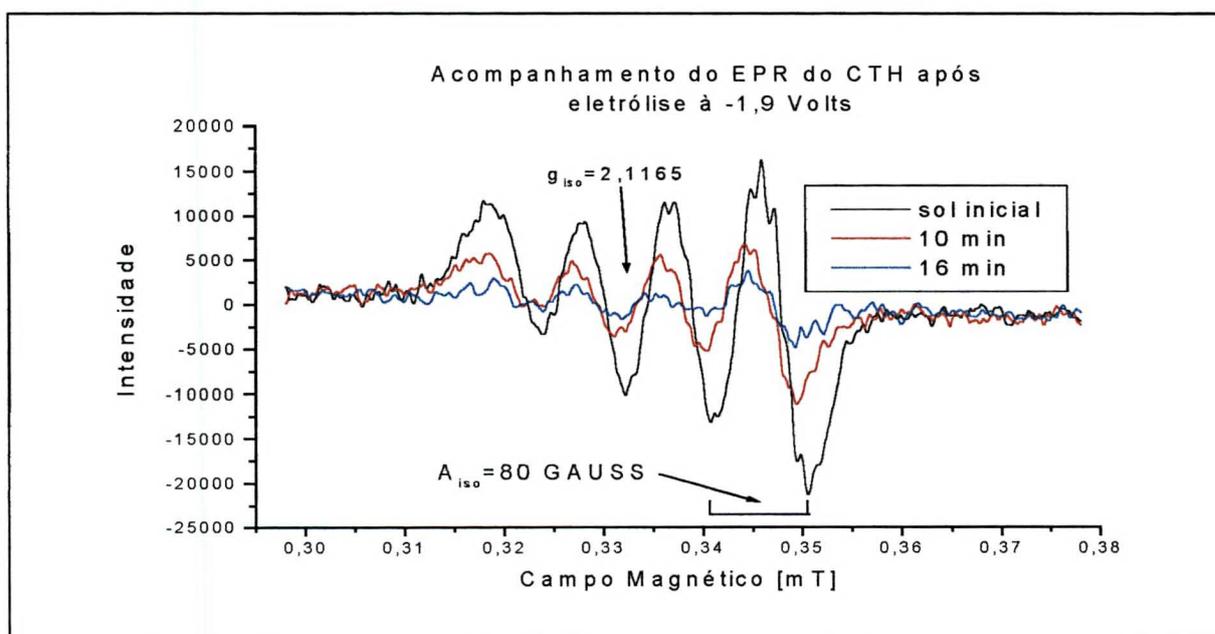
Os resultados de Bush e colaboradores [32] mostravam que os compostos que apresentavam um fator  $g_{\parallel}$  igual ou inferior a 2,005 levavam à formação de radicais sobre o ligante, não sendo caracterizado o estado de oxidação I para o metal nos complexos de níquel. Os resultados apresentados neste trabalho mostram boa concordância com esta referência.

### 3.5.2- Compostos Dibenzotetraazaanulenos de Cobre

Os complexos de cobre (II)  $d^9$  são geralmente ativos à técnica de RPE [65, 74, 75], e a redução centrada no metal pode gerar espécies  $d^{10}$ , RPE-silenciosas.

A Figura 3.100 ilustra o resultado da redução do composto CTH nas mesmas condições relatadas para o composto NTH.

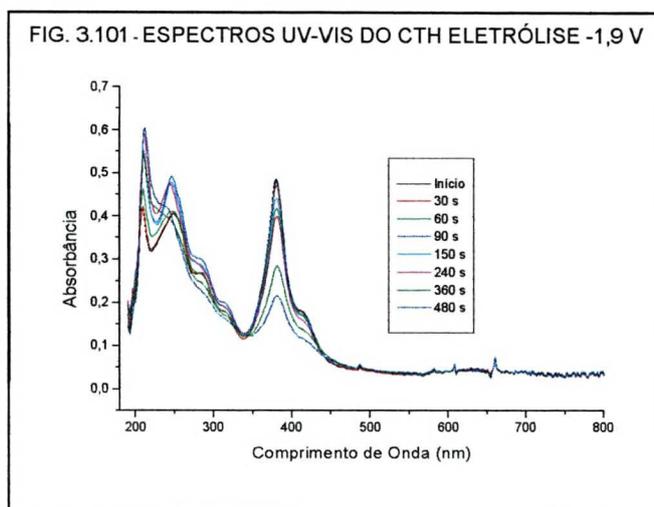
FIGURA 3.100 - ESPECTROS DE RPE DO COMPOSTO CTH, DURANTE ELETRÓLISE A -1,9 V, TA



Com o aumento do tempo de eletrólise, observa-se o desaparecimento gradual do sinal de RPE típico de cobre II em solução à temperatura ambiente (4

linhas) [60, 65]. Tal resultado pode indicar a formação de espécies RPE-silenciosas de cobre I. Durante o experimento observou-se que a solução passou da cor verde amarelada para um amarelo claro. Apesar da redução do íon cobre ser eletroquimicamente reversível, a regeneração da espécie de cobre II não foi conseguida.

A Figura 3.101 ilustra o acompanhamento por espectroscopia UV-Vis da eletrólise do composto CTH, realizada em uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm e três eletrodos de fio de platina. O potencial foi fixado em -1,9 V vs eletrodo de "quase referência" de fio de platina, suficiente para reduzir o complexo de cobre II a cobre I.



Como nos complexos de níquel II, para os complexos de cobre II, observa-se no decorrer do experimento, que as bandas características do composto, em torno de 400 nm, diminuíram de intensidade com o passar do tempo.

Diferentemente do caso dos complexos de níquel, não foi observado o desaparecimento completo das bandas típicas do composto, e que poderia sugerir a sua decomposição, encorajando a tentativa de novos estudos para observar a reversibilidade do sistema.

O interesse principal em se estudar complexos de cobre pela técnica de RPE reside principalmente no fato deste metal ser boa sonda de pesquisa sobre a estrutura de complexos para se comparar com outros complexos de metais de transição que não são naturalmente RPE-ativos. Não foi encontrado na literatura outros estudos relativos ao comportamento de RPE de compostos do tipo dibenzotetraazaanulenos de cobre em estado de oxidação I.

#### 4 - CONCLUSÃO

Na etapa de síntese e caracterização dos compostos dibenzotetraazaanulenos, foram obtidos 12 compostos (CTC, CTH, HDH, HTC, HTH, NDC, NDH, NEH, NTC, NTC<sub>2</sub>, NTH e NTM) sendo que destes, três são compostos novos, o NDH, o NDC e o HDH.

Importantes modificações foram introduzidas nos processos de obtenção dos compostos, reduzindo o tempo de síntese que levava em torno de 50 horas para, em alguns casos, até seis a sete horas. Tais resultados foram conseguidos através do monitoramento da síntese através de espectrofotometria de UV-Vis, o que provocou uma diminuição em até 85% do tempo gasto para a síntese destes compostos.

Também foi observado melhoria nos rendimentos das sínteses com a adição de acetato de sódio ao meio reacional, isto provocou um aumento em torno de 20 % no rendimento bruto de cada síntese.

Nos estudos de eletroquímica, com a utilização dos eletrodos de "quase referência" de fio de platina, foi possível a realização de experimentos em células com dimensões bastante reduzidas, tais como cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm, tubos de quartzo de 0,2 e 0,3 cm de diâmetro interno. Isto permitiu a realização de experimentos de espectro-eletroquímica de UV-Vis e de RPE, a muito baixo custo, além de resolver um problema constante nestes experimentos que é a alta resistência entre os eletrodos de trabalho e de referência, causada pela distância que inevitavelmente existe entre estes dois eletrodos, porque um eletrodo de referência convencional normalmente é volumoso.

A possibilidade de realização de eletrólise no interior de tubos de quartzo utilizados na técnica de RPE, permitiu que espécies não muito estáveis à temperatura ambiente fossem analisadas, pois foram imediatamente congeladas após sua geração e

estudadas na temperatura de 77 K. Este estudo não é possível de ser realizado nas células flat para espectro-eletróquímica, por estas células serem muito volumosas.

Os estudos de caracterização eletroquímica dos complexos tetrazaanulenos conhecidos foram realizados e os valores dos potenciais redox obtidos foram coerentes com os observados na literatura [16, 37, 58].

Foi realizado neste trabalho um estudo sistemático comparativo das propriedades eletroquímicas que os compostos analisados apresentaram em função das modificações estruturais. Apesar de a série de compostos não ser muito grande, foi possível observar que as alterações estruturais nas posições R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> dos compostos dibenzotetrazaanulenos são mais efetivas na modulação do potencial redox do que as causadas pelas modificações nas posições R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>. As modificações estruturais de R<sub>3</sub>, que são importantes por evitarem a polimerização dos compostos, têm uma influência menos efetiva sobre a modulação dos potenciais redox.

O estudo eletroquímico do efeito dos substituintes nos potenciais redox dos complexos tetrazaanulenos pode ser uma ferramenta importante para a previsão desta propriedade em novos compostos, e também permitir o planejamento de complexos com características específicas.

Com base nos dados eletroquímicos observados para os 12 compostos aqui estudados, foram calculados os potenciais redox previstos para outros 13 compostos ainda não sintetizados, importantes para futuras complementações do trabalho.

A observação dos sinais de RPE nos complexos sólidos de níquel II, ainda não relatadas na literatura, sugerem a possibilidade de formação de espécies ativas ao RPE pelo envelhecimento destes compostos.

A partir de um cálculo da densidade de spins desemparelhados na amostra chegou-se a conclusão de que apenas 0,009% da massa da amostra seria representada por espécies RPE-ativas, quando a intensidade do sinal de RPE se torna constante, após cerca de 120 dias. Este fenômeno poderia estar associado a algum processo de

oxiredução, provavelmente ocorrendo na superfície do material, mas não justifica o desaparecimento do sinal de RPE quando a espécie é solubilizada.

A constatação do envelhecimento dos compostos dibenzotetraazaanulenos, mesmo armazenados em atmosfera inerte, foi uma constatação nova e surpreendente deste trabalho, visto que, na literatura [6] encontram-se afirmações de que estes macrocíclicos de níquel são estáveis. Tais resultados também esclareceram alguns fatos observados em nosso grupo de pesquisa, relativos à desmetalação destes complexos. Quando complexos de níquel recém sintetizados foram usados para os procedimentos de desmetalação, os rendimentos encontrados sempre foram altos, ao passo que quando foi usado complexos com alguns meses de síntese, os rendimentos nas desmetalações foram insignificantes, apesar da aparência dos compostos recém sintetizados e velhos serem as mesmas e dos seus espectros eletrônicos serem semelhantes.

Durante os procedimentos para determinação da densidade de spins desemparelhados através da técnica de RPE, demonstramos que os resultados obtidos por esta técnica não podem ser considerados quantitativos, visto que para amostras infinitesimais o equipamento apresenta sinais com intensidade diferente, em função da localização da amostra no interior da cavidade de análise. Para fins qualitativos, as amostras analisadas devem ter massa suficiente para completar a altura interna da cavidade de análise, ou terem suas medidas realizadas a uma altura absolutamente igual a do padrão de comparação.

Os experimentos de espectro-eletoquímica para a obtenção dos complexos dibenzotetraazaanulenos de níquel I, através da eletrólise a potencial controlado, mostraram que esta espécie é gerada no meio reacional, preferencialmente à formação de radical no ligante macrocíclico. Isto mostra que o processo de redução é centrado no metal, de acordo com a literatura [19, 57].

Os experimentos de espectro-eletróquímica dos complexos metalados com cobre II, mostraram resultados um pouco diferentes dos obtidos para os complexos de níquel II, abrindo a possibilidade de outras pesquisas, para verificar a reversibilidade da redução eletróquímica sofrida. Este fator é importante na pesquisa de materiais para serem usados como catalisadores, visto que em catálise, o catalisador deve ser regenerado ao fim da reação. Nos complexos de níquel estudados esta característica não foi observada.

Como o comportamento químico dos complexos de metais de transição depende em grande parte das suas propriedades redox, o que já foi observado para diversos tipos de complexos naturais ou sintéticos, seu estudo sistemático foi uma das formas de compreendê-lo.

Os dados obtidos por uma única técnica isoladamente, muitas vezes não permitem a compreensão imediata de um fenômeno, assim, a associação de técnicas, como por exemplo as de espectro-eletróquímica, e a correlação de dados aparentemente não relacionados, como o efeito das alterações estruturais em diferentes posições da molécula, resultaram em novas informações no desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. BALEY, C. L.; BEREMAN, R. D.; RILLEMA, D. P., Surface-Modified Electrodes: Oxidative Electropolymerization and Deposition of Ni[Me<sub>4</sub>(RBzo)<sub>2</sub>[14]tetraeneN<sub>4</sub>] Complexes, *Inorg. Chem.*, v. 25, p. 933-938, 1986.
2. KADISH, K.; SCHAEFER, D.; BOTTOMLEY, L., Electrochemical Studies of Macrocylic Complexes as Synthetic Porphyrin Analogs, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 42, p. 469-474, 1994.
3. MOUNTFORD, P., Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry, *Chem. Soc. Reviews*, v. 27, p. 105-115, 1998.
4. HOCHESANG, P. J.; BEREMAN, R. D., Electrochemical and Spectral Properties of the Ni(II) and Cu(II) Complexes of 5,7,12,14-tetraphenyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulene, *Inorg. Chimica Acta*, v. 156, p. 213-219, 1989.
5. WOODRUFF, W.H.; PASTOR, R.W.; DABROWIAK, J.C., Resonance Raman Studies of Macrocylic Complexes. Structural and Electronic Effects in Synthetic Metal(II) Porphyrin Analogues, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 98, p. 7999-8006, 1976.
6. GOEDKEN, V. L.; WEIS, M. C., [7,16-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[b,i]-[1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato(2-)]-Nickel(II) (5,7,12,14-Me<sub>4</sub>-2,3:9,10-Bzo<sub>2</sub>[14]-Hexaenato(2-)-N<sub>4</sub>)]Ni(II) and the neutral macrocylic ligand, *Inorganic Synthesis*, p. 115-119, 1980.
7. CHIPPERFIELD, J. R.; WOODWARD, S., Releable and Economical Preparation of Macrocylic Complexes, *J. Chem. Educ.*, v. 71, p. 75-77, 1994.
8. NEVES, D. R.; DABROWIAK, J. C., Manganese and Zinc Complexes Incorporating an Unsaturated Cyclic Schiff Base Ligand, *Inorg. Chem.*, v. 15, p. 129-134, 1976.
9. HAYES, J. W.; TAYLOR, C. J.; HOTZ, R. P., Novel Preparation of a Tetraaza Macrocycle, *J. Chem. Educ.*, v. 73, n. 10, p. 991-992, 1996.
10. GOEDKEN, V. L.; WEIS, M. C.; GORDON, G., Crystal and Molecular Structure of the Macrocylic Nickel(II) Complex Ni(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>) dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulene nickel(II), *Inorg. Chem.*, v. 16, p. 305-309, 1977.
11. EILMES, J., Synthesis and Characterization of Manganese(III) Complexes of Peripherally substituted Dibenzotetraaza[14]annulenes, *Polyhedron*, v. 11, p. 581-584, 1992.
12. SCHUMANN, H., Spectroscopy, Molecular Structure, Electrochemistry, and Reactivity of Vanadium(IV,V) Imino Complexes of 5,7,12,14-Tetrametyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza cyclotetradecine, *Inorg. Chem.*, v. 35, p. 1808-1813, 1996.
13. SISTER, E.; GOTTFRIED, V.; KAPON, M.; KAFTORY, M.; DORI, Z.; GRAY, H., Strutural Characterization of the product of Oxidation of a Macrocylic Cobalt(II) Complex in Pyridine Solution, *Inorg. Chem.*, v. 27, p. 600-604, 1979.

14. LUO, L.; STEVENS, E. D.; NOLAN, S. P., Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior of a Ruthenium(II) Tetraazaannulene Complex, **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 252-254, 1996.
15. WARREN, L.; GOEDKEN, V. L., Syntheses and Reactivity of Cofacial, Dimeric Metal-Metal Bonded Ruthenium(II) Mixed Valence Ruthenium(II/III), and Ruthenium(III) Complexes of  $[C_{22}N_{22}N_4]^{2-}$ , a dibenzo-tetra-aza[14]annulene Ligand, **J. C. S. Chem. Comm.**, p. 909-910, 1978.
16. LUKES, P. J.; MCGREGOR, A. C.; CLIFFORD, T., Electrochemistry of Planar Cobalt(II) and Nickel(II) Tetraaza[14]annulene Complexes, **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 4697-4699, 1992.
17. COTTON, F. A.; CZUCHAJOWSKA, J., Recent Developments in the Chemistry of Mono- and Dinuclear Complexes of the Macrocyclic Dianion, 5,7,12,14-tetramethyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine, **Polyhedron**, v. 9, p. 2553-3566, 1990.
18. BALEY, C. L.; BEREMAN, R. D.; RILLEMA, D. P., Redox and Spectral Properties of Nickel(II) Macrocycles Containing Dianionic, Tetraazaannulene Ligands, **Inorg. Chem.**, v. 23, p. 3956-3960, 1984.
19. BALEY, C. L.; BEREMAN, R. D.; RILLEMA, D. P., Redox and Spectral Properties of Cobalt(II) and Copper(II) Tetraazaannulene Complexes:  $\{H_2[Me_4(RBzo)_2[14]tetraene N_4]\}$  (R=H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Evidence for Superoxide Ligation and Reduction, **Inorg. Chem.**, v. 25, p.3149-3153, 1986.
20. McELROY, F. C.; DABROWIAK, J.C., Electrochemical Generation of a Dimeric Macrocyclic Complex, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 7112-7113, 1976.
21. LIPSCOMB, J. D., Electron Paramagnetic Resonance Detectable States of Cytochrome P-450<sub>cam</sub>, **Biochemistry**, v. 19, p. 3590-3599, 1980.
22. GHOSH, A.; WONDIMAGEGN, T.; GONZALEZ, E.; HALVERSEN, I., Valence tautomerism and macrocycle ruffling in nickel (III) porphyrins, **J. Inorg. Biochemistry**, v. 78, p. 79-82, 2000.
23. GEIGER, T; ANSON, F. C., Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Dioxygen by a Macrocyclic Cobalt(III) Complex, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 7489-7496, 1981.
24. DERONZIER, A.; MARQUES, M. J.; **Elettrochimica Acta**, v. 39, n. 10, p. 1377, 1994.
25. BELEY, M; COLLIN, J. P.; RUPPERT, R.; SAUVAGE, J. P., a) Nickel(II)-Cyclam: an Extremely Selective Electrocatalyst for Reduction of CO<sub>2</sub> in water, **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** p. 1315-1316, 1984; b) Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by Nickel cyclan<sup>2+</sup> in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, p. 7461-7467, 1986.
26. FISHER, B. EISENBERG, R., Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 7361-7363, 1980.
27. NIEDERHOFFER, E. C., TIMMONS, J. H.; MARTELL, A. E., **Chem. Ver.**, v. 84, p. 137, 1984.

28. GOEDKEN, V.; PENG, S.; MOLIN, J.; PARK, Y., Carbon Monoxide Complexes of Iron(II): Synthesis and Structural Studies of Five and Six Coordinate Complexes of the Macrocyclic Ligand  $C_{22}H_{22}N_4^{2-}$ , **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 8391-8399, 1976.
29. HONEYBOURNE, C. L., **J. Phys. Chem. Solids**, v. 48, p. 109, 1987.
30. SAKATA, K. e VENO, A., Syntesis and Spectroscopic properties of a Strapped Nickel(II) Complex with tetraaza[14]annulene containing an interactive pyridine group, **Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.**, v. 21, p. 729-739, 1991.
31. NAFIE, L.; PASTOR, R.; DABROWIAK, J.; WOODRUFF, W., Resonance Raman Studies of Macrocyclic Complex 2, Antiresonance and Selective Intensity Enhancement in Synthetic Metal(II) Porphyrin Analogues, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 8007-8013, 1976.
32. LOVECCHIO, F. V.; GORE, E. S.; BUSCH, D. H.; The Oxidation and Reduction Behavior of Macrocyclic Complexes of Nickel. Electrochemical and Electron Spin Resonance Studies, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 3109-3118, 1974.
33. MILLAR, M.; HOLM, R. H., Ligand-Based Redox Reactions. Analysis of the Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of the  $[Ni(Me_4[14]hexaenatoN_4)]^+$  Cation radical, the Central Member of a Three-Membered Electron Transfer Series Containing a Tetraaza[14]annulene Ligand System, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, p. 6052-6058, 1975.
34. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H. **Inorganic Chemistry**, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 1995. p. 240-241.
35. JÄGER, E. G., Neue Konjugiert-ungesättigte Neutralkomplexe mit vierzehngliedrigen, makrozyklischen Liganden, **Z. Anorganische Allg. Chem.**, v. 364, p. 177-191, 1969.
36. HOTZ, R. P., PURRINGTON, S. T., SINGH, P., BEREMAN, R. D., SINN, E., 1,2-Diaminobenzene Adducts of Nickel(II) 1,3-Diketonates: Their Role in Dibenzotetraaza[14]annulene Macrocyclic Formation, **Inorg. Chimica Acta**, v. 130, p. 195-201, 1987.
37. PURRINGTON, S.; KNIGHT, B.; BEREMAN R., Fluorine-substituted tetraazaannulene complexes: synthesis and characterizations, **Inorg. Chimica Acta**, v. 223, p. 187-191, 1994.
38. TRUEX, T. J.; HOLM, R. H., Synthesis and Properties of Tetraaza[14]tetraene and tetraaza[14]hexaene Macrocyclic Complexes, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 94, p. 4529-4538, 1972.
39. TRUEX, T.J.; HOLM, R.H., Nontemplate Synthesis of na Unsaturated Tetraaza[14] macrocycle and Its Metal(II) Complexes, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, p. 285-286, 1971.
40. ANGELIS, S; SOLARI, E.; GALLO, E.; FLORIANI, C.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C., **Inorg. Chem**, v. 31, p. 2520-, 1992.
41. WANG, Z.; SAKATA, K.; HASHIMOTO, M., Synthesis, characterization and crystal structure of a 6,8,15,17-tetramethyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]-annulene yttrium(III) complex, **Polyhedron**, v. 17, p. 4451-4456, 1998.
42. FERRARA, G. P.; DABROWIAK, J.C, Dinuclear Macrocyclic Complexes. Chemical Oxidation of a Nickel Tetraazaannulene; **Inorg. Nucl. Chem. Letters**, v. 14, p. 223-227, 1978.

43. SAKATA, K.; HASHIMOTO, M.; HAMADA, T., Synthesis and Characterization for Five 7,16-Dibenzylated Tetraaza[14]annulene Nickel complexes, **Polyhedron**, v. 15, p. 967-972, 1996.
44. GESKE, D. H.; MAKI, A. H, Electrochemical Generation of Free Radicals and Their Study by Electron Spin Resonance Spectroscopy; The Nitrobenzene Anion Radical; **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, p. 2671-2676, 1960.
45. ALLENDOERFER, R. D.; MARTINCHEK, G. A.; BRUCKENSTEIN, S.; Simultaneous Electrochemical-Electron Spin Resonance Measurements with a Coaxial Microwave Cavity, **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 890-894, 1975.
46. POLL, N., Three-Electrode, Two-Compartment Quartz Cell for Recording EPR Spectra During in situ Electrolysis, **J. Chem. Educ.**, v. 67, p. 970, 1990.
47. DABROWIAK, J.; FISCHER, D.; McELROY, F. C.; MACERO, D., Electrochemical Investigations of Some Azo Macrocyclic Ligands and Their Nickel(II) Complexes, **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 2304-2307, 1979.
48. PERRIN, D. D; ARMAREGO, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemical**, 3<sup>a</sup> ed. Oxford: Ed. Pergamon Press Ltd., 1988.
49. SAWYER, D. T.; ROBERTS, J. L., **Experimental Electrochemistry for Chemists**, New York USA: John Wiley & Sons, 1974. p. 50.
50. WEBER, R. T; HEISS, A. A., **ESP300E EPR Spectrometer User's Manual**, Massachusetts - USA: Bruker Analytische Messtechnik, nov. 1992.
51. MARTIN NETO, L.; NASCIMENTO, O. R.; TALAMONI, J.; POPPI, N. R., **Soil Sci.**, v. 51, p.369, 2001.
52. SAKATA, K.; SAITOH, Y.; KAWAKAMI, K.; NAKAMURA, N.; HORI, T.; NAKANO, Y; HASHIMOTO, M., Preparation and Characterization of Four Strapped Tetraaza[14]annulene Copper(II) Complexes, **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, v. 26, p. 1267-1278, 1996.
53. EILMES, J., Benzoylation of macrocyclic Jager Type Ni(II) complexes and an efficient demetalation of gamma,gama dibenzoylated products, **Polyhedron**, v. 4, p. 943-946, 1985.
54. EILMES, J., New  $\gamma,\gamma'$ -Disubstituted Derivatives of Macrocyclic Jäger-type Ni(II) complexes, **Polyhedron**, v. 6, p. 423-425, 1987.
55. PASS, G.; SUTCLIFFE, H., **Practical Inorganic Chemistry**, 2<sup>o</sup> ed., Londres - Inglaterra: Chapman and Hall, 1974. p.52-53.
56. LEVER, A. B. P.; **Inorganic. Electronic Spectroscopy**, 2<sup>o</sup>ed., Amsterdam: Elsevier, 1984.
57. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C., tradução ALENCASTRO, R. B.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5<sup>o</sup>ed, Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Koogan, 1994.
58. FRIEDERMANN, G. R.; CAIUT, J. M.; NAKAGAKI, S.; DA MOTTA, J. D., artigo em preparação.

59. FRIEDERMANN, G.R.; NAKAGAKI, S.; MOTTA NETO, J. D.; Semiempirical calculations on the redox potentials and electronic absorption spectrum of tetraazaannulenes, **J. Mol. Structure THEOCHEM.**, v. 539, n. 1-3, p. 127-133, 2001.
60. RENNER, M. W.; FURENLID, L. R.; BARKIGIA, K. M.; FORMAN, A.; SHIM, H-K.; SIMPSON, D. J.; SMITH, K.M.; FAJER, J., Models of Factor 430. Structural and Spectroscopic Studies of Ni(II) and Ni(I) Hydroporphyrins, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 6891-6898, 1991.
61. PRUSHAN, M. J.; ADDISON, A. W.; BUTCHER, R. J., Pentadentate thyoether-oxime macrocyclic and quasi-macrocyclic complexes of copper(II) and nickel(ii), **Inorg. Chimica Acta**, v. 300-302, p. 992-1003, 2000.
62. MANGRICH, A. S. **Cadernos de RPE v. 1**, Curitiba, UFPR, 2001.
63. LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, 73<sup>rd</sup>, Boca Raton - USA, CRC Press Inc., 1992.
64. DALGAARD, P.; HAZELL, A.; MCKENZIE, C. J.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S., Dicopper(II) complexes of a phenolate-hinged ditopic ligand with solvent-derived ancillary ligands bound at the potentially dimetallic exogenous site, **Polyhedron**, v. 19, p. 1909-1915, 2000.
65. KLEMENT, R.; STOCK, F.; ELIAS, H.; PAULUS, H.; PELIKAN, P; VALKO, M; MAZUR, M., Copper(II) complexes with derivatives of salem and tetrahydrosalem: a spectroscopic, electrochemical and structural study, **Polyhedron**, v. 18, p. 3616-3628, 1999.
66. MCGARVEY, B. R, Electron Spin Resonance of Transition-Metal Complexes, **Transition Metal Chemistry.**, v. 3, p. 89-201, 1967.
67. DHANASEKARAN, T; PAUL, P; NATARAJAN, P., Photooxidation of some nickel(II) macrocyclic complexes in non-aqueous solvents, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Soc.**, v. 131, p. 75-83, 2000.
68. ALI, M., ZILBERMANN, I., COHEN, H., SHANES, A., MEYERSTEIN, D., Properties of the Nickel(III) Complex with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraacetate in Aqueous Solution, **Inorg Chem**, v. 35, p. 5127-5131, 1996.
69. SETH, J.; PALANIAPPAN, V.; BOCIAN, D. F., Oxidation of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin Revisited. Characterization of Stable Nickel(III) Complexes at Room Temperature, **Inorg. Chem.** v. 341, n. 8, p. 2201-2206, 1995.
70. NAKAGAKI, S.; IAMAMOTO, Y.; NASCIMENTO, O. R.; BAFFA, O.; ASSIS, M., Study by EPR and Electronic Spectroscopy of Intermediates Ironporphyrin and Iodosylbenzene Reactions, **J. Inorg. Biochem.**, v. 52, p. 191, 1993.
71. YORDANOV, N. D.; RANGUELOVA, K., Quantitative electron paramagnetic resonance and spectrophotometric determination of the free radical 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 373-378, 2000.
72. ARAI, T.; KASHITANI, K.; KONDO, H.; SAKAKI, S., Factor F430-Like Catalysis of Ni (tmtaa) (tmtaa=Dianion of 6,8,15,15-Tetramethyl-5,14-dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine) for Reductive Dehalogenation of alkyl Halides, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 67, p. 705-709, 1994.

73. McAULY, A.; SUBRAMANIAN, S., Synthesis, Structure and Reactivity of the Nickel(II) complex of 7-aza-1,4-dithiacyclononane, **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 2830-2837, 1990.
74. CHAVAN, S; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P., Structure and Catalytic Properties of Dimeric Copper(II) Acetato Complexes Encapsulated in Zeolite-Y, **J. Catalysis**, v. 192, p. 286-295, 2000.
75. KONISHI, S., HOSHINO, M. IMAMURA, M., Electron Spin Resonance and Optical Studies on Homo and Hetero Dimers of Copper(II) and Silver(II) Porphyrins, **J. Phys. Chem.** v. 86, p. 4888-4892, 1982.

**APÊNDICE 1 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DOS  
COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULENOS**

### A1.1 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO HTH

Na determinação da absorvidade molar do ligante HTH, foram separadas 4 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.1. Nas soluções 1 e 2 foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), e nas soluções 3 e 4, foi usado como solvente o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). As soluções em clorofórmio foram feitas para comparar os valores obtidos com os dados da literatura, os quais não são disponíveis em tetracloreto de carbono.

TABELA A1.1 - SOLUÇÕES DO COMPOSTO HTH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de moles na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol1	0.0046	$1.3 \times 10^{-5}$	24.915	$5.4 \times 10^{-4}$
sol2	0.0028	$8.1 \times 10^{-6}$	25.062	$3.2 \times 10^{-4}$
sol3	0.0068	$2.0 \times 10^{-5}$	25.077	$7.9 \times 10^{-4}$
sol4	0.0051	$1.5 \times 10^{-5}$	24.915	$5.9 \times 10^{-4}$

HTH =  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$  = 344.50 g/mol

Para se obter mais pontos, com concentrações diferentes, de cada solução foram retiradas alíquotas quantitativas de 5mL e 10mL, para serem diluídas em volumes de 25 mL. Suas concentrações foram calculadas (Tabela A1.2), e o registro de seu espectro eletrônico UV-Vis foi efetuado, usando-se uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm.

TABELA A1.2 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DO COMPOSTO HTH

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.0	$5.4 \times 10^{-4}$
sol1.1	$2.1 \times 10^{-4}$
sol1.2	$1.1 \times 10^{-4}$
sol2.0	$3.2 \times 10^{-4}$
sol2.1	$6.4 \times 10^{-5}$
sol2.2	$1.3 \times 10^{-4}$
sol3.0	$7.9 \times 10^{-4}$
sol3.1	$1.6 \times 10^{-4}$
sol3.2	$3.1 \times 10^{-4}$
sol4.0	$5.9 \times 10^{-4}$
sol4.1	$1.2 \times 10^{-4}$
sol4.2	$2.4 \times 10^{-4}$

A absorvidade molar foi calculada, a partir da lei de Beer-Lambert considerando a relação  $\epsilon = A/cb$ , conforme descrito no item 2.6.2, com auxílio de um programa de planilha eletrônica, que converteu os dados de absorbância para

absortividade molar. A absortividade molar média foi calculada pela média aritmética simples das absortividades molares de cada solução.

A Tabela A1.3 apresenta os valores de absorbância e a absortividade molar média das soluções 1 e 2 feitas em tetracloreto de carbono. A Tabela A1.4 apresenta os dados das soluções 3 e 4 feitas em clorofórmio.

TABELA A1.3 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO HTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM CCl<sub>4</sub>

Banda nm	sol1.0	sol1.1	sol1.2	sol2.0	sol2.1	sol2.2	Absortividade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
254	0.436080	0.086897	0.173042	0.267105	0.053540	0.106029	8.200
264	0.394226	0.078557	0.156434	0.245452	0.049199	0.097434	7.500
348	0.860229	0.171417	0.341350	0.534606	0.107159	0.212215	16.300

TABELA A1.4 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO HTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM CHCl<sub>3</sub>

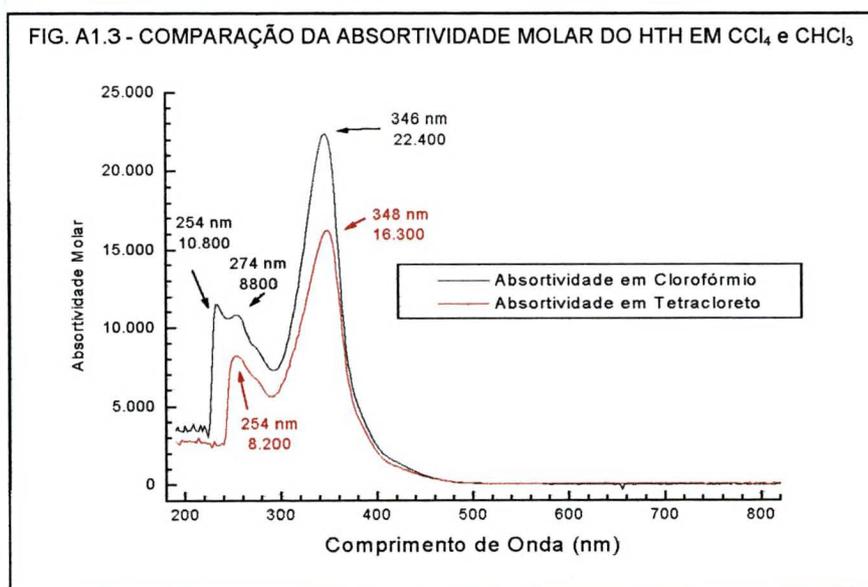
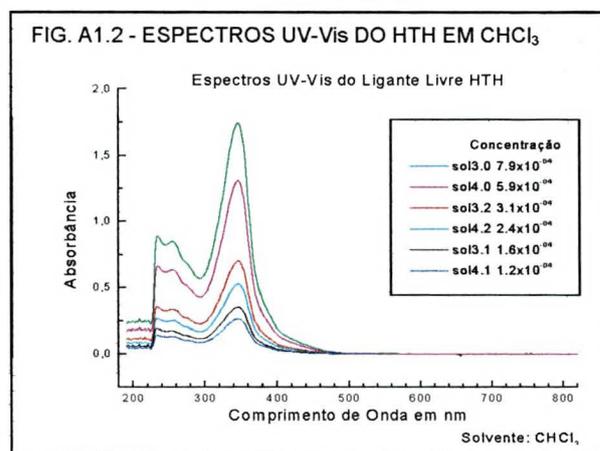
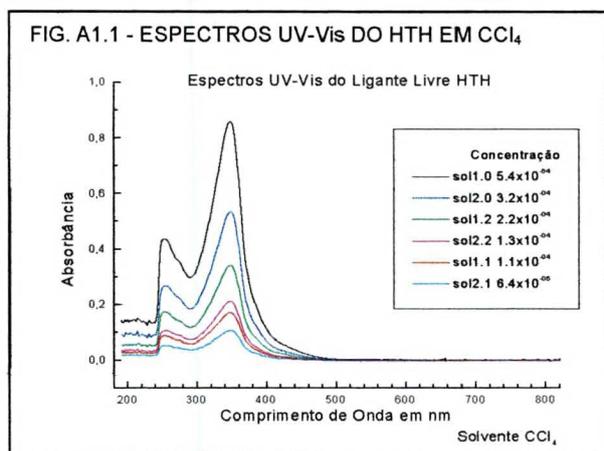
Banda nm	sol3.1	sol3.2	sol3.0	sol4.1	sol4.2	sol4.0	Absortividade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
254	0.17357	0.33554	0.84850	0.13029	0.25196	0.63637	10.800
274	0.13977	0.27106	0.68495	0.10492	0.20354	0.51371	8.800
346	0.35455	0.70456	1.74745	0.26614	0.52906	1.31059	22.400

Os valores relatados por Goedken [6] para o composto em clorofórmio diferem bastante dos encontrados neste trabalho. Os valores relatados são: 255 nm  $\epsilon_{\max}=18.400 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ , 269 nm  $\epsilon_{\max}= 15.100 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ , 340 nm  $\epsilon_{\max}= 39.700 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ . Os valores encontrados são em média, 70% do valor apresentado na referência.

Outras referências como Bereman [18], citam valores diferentes para a absortividade deste composto, mas o solvente usado é a acetonitrila, e por isso não podemos utilizar estes dados para comparação direta. Seus valores são: 255 nm  $\epsilon_{\max} = 10.900 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ , 275 nm  $\epsilon_{\max} = 10.400 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ , e em 346 nm  $\epsilon_{\max} = 29.100 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ . Dabrowiak [5] também faz menção a absortividade molar do HTH em acetonitrila e seus números divergem dos apresentados por Bereman, 341 nm  $\epsilon_{\max}= 63.000 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ .

As Figuras A1.1 e A1.2 mostram os espectros UV-Vis das soluções preparadas "plotados" por absorbância. Na Figura A1.3 é mostrado o espectro UV-Vis da absortividade molar média nos dois solventes usados. A diferença entre os valores

apresentados é justificada pois a interação composto/solvente não é a mesma, variando para cada caso, tendo inclusive ligeiros deslocamentos de algumas bandas de absorção, para comprimentos de onda maiores, efeito batocrômico (deslocamento para o vermelho), e menores, efeito hipsocrômico (deslocamento para o azul).



## A1.2 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO NTH

Para a determinação da absorvidade molar do composto NTH, foram separadas 3 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.5. Nas soluções 1 e 2 foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), e na solução 3, foi usado como solvente o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). A solução em clorofórmio foi feita

para comparar os valores obtidos, com os dados da literatura, que, como nos demais casos, não são disponíveis em tetracloreto de carbono.

TABELA A1.5 - SOLUÇÕES DO COMPOSTO NTH PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de moles na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol 1	0.0068	$1.7 \times 10^{-5}$	49.689	$3.4 \times 10^{-4}$
sol 2	0.0057	$1.4 \times 10^{-5}$	49.742	$2.9 \times 10^{-4}$
sol 3	0.0055	$1.4 \times 10^{-5}$	25.062	$5.5 \times 10^{-4}$

NTH= $\text{NiC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$  = 401.17 g/mol

Diluições das soluções originais foram feitas para a obtenção de mais pontos, com concentrações diferentes. As concentrações calculadas estão na Tabela A1.6.

TABELA A1.6 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NTH

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.0	$3.4 \times 10^{-4}$
sol1.1	$2.0 \times 10^{-4}$
sol1.2	$2.7 \times 10^{-4}$
sol2.0	$2.9 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1.7 \times 10^{-5}$
sol2.2	$2.3 \times 10^{-4}$
sol3.0	$5.5 \times 10^{-4}$
sol3.1	$1.1 \times 10^{-4}$
sol3.2	$2.2 \times 10^{-4}$

O registro do espectro eletrônico UV-Vis de cada solução, foi feito com uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm. Nas Tabelas A1.7 e A1.8 são apresentados os valores de absorvância de cada amostras, e a absortividade molar média calculada, nos solventes  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CHCl}_3$ , respectivamente.

TABELA A1.7 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTH EM ALGUNS PONTOS - EM  $\text{CCl}_4$ 

Banda nm	sol1.1	Sol1.2	sol1.0	sol2.1	sol2.2	sol2.0	Absortividade Média $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
270	0.62024	0.81589	1.04918	0.53322	0.68994	0.89038	30.700
338	0.22182	0.28893	0.36980	0.19119	0.24609	0.31905	10.900
398	0.75992	1.00543	1.28316	0.65231	0.84760	1.09590	37.700
428	0.29959	0.39407	0.50378	0.25758	0.33295	0.43253	14.800
592	0.13596	0.17903	0.22810	0.11626	0.15103	0.19533	6.700

TABELA A1.8 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO NTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM  $\text{CHCl}_3$ 

Banda nm	Sol3.1	sol3.2	sol3.0	Absortividade Média $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
268	0.30565	0.57573	1.44232	26.900
336	0.08046	0.14174	0.36516	6.900
394	0.37563	0.72870	1.82153	33.700
426	0.13246	0.24976	0.63666	11.700
584	0.06303	0.11705	0.30450	5.600

Os valores da absortividade molar obtidos estão em média 20% superiores

aos encontrados por Goedken [6]. Foram utilizados para o experimento, amostras cristalinas puras, no entanto, o experimento deve ser repetido para checar esta diferença. Na Tabela A1.9 é apresentado um comparativo dos valores dos principais pontos.

TABELA A1.9 - COMPARAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR DO NTH EM ALGUNS PONTOS - EM CHCl<sub>3</sub>

Banda Observada nm	Absortividade Média Observada mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>	Banda da literatura[6] nm	Absortividade Média da literatura[6] mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
268	26.900	268	21.860
336	6.900	334	5.680
394	33.700	394	26.900
426	11.700	420	10.530
584	5.600	588	4.670

Bereman [18, 19], apresenta valores um pouco diferentes dos obtidos aqui para a absortividade deste composto, em acetonitrila e diclorometano. Seus valores estão apresentados na Tabela A1.10.

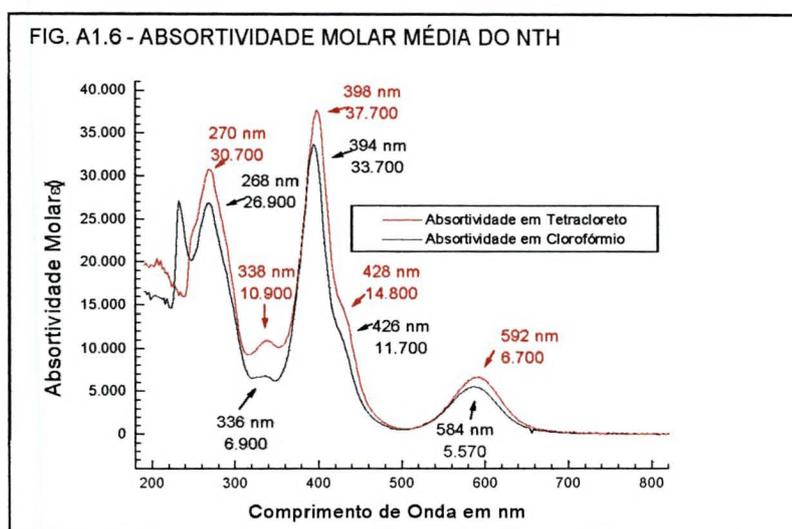
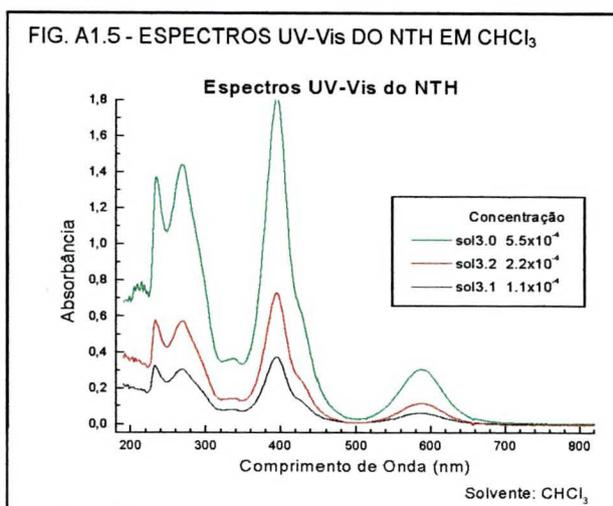
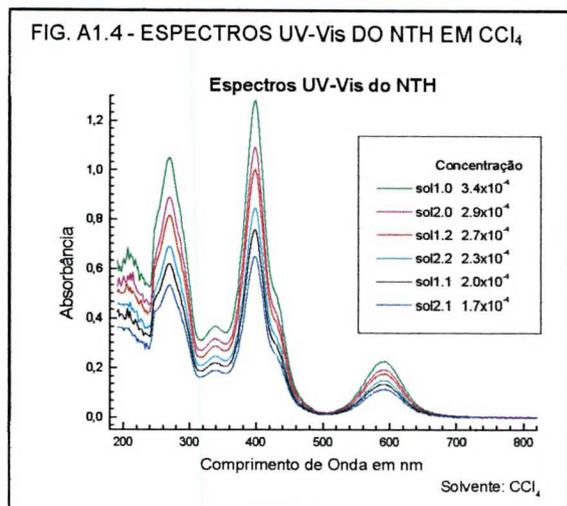
TABELA A1.10 - ABSORTIVIDADE MOLAR DO NTH EM ALGUNS PONTOS RELATADA POR BEREMAN [18, 19]

Banda (nm) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Absortividade Média (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> ) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Banda (nm) Acetonitrila	Absortividade Média (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> ) Acetonitrila
267	26.900	229	27.500
323	6.600	265	27.100
336	6.700	334	7.500
374	15.500	373	20.000
394	23.600	376	36.250
585	6.300	583	6.250

Dabrowiak [5, 31] referencia a absortividade molar do NTH, em benzeno e seus valores são: 335 nm  $\epsilon_{\max} = 8.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 392 nm  $\epsilon_{\max} = 48.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  e em 585 nm  $\epsilon_{\max} = 6.800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

As Figuras A1.4 e A1.5 mostram os espectros UV-Vis das soluções preparadas, "plotados" por absorbância.

A Figura A1.6 mostra o espectro UV-Vis da absortividade molar média nos dois solventes usados.



### A1.3 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO CTH

Na determinação da absorptividade molar do composto CTH, foram separadas 4 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.11. Em todas as soluções foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

TABELA A1.11 - SOLUÇÕES DO COMPOSTO CTH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de moles na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol 1	0.0027	$6.7 \times 10^{-6}$	25.077	$2.7 \times 10^{-4}$
sol 2	0.0065	$1.6 \times 10^{-5}$	24.915	$6.4 \times 10^{-4}$
sol 3	0.0021	$5.2 \times 10^{-6}$	24.915	$2.1 \times 10^{-4}$
sol 4	0.0032	$7.9 \times 10^{-6}$	25.062	$3.1 \times 10^{-4}$

CTH =  $\text{CuC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$  = 406,03 g/mol

Diluições das soluções originais foram feitas para a obtenção de mais pontos, com concentrações diferentes. Suas concentrações foram calculadas e estão na Tabela A1.12. O registro do espectro eletrônico UV-Vis de cada solução, foi efetuado usando uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm. Na Tabela A1.13 são apresentados os valores de absorbância nos principais pontos do espectro eletrônico, bem como, a absorptividade molar média calculada para este pontos.

TABELA A1.12 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE CTH

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.0	$2.7 \times 10^{-4}$
sol1.1	$1.1 \times 10^{-4}$
sol2.0	$6.4 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1.8 \times 10^{-4}$
sol2.2	$2.5 \times 10^{-5}$
sol3.0	$2.1 \times 10^{-4}$
sol4.0	$3.1 \times 10^{-4}$

TABELA A1.13 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO CTH NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM CCl<sub>4</sub>

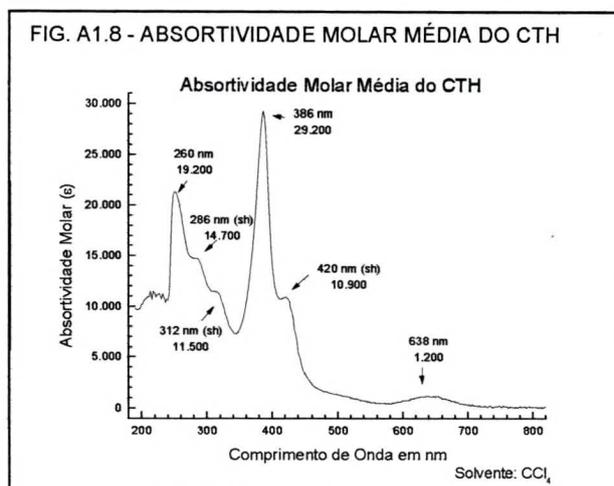
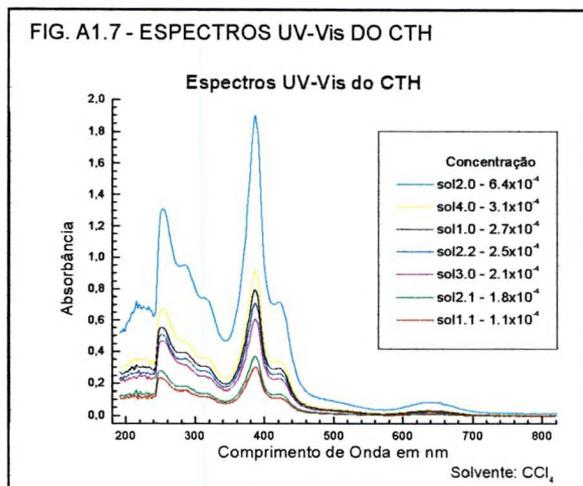
Banda nm	sol1.0	sol1.1	sol2.1	sol2.2	sol2.0	sol3.0	sol4.0	Absortividade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
260	0.50488	0.20358	0.23755	0.45816	1.20757	0.43671	0.62480	19.200
286	0.39651	0.15550	0.18199	0.35741	0.95308	0.31764	0.46877	14.700
312	0.31157	0.12166	0.14206	0.28000	0.74240	0.24722	0.36465	11.500
386	0.80072	0.30690	0.37480	0.71201	1.90259	0.61014	0.91687	29.300
420	0.29742	0.11469	0.13730	0.26430	0.71741	0.23119	0.34428	10.900
638	0.03281	0.01128	0.01585	0.02820	0.08641	0.02556	0.03908	1.200

Não foram encontrados na literatura, dados da absorptividade molar do CTH em tetracloreto de carbono. Os dados disponíveis são em diclorometano e acetonitrila, referenciados por Bereman [19] e em benzeno referenciados por Dabrowiak [5, 31]. Os resultados são apresentados na Tabela A1.14.

TABELA A1.14 - ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DA LITERATURA PARA O COMPOSTO CTH

Banda (nm) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Absortividade Média em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )	Banda (nm) Acetonitrila	Absortividade Média Acetonitrila (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )	Banda (nm) Benzeno	Absortividade Média Benzeno (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
246	23.200	242	24.100		
282	15.500	277	15.200	315	19.000
310	10.800	305	9.900	383	19.000
376	22.500	372	18.900	417	21.300
410	10.950	408	9.600	500	3.500
630	1.200	630	810	632	2.900

Na Figura A1.7 são mostrados os espectros UV-Vis das soluções preparadas "plotados" por absorbância. Na Figura A1.8 está apresentado o espectro UV-Vis da absorvidade molar média do CTH em tetracloreto de carbono.



#### A1.4 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO NTC

A determinação da absorvidade molar do composto NTC foi feita com a preparação de 2 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.15. Em todas as soluções foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

TABELA A1.15 - SOLUÇÕES DE NTC PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de moles na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol 1	0.0070	$1.5 \times 10^{-5}$	49.742	$3.0 \times 10^{-4}$
sol 2	0.0062	$1.3 \times 10^{-5}$	49.689	$2.7 \times 10^{-4}$

$\text{NTC} = \text{NiCl}_2\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4 = 470.05 \text{ g/mol}$

Diluições das soluções originais foram feitas para a obtenção de mais pontos, com concentrações diferentes. Suas concentrações foram calculadas e estão na Tabela A1.16. O registro do espectro eletrônico UV-Vis de cada solução, foi efetuado usando uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm. A Tabela A1.17 apresenta medidas de absorbância obtidas em cada solução e a absorvidade molar média calculada.

TABELA A1.16 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NTC

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.0	$3.0 \times 10^{-4}$
sol1.1	$1.2 \times 10^{-4}$
sol1.2	$1.8 \times 10^{-4}$
sol2.0	$2.7 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1.1 \times 10^{-5}$
sol2.2	$1.6 \times 10^{-4}$

TABELA A1.17 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO NTC NOS PRINCIPAIS PONTOS

Banda nm	sol1.1	sol1.2	sol1.0	sol2.1	sol2.2	sol2.0	Absortividade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
272	0.43105	0.64644	1.10083	0.40614	0.56407	0.94698	36.500
336	0.13792	0.20401	0.34749	0.13002	0.17978	0.30191	11.600
400	0.47154	0.70993	1.20201	0.43254	0.61916	1.03990	39.800
432	0.20496	0.30649	0.52339	0.19328	0.26898	0.45070	17.400
592	0.08777	0.12987	0.22070	0.08212	0.11673	0.19225	7.400

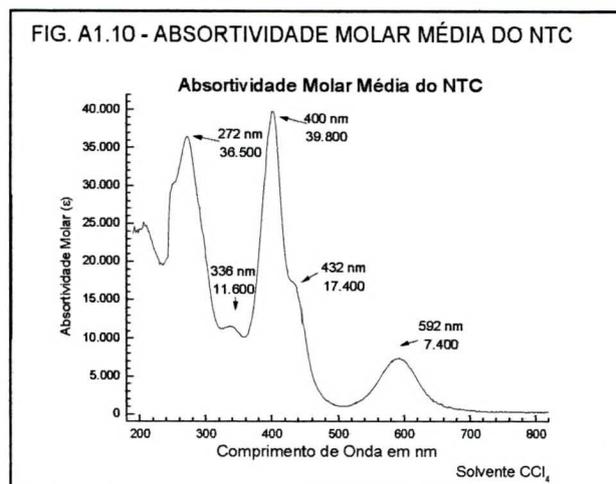
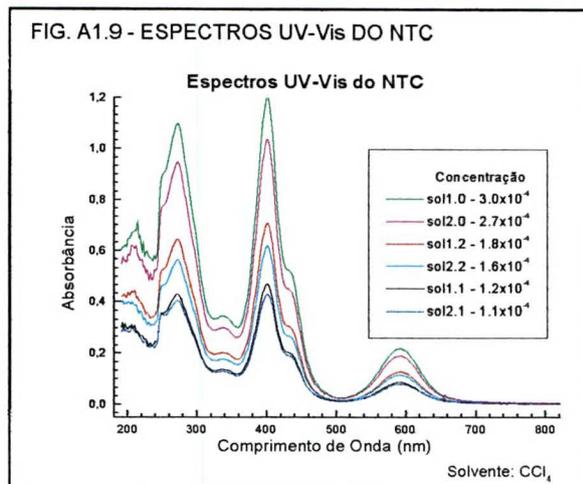
Não foram encontrados na literatura, dados da absortividade molar do NTC em tetracloreto de carbono. Os dados disponíveis são em acetonitrila, referenciados por Bereman [18], e são apresentados na Tabela A1.18.

TABELA A1.18 - ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DA LITERATURA PARA O NTC EM ACETONITRILA

Banda (nm)	Absortividade Média (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
268	31.800
395	41.000
430	14.600
586	6.700

Comparando os dados de Bereman, sobre o NTC e confrontando-os com os da Tabela A1.10, sobre o NTH, percebe-se que os valores apresentados pelo NTC são ligeiramente mais intensos, sendo a proporção semelhante à encontrada com tetracloreto de carbono, o que valida este experimento.

Na Figura A1.9 são apresentados os espectros UV-Vis das soluções preparadas "plotados" por absorbância. Na Figura A1.10 é mostrado o espectro UV-Vis da absortividade molar média do NTC em tetracloreto de carbono.



### A1.5 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO NDH

Não foi encontrado nenhuma referência a respeito deste composto na literatura. Tratando-se portanto de um produto inédito, sua caracterização assume maior importância. Na determinação da absorvidade molar do composto NDH, foram separadas 2 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.19. Em todas as soluções foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

TABELA A1.19 - SOLUÇÕES DO COMPOSTO NDH PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de moles na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol 1	0.0041	$9.0 \times 10^{-6}$	25.062	$3.6 \times 10^{-4}$
sol 2	0.0073	$1.6 \times 10^{-5}$	49.689	$3.2 \times 10^{-4}$

NDH =  $\text{NiC}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4$  com 457,29 g/mol

Das soluções originais, foram separadas alíquotas, as quais foram diluídas, para obtenção de concentrações diferentes, e são apresentadas na Tabela A1.20. O espectro eletrônico UV-Vis de cada solução, foi feito usando uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm.

TABELA A1.20 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE NDH

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.0	$3.6 \times 10^{-4}$
sol1.1	$7.2 \times 10^{-5}$
sol1.2	$1.4 \times 10^{-4}$
sol2.0	$3.2 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1.3 \times 10^{-5}$
sol2.2	$2.6 \times 10^{-4}$

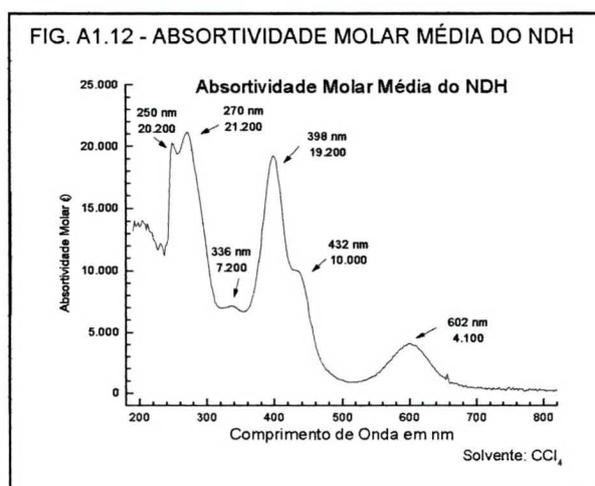
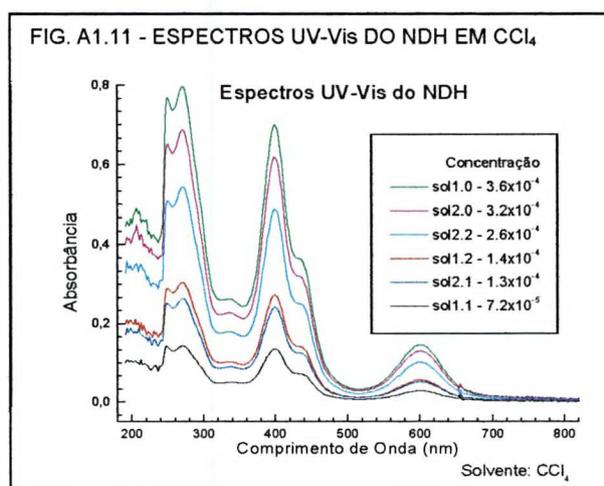
Na Tabela A1.21 são apresentadas as medidas de absorvância nas principais bandas do espectro das soluções, bem como a absorvidade molar média calculada.

TABELA A1.21 - ABSORBÂNCIA E ABSORVIDADE MOLAR MÉDIA DO NDH NOS PRINCIPAIS PONTOS

Banda nm	sol1.1	sol1.2	sol1.0	sol2.1	sol2.2	sol2.0	Absorvidade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
250	0.14078	0.29039	0.76909	0.25137	0.50926	0.65254	20.200
270	0.14417	0.30554	0.79649	0.26387	0.54280	0.68787	21.200
336	0.05142	0.10310	0.26314	0.09019	0.18059	0.22827	7.200
398	0.13701	0.27379	0.70004	0.24271	0.48776	0.61861	19.200
432	0.07272	0.14261	0.36447	0.12662	0.25250	0.32091	10.000
602	0.02985	0.05756	0.14732	0.05292	0.10332	0.13203	4.100

Não existindo referência a respeito deste composto na literatura, procurou-se compará-lo com os demais compostos da série, e observou-se, que a intensidade dos valores da absorvidade molar do composto, equivale à metade da intensidade apresentada pelo NTH.

Na Figura A1.11 são mostrados os espectros UV-Vis das soluções preparadas, "plotados" por absorvância. Na Figura A1.12 é mostrado o espectro UV-Vis da absorvidade molar média.



### A1.6 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO NDC

Na determinação da absorvidade molar do ligante NDC, foram separadas 4 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.22. Nas soluções 1 e 2 foi usado como solvente o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

TABELA A1.22 - SOLUÇÕES DO NDC PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de mols na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol1	0.0108	$1,95 \times 10^{-5}$	25,0385	$7,78 \times 10^{-4}$
sol2	0.0095	$1,71 \times 10^{-5}$	25,0385	$6,85 \times 10^{-4}$

NDC =  $\text{NiCl}_2\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4$  = 554,18 g/mol

Para se obter mais pontos, com concentrações diferentes, de cada solução foram retiradas alíquotas quantitativas de 5mL e 10mL, para serem diluídas em volumes de 25 mL. Suas concentrações foram calculadas (Tabela A1.23), e o registro de seu espectro eletrônico UV-Vis, foi efetuado, usando-se uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm.

TABELA A1.23 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DO NDC

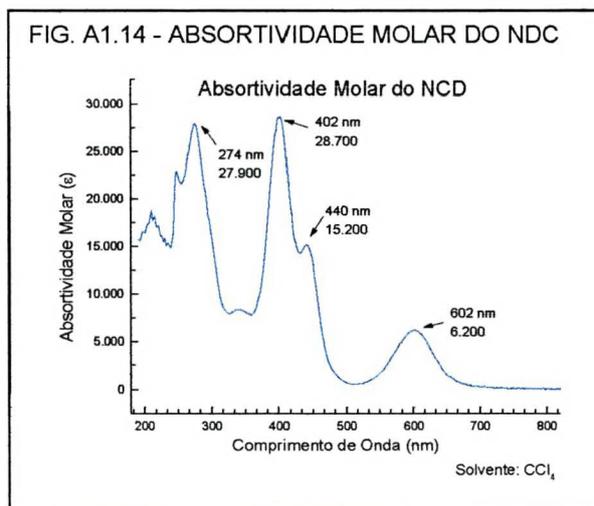
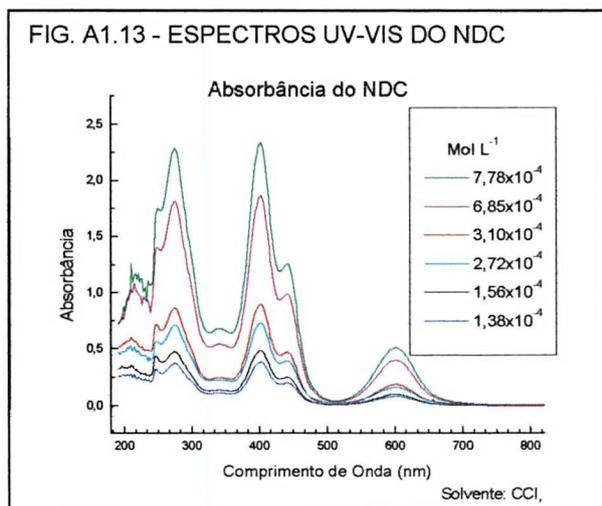
Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.1	$1,56 \times 10^{-4}$
sol1.2	$3,10 \times 10^{-4}$
sol1.3	$7,78 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1,38 \times 10^{-4}$
sol2.2	$2,72 \times 10^{-4}$
sol2.3	$6,85 \times 10^{-4}$

A Tabela A1.24 apresenta os valores de absorbância e a absorvidade molar média das soluções 1 e 2 feitas em tetracloreto de carbono.

TABELA A1.24 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR DO NDC NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM  $\text{CCl}_4$

Banda nm	sol1.1	sol1.2	sol1.3	sol2.1	sol2.2	sol2.3	Absortividade Média $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
248	0.42746	0.71085	1.75131	0.31386	0.56316	1.40555	22800
274	0.47568	0.86685	2.28629	0.37276	0.71512	1.81755	27900
340	0.13681	0.25182	0.68115	0.11136	0.23018	0.54390	8400
402	0.48518	0.90019	2.34032	0.38393	0.73450	1.87035	28700
440	0.25299	0.47052	1.25909	0.20227	0.39287	0.99132	15200
602	0.10176	0.18991	0.51073	0.08209	0.16248	0.40192	6200

A Figura A1.13 mostra os espectros UV-Vis das soluções preparadas, "plotados" por absorbância. A Figura A1.14 mostra o espectro UV-Vis da absorptividade molar média.



### A1.7 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\epsilon$ ) DO CTC

Para a determinação da absorptividade molar do composto CTC, foram separadas 2 amostras distintas, originando as soluções mostradas na Tabela A1.25. Nas soluções foi usado como solvente o tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>).

TABELA A1.25 - SOLUÇÕES DO CTC PARA A DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Identificação	Massa da amostra (g)	Número de mols na amostra	Volume do balão (mL)	Concentração da solução (mol/L)
sol 1	0,0073	1,54x10 <sup>-5</sup>	24,9758	6.16x10 <sup>-4</sup>
sol 2	0,0064	1,35x10 <sup>-5</sup>	24,9758	5.40x10 <sup>-4</sup>

CTC = CuCl<sub>2</sub>C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> = 474,87 g/mol

Diluições das soluções originais foram feitas para a obtenção de mais pontos, com concentrações diferentes. As concentrações foram calculadas e estão na Tabela A1.26. O registro do espectro eletrônico UV-Vis de cada solução, foi feito com uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,100 cm. Na Tabela A1.27 são apresentados os valores de absorbância de cada amostras, e a absorptividade molar média calculada.

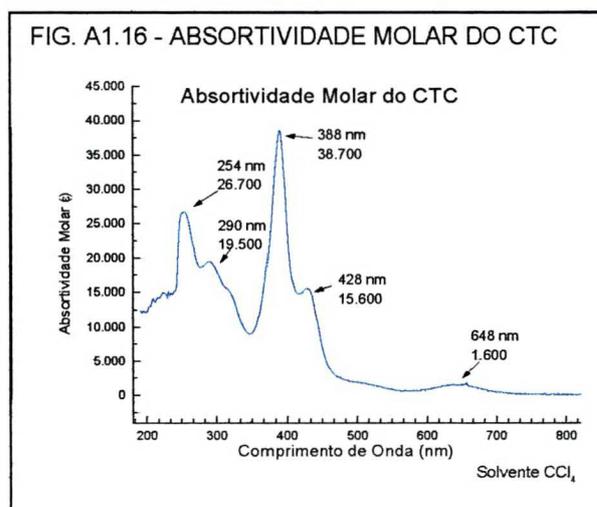
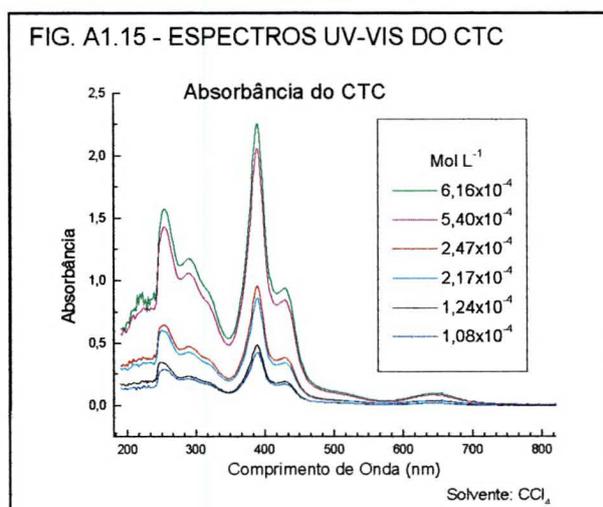
TABELA A1.26 - DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES DE CTC

Identificação	Concentração da solução (mol/L)
sol1.1	$1,24 \times 10^{-4}$
sol1.2	$2,47 \times 10^{-4}$
sol1.3	$6,16 \times 10^{-4}$
sol2.1	$1,08 \times 10^{-4}$
sol2.2	$2,17 \times 10^{-4}$
sol2.3	$5,40 \times 10^{-4}$

TABELA A1.27 - ABSORBÂNCIA E ABSORTIVIDADE MOLAR MÉDIA DO CTC NOS PRINCIPAIS PONTOS - EM CCl<sub>4</sub>

Banda nm	sol1.1	sol1.2	sol1.3	sol2.1	sol2.2	sol2.3	Absortividade Média mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup>
254	0.33786	0.64746	1.57666	0.29170	0.59935	1.43134	26700
290	0.23671	0.47592	1.17789	0.21695	0.43065	1.06073	19500
388	0.48573	0.95860	2.25467	0.42770	0.85863	2.05879	38700
428	0.19098	0.38310	0.94044	0.17073	0.34363	0.84676	15600
648	0.01744	0.04042	0.09671	0.01811	0.03654	0.08656	1600

A Figura A1.15 mostra os espectros UV-Vis das soluções preparadas, "plotados" por absorbância. A Figura A1.16 mostra o espectro UV-Vis da absorptividade molar média nos dois solventes usados.



**APÊNDICE 2 - CÁLCULO PARA PREVISÃO DOS POTENCIAIS REDOX  
DE ALGUNS COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZANULÉNICOS**

## A2.1 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO DO HTC

O potencial de redução do HTC ainda não foi determinado. Sendo assim, usando os dados da Tabela 3.17 que sugere a diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução em torno de  $2,9 \pm 0,02$  Volts para os compostos desmetalados, o potencial de redução do HTC pode ser previsto com sendo em torno de  $-2,13$  Volts ( $0,77 - 2,90 \pm 0,02 = -2,13 \pm 0,02$ ).

Por outro lado, pelos dados da Tabela 3.20 sabe-se que o potencial de redução do ligante desmetalado é de cerca de  $0,85 \pm 0,01$  Volts menor que o complexo metalado com cobre CTC ( $-1,26 - 0,85 \pm 0,01 = -2,11 \pm 0,01$ ).

Também da Tabela 3.20 sabe-se que o potencial de redução do ligante desmetalado é de cerca de  $0,49 \pm 0,01$  Volts menor que o potencial de redução do complexo metalado com níquel II NTC ( $-1,60 - 0,49 \pm 0,01 = -2,09 \pm 0,01$ ).

Pela Tabela 3.17, sabe-se que o efeito do cloro sobre o potencial de redução do complexo sem cloro varia de  $0,12$  a  $0,14$  V, assim o potencial de redução do HTH =  $-2,23$  V -  $0,13 \pm 0,02$  V =  $-2,10 \pm 0,02$  V.

Por estes quatro caminhos pode-se prever que o potencial de redução do HTC deve ser de  $-2,11 \pm 0,03$  Volts.

## A2.2 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO DO HDH

O caso do HDH é igual ao do HTC somado o efeito do grupo iso-butílica, portanto usaremos o mesmo método anterior. A diferença entre os potenciais de oxidação e redução dos compostos desmetalados é de  $2,9 \pm 0,02$ , logo ( $0,69 - 2,90 \pm 0,02 = -2,21 \pm 0,02$  V)

O potencial de redução do ligante desmetalado é de cerca de  $0,85 \pm 0,01$  Volts menor que o CDH. No entanto, não temos dados do CDH, para utilizarmos.

O potencial de redução do ligante desmetalado é de cerca de  $0,49 \pm 0,01$  Volts menor que o potencial de redução do NDH ( $-1,73 - 0,49 \pm 0,01 = -2,22 \pm 0,01$ ).

Pela Tabela 3.19, sabe-se que o efeito do substituinte iso-butila sobre o potencial de redução do complexo que não tem iso-butila é de  $-0,01 \pm 0,01$  V. Assim o potencial de redução do HTH é igual a  $-2,23$  V  $- 0,01 \pm 0,01$  V =  $-2,22 \pm 0,01$  V.

Por estes três caminhos pode-se prever que o potencial de redução do HDH está em torno de  $-2,22 \pm 0,02$  Volts.

### A2.3 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO HDC

O HDC é semelhante ao HDH, mas possui um átomo de cloro no anel benzênico, portanto, pela Tabela 3.17 o seu primeiro potencial de oxidação deveria ser  $0,10 \pm 0,01$  V maior que o HDH ( $0,69 + 0,10 \pm 0,01 = 0,79 \pm 0,01$ ).

Este composto também apresenta semelhança com o HTC, mas possui um substituinte iso-butila em R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub>, portanto pela Tabela 3.19, seu primeiro potencial oxidação deveria ser  $0,02 \pm 0,01$  V maior que o do HTC ( $0,77 + 0,02 \pm 0,01 = 0,79 \pm 0,01$ ).

Também sabemos pela Tabela 3.20, que o potencial de oxidação do ligante desmetalado é de cerca de  $0,20 \pm 0,01$  V maior que o seu complexo com níquel NDC ( $0,60 + 0,20 \pm 0,01 = 0,80 \pm 0,01$ ), e cerca de  $0,28 \pm 0,01$  V maior que o complexo de cobre CDC, mas não temos dados do CDC.

Assim pode-se prever para o primeiro potencial de oxidação do composto HDC o valor de  $0,79 \pm 0,02$  V.

Para o segundo potencial de oxidação, repetimos o raciocínio:

1. HDH  $+0,10 \pm 0,01 \rightarrow 1,14 + 0,10 \pm 0,01 = 1,24 \pm 0,01$ ;
2. HTC  $+0,06 \pm 0,01 \rightarrow 1,17 + 0,06 \pm 0,01 = 1,23 \pm 0,01$ ;
3. NDC  $+0,01 \pm 0,01 \rightarrow 1,22 + 0,01 \pm 0,01 = 1,23 \pm 0,01$  V.

O segundo potencial de oxidação previsto do HDC deve ser de  $1,23 \pm 0,02$  V.

Para o potencial de redução sabemos que:

1. A diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução do complexo desmetalado está em torno de  $2,9 \pm 0,02$  V. ( $0,79 \pm 0,01 - 2,90 \pm 0,02 = 2,11 \pm 0,03$  V;

2. O potencial de redução do CDC é de cerca de  $0,85 \pm 0,01$  V menor que o do HDC, mas não temos os dados do CDC;
3. O potencial de redução do NDC é de cerca de  $0,49 \pm 0,01$  V menor que o do HDC, então  $-1,59 - 0,49 \pm 0,01 = -2,08 \pm 0,01$  V;
4. O potencial de redução do HTC somado ao efeito da adição de iso-butila de  $-0,01 \pm 0,01$ , é igual ao HDC, então  $2,11 \pm 0,02 - 0,01 \pm 0,01 = 2,10 \pm 0,03$ ;
5. O potencial de redução do HDH com a adição do cloro, de  $-0,14 \pm 0,01$  V, é igual ao do HDC, então  $2,22 \pm 0,01 - 0,14 \pm 0,01 = 2,08 \pm 0,02$ .

Sendo assim, o potencial de redução previsto para o HDC deve ser de  $-2,10 \pm 0,03$  V.

#### **A2.4 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO $\text{HTC}_2$**

Para o  $\text{HTC}_2$  assumimos que o seu potencial deve ser igual ao do HTC, somado o efeito da adição de cloro em dobro em relação ao potencial do HTH. Desta forma, o primeiro potencial de oxidação seria:

1. Potencial de oxidação do HTC mais o efeito do cloro de  $\text{HTH} \rightarrow \text{HTC}$ , então,  $0,77 + 0,10 \pm 0,1 = 0,87 \pm 0,01$  V;
2.  $\text{NTC}_2$  menos o efeito do níquel  $\rightarrow 0,67 + 0,20 \pm 0,01 = 0,87 \pm 0,01$  V.

Assim o primeiro potencial de oxidação do  $\text{HTC}_2$  previsto é  $0,87 \pm 0,01$  V.

Para o segundo potencial de oxidação do  $\text{HTC}_2$  o método é o mesmo.

1. Potencial de oxidação do HTC somado ao efeito do cloro de  $\text{HTH} \rightarrow \text{HTC}$ , então,  $1,17 + 0,06 \pm 0,01 = 1,23 \pm 0,01$  V;
2.  $\text{NTC}_2$  menos o efeito do níquel  $\rightarrow 1,22 + 0,01 \pm 0,01 = 1,23 \pm 0,01$  V.

Sendo assim, o segundo potencial de oxidação do  $\text{HTC}_2$  seria  $1,23 \pm 0,01$  V.

Para o potencial de redução do  $\text{HTC}_2$  calculamos:

1. Potencial de redução do HTC somado ao efeito do cloro de  $\text{HTH} \rightarrow \text{HTC}$ , então,  $-2,11 \pm 0,01 + 0,11 \pm 0,01 = -2,00 \pm 0,02$ ;

2. Potencial de redução do  $\text{NTC}_2$  menos o efeito do níquel, então  $-1,53 - 0,49 \pm 0,01 = -2,02 \pm 0,01$  V;
3. Como o potencial de redução, pela Tabela 3.20, é cerca  $2,9 \pm 0,02$  V menor que o potencial de oxidação do composto desmetalado,  $0,87 \pm 0,01 - 2,90 \pm 0,02 = -2,03 \pm 0,03$  V.

Sendo assim, o potencial de redução previsto do  $\text{HTC}_2$  é de  $-2,01 \pm 0,04$  V.

### A2.5 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO HTM

Para o HTM assumimos que seja igual ao HTH, subtraindo o efeito da metila em  $R_4$  ou  $R_5$  sobre o NTH para o NTM. Desta forma, o primeiro potencial de oxidação seria o potencial de oxidação do HTH menos o efeito da metila de  $\text{NTH} \rightarrow \text{NTM}$  então,  $0,67 - 0,05 \pm 0,1 = 0,62 \pm 0,01$  V.

Para o segundo potencial de oxidação do HTM o método é o mesmo, ou seja, o potencial de oxidação do HTH mais o efeito da metila de  $\text{NTH} \rightarrow \text{NTM}$ , então,  $1,11 + 0,01 \pm 0,01 = 1,12 \pm 0,01$  V.

Para o potencial de redução do HTM calculamos:

1. Potencial de redução do NTM menos o efeito do níquel, então  $-1,77 - 0,49 \pm 0,01 = -2,26 \pm 0,01$  V;
2. Como o potencial de redução é cerca  $2,9 \pm 0,02$  V menor que o potencial de oxidação dos composto desmetalados, então,  $0,62 \pm 0,01 - 2,90 \pm 0,02 = -2,28 \pm 0,03$  V.

Sendo assim, o potencial de redução previsto do HTM é de  $-2,27 \pm 0,03$  Volts.

### A2.6 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO CDH

O CDH é o composto HDH metalado com cobre, portanto seu primeiro potencial de oxidação deveria ser  $0,28 \pm 0,01$  V menor que o do HDH, resultando em  $0,69 - 0,28 \pm 0,01 = 0,41 \pm 0,01$  Volts.

O segundo potencial de oxidação do CDH pode ser o potencial do HDH somado ao efeito do cobre, assim  $1,14 - 0,18 \pm 0,01 = 0,96 \pm 0,01$  V, ou então o CTH somado ao efeito da iso-butila e então:  $0,93 + 0,06 \pm 0,01 = 0,99 \pm 0,01$  V, assim pode-se prever que o segundo potencial de oxidação do CDH será em torno de  $0,98 \pm 0,02$  V.

O potencial de redução do CDH seria em torno de  $1,76 \pm 0,02$  Volts menor que seu potencial de oxidação, assim,  $0,41 \pm 0,01 - 1,76 \pm 0,02 = -1,35 \pm 0,03$  Volts, ou então o CTH mais o efeito da iso-butila, assim,  $-1,38 \pm 0,01 \pm 0,01 = -1,37 \pm 0,01$  Volts, ou então o HDH menos o efeito do cobre, assim,  $2,22 \pm 0,01 + 0,85 \pm 0,01 = -1,37 \pm 0,02$  Volts. Por isso, a melhor previsão para o potencial de redução do CDH é  $-1,37 \pm 0,03$  Volts.

## A2.7 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO CDC

O CDC tem grande semelhança com o CTC somado ao efeito do grupo iso-butila. Assim seu primeiro potencial de oxidação seria  $0,49 \pm 0,03 \pm 0,01 = 0,52 \pm 0,01$  V, ou então o HDC menos o efeito do cobre, assim,  $0,79 \pm 0,01 - 0,28 \pm 0,01 = 0,51 \pm 0,02$  V, e então um valor razoável de previsão para o primeiro potencial de oxidação em torno de  $0,51 \pm 0,02$  Volts.

Para o segundo potencial de oxidação podemos usar o CTC somado ao efeito da iso-butila, assim,  $1,04 + 0,06 \pm 0,02 = 1,10 \pm 0,02$  V, ou então o HDC menos o efeito do metal, assim,  $1,23 \pm 0,01 - 0,13 \pm 0,01 = 1,10 \pm 0,02$  V. Assim o valor previsto para o segundo potencial de oxidação é de  $1,10 \pm 0,02$  Volts.

Pela Tabela 3.20, o potencial de redução do composto de cobre é de cerca de  $1,76 \pm 0,02$  Volts menor que o potencial de oxidação, então,  $0,51 \pm 0,02 - 1,76 \pm 0,02 = -1,25 \pm 0,04$  V, ou então o HDC menos o efeito do metal, assim,  $-2,10 \pm 0,02 + 0,85 \pm 0,01 = -1,25 \pm 0,03$  V, ou então o CTC somado ao efeito da iso-butila, assim,  $-1,26 - 0,01 \pm 0,01 = -1,25 \pm 0,01$  V. Por estes valores, uma boa previsão para o potencial de redução do CDC é de  $-1,25 \pm 0,02$  Volts.

### A2.8 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO NTM<sub>2</sub>

O NTM<sub>2</sub> teria os potenciais do NTM com o efeito dobrado das metilas nos anéis benzênicos em comparação com o NTH. Então o primeiro potencial de oxidação seria,  $0,41 - 0,05 \pm 0,01 = 0,36 \pm 0,01$  Volts. O segundo potencial de oxidação seria,  $1,03 + 0,01 \pm 0,01 = 1,04 \pm 0,01$  Volts.

O potencial de redução seria  $2,20 \pm 0,02$  V menor que o potencial de oxidação do próprio complexo. Assim,  $0,36 \pm 0,01 - 2,20 \pm 0,02 = -1,84 \pm 0,03$  Volts ou o potencial do NTH mais o efeito duplo da metila, assim,  $-1,74 - 0,03 \times 2 = -1,80 \pm 0,02$  Volts. Por isso um valor razoável para previsão do potencial de redução do NTM<sub>2</sub> é de  $-1,82 \pm 0,03$  V.

### A2.9 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO NDC<sub>2</sub>

O NDC<sub>2</sub> seria o NDH com duas vezes o efeito dos átomos de cloro, ou o NTC<sub>2</sub> com o efeito do grupo iso-butila. Assim o primeiro potencial de oxidação seria o potencial do NDC,  $0,60 + 0,10 \pm 0,01 = 0,70 \pm 0,01$  V, ou com o NTC<sub>2</sub>,  $0,67 + 0,03 \pm 0,01 = 0,70 \pm 0,01$  V, sendo esse o valor da previsão.

Para o segundo potencial de oxidação do NDC<sub>2</sub>, a partir do NDC temos,  $1,22 + 0,10 \pm 0,01 = 1,32 \pm 0,01$  V. Com o NTC<sub>2</sub> temos,  $1,22 + 0,10 \pm 0,01 = 1,32 \pm 0,01$  Volts, sendo esse o valor da previsão.

Para o potencial de redução, sabe-se pela Tabela 3.20 que os compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel II têm este potencial cerca de  $2,20 \pm 0,02$  Volts menor que seu potencial de oxidação, assim,  $0,70 \pm 0,01 - 2,20 \pm 0,02 = -1,50 \pm 0,03$  V, ou então com base no NDC,  $-1,59 + 0,14 \pm 0,01 = -1,45 \pm 0,01$  V, ou pelo NTC<sub>2</sub>,  $-1,53 + 0,01 \pm 0,01 = -1,52 \pm 0,01$  V. Sendo assim, um valor razoável de previsão para o potencial de redução é de  $-1,49 \pm 0,04$  Volts.

## A2.10 - CÁLCULO DOS POTENCIAIS REDOX DO NDM

O NDM seria o NTM mais o efeito do grupo iso-butila em R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub>, assim o primeiro potencial de oxidação seria,  $0,41 + 0,04 \pm 0,01 = 0,46 \pm 0,01$  V, ou potencial do composto NDH somado ao efeito da metila,  $0,50 - 0,05 \pm 0,01 = 0,45 \pm 0,01$  V, assim o valor previsto é de  $0,45 \pm 0,02$  V.

Para o segundo potencial de oxidação do NDM, com o NTM seria,  $1,03 + 0,06 \pm 0,02 = 1,09 \pm 0,02$  V, ou com o NDH,  $1,12 + 0,01 \pm 0,01 = 1,13 \pm 0,01$  V, assim o valor previsto do segundo potencial de oxidação é de  $1,11 \pm 0,03$  Volts.

Para o potencial de redução, sabe-se pela Tabela 3.20 que os compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel II têm este potencial cerca de  $2,20 \pm 0,02$  Volts menor que seu potencial de oxidação, assim,  $0,45 \pm 0,02 - 2,20 \pm 0,02 = -1,75 \pm 0,04$  V, ou então com base no potencial de redução do NTM, acrescido do efeito da iso-butila temos:  $-1,77 - 0,01 \pm 0,01 = -1,76 \pm 0,01$  V, ou pelo composto NDH somado ao efeito da metila em R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub>, temos:  $-1,73 + 0,03 \pm 0,01 = -1,76 \pm 0,01$  V. Sendo assim, um valor razoável de previsão é de  $-1,76 \pm 0,02$  Volts.

**APÊNDICE 3 - QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS  
DE DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS  
DIBENZOTETRAAZANULENOS ATRAVÉS DE RPE**

Os espectros de RPE qualitativos, dos compostos dibenzotetraazaanulenos de níquel (II) apresentam um sinal de RPE bastante pronunciado com  $g_{iso} \approx 2,01$  e  $A_{iso} \approx 30$  Gauss à temperatura ambiente. A intensidade deste sinal aumenta com o passar dos dias até estabilizar-se num período de aproximadamente 100 dias depois da síntese.

A questão que se coloca aqui é: quanto do produto original se degradou?

Para responder a esta questão, foi planejado um experimento baseado na comparação do comportamento da intensidade do sinal de RPE de uma amostra padrão, de um material de concentração conhecida de spins, com a amostra estudada.

O fornecedor do equipamento de RPE envia dois padrões de material que apresentam sinais de radical livre e tem uma concentração conhecida. São eles o "weak pitch" e o "strong pitch". O primeiro deles é um tubo selado com KCl e uma mistura de 0,0003% de "pitch", uma substância que apresenta um radical orgânico com uma concentração nominal de  $10^{13}$  spins por centímetro do tubo, com um fator de correção de  $1,22 \pm 5\%$ . Seu sinal de RPE aparece em  $g_{iso} = 2,0028$  com  $A_{iso} = 1,7$  Gauss. O "strong pitch" tem uma concentração bem maior, e para os nossos propósitos não seria adequado.

Considerando que a técnica de RPE é essencialmente uma técnica de análise qualitativa, a partir do conhecimento de que existe uma metodologia de determinação da densidade de spin [51], levantou-se a dúvida de que esta metodologia realmente poderia conduzir a resultados precisos para quantificar espécies RPE-ativas. Baseado nisto, resolveu-se investigar a metodologia.

As principais dúvidas levantadas eram:

- a) a intensidade do sinal do espectro de RPE seria dependente do posicionamento da amostra dentro da cavidade?
- b) um aumento de amostra provocaria um aumento linear do sinal?
- c) uma amostra infinitesimal teria um mesmo sinal em várias posições dentro da cavidade?

A cavidade do espectrômetro de RPE têm as dimensões internas de 2,3 cm de altura por 1,0 cm de largura. Como suporte para o tubo, foi utilizado um tarugo de teflon com uma graduação a cada 0,25 cm, para controle da altura do tubo no interior da cavidade.

Inicialmente se procedeu a uma medida com o tubo do "weak pitch", a cada 0,25 cm do tubo, para se observar a curva de resposta do sinal de RPE em função do posicionamento do tubo na cavidade de análise do equipamento. Tomou-se como parâmetro de resposta, a diferença de intensidade entre os picos do sinal do radical livre obtido em primeira derivada, mantendo constantes todos os outros parâmetros de aquisição do sinal.

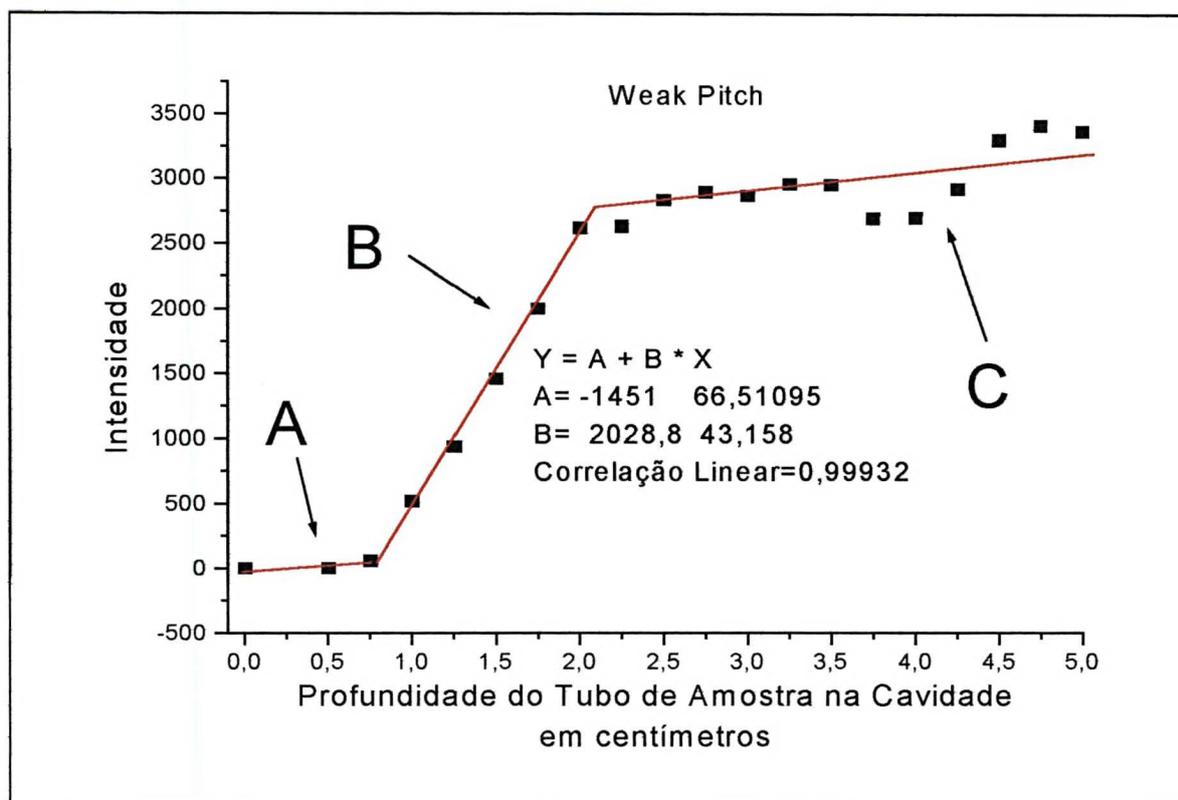
Na Tabela A3.1 estão mostrados os dados de três das medidas efetuadas com o "weak pitch". Nem todas as medidas foram efetuadas em todas as alturas.

TABELA A3.1 - MEDIDAS DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO "WEAK PITCH"

Altura cm	Medida 1			Medida 2			Medida 3			Média
	Superior	Inferior	Dif.	Superior	Inferior	Dif.	Superior	Inferior	Dif.	
0,00	297	297	0				301	301	0	0
0,50	343	343	0				394	394	0	0
0,75	378	319	59				457	397	60	60
1,00	459	-107	566	418	-38	456	603	77	526	516
1,25	526	-551	1077	628	-384	1012	410	-311	721	937
1,50	696	-946	1642	743	-753	1496	502	-742	1244	1461
1,75	859	-1212	2071	880	-1277	2157	744	-1037	1781	2003
2,00	1060	-1545	2605	1166	-1464	2630	1090	-1536	2626	2620
2,25	1268	-1455	2723				1113	-1434	2547	2635
2,50	1437	-1503	2940	1391	-1460	2851	1398	-1324	2722	2838
2,75	1635	-1294	2929				1380	-1484	2864	2897
3,00	1334	-1390	2724	1663	-1416	3079	1417	-1396	2813	2872
3,25	1501	-1534	3035				1394	-1492	2886	2961
3,50	1587	-1498	3085	1628	-1296	2924	1570	-1286	2856	2955
3,75	1446	-1333	2779				1412	-1200	2612	2696
4,00	1444	-1243	2687	1510	-1221	2731	1517	-1164	2681	2700
4,25	1650	-1348	2998				1595	-1255	2850	2924
4,50	1800	-1588	3388	1784	-1524	3308	1682	-1540	3222	3306
4,75	1819	-1596	3415							3415
5,00	1770	-1604	3374							3374

As colunas "Superior" e "Inferior" na Tabela A3.1, se referem aos valores máximos e mínimos do sinal de RPE em primeira derivada de cada medida. Como houve uma boa reprodutibilidade dos valores obtidos, foi usado o valor médio dos valores da intensidade dos sinais para produzir o gráfico mostrado na Figura A3.1, que apresenta a curva relativa à intensidade dos sinais obtidos pelo equipamento de RPE.

FIGURA A3.1 - CURVA DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO WEAK PITCH



Na Figura A3.1 podem ser observadas 3 regiões distintas que denominamos A, B e C. Na região A, até 1 cm de inserção do tubo na amostra, o sinal é muito fraco e não tem boa reprodutibilidade. Na região B, (de 1,0 a 2,0 cm) o sinal se apresenta bastante linear para uma amostra contínua, como o tubo de "weak pitch" que tem mais de 10 cm de amostra homogênea em seu interior. Na região C após 2 cm observa-se uma constância de sinal, sendo as variações principalmente originadas pela densidade desigual da distribuição de spins no tubo. Se a amostra fosse totalmente homogênea, tanto em compactação quanto em número de spins, esta região deveria ser paralela ao eixo das abscissas.

O procedimento foi repetido tendo como amostra um dos compostos estudados neste trabalho, o NTH. Em um tubo de RPE de 3 mm, foi colocado uma quantidade da amostra suficiente para que a altura fosse superior à da cavidade, e desta forma poderíamos simular uma amostra contínua como no caso do "weak pitch". A

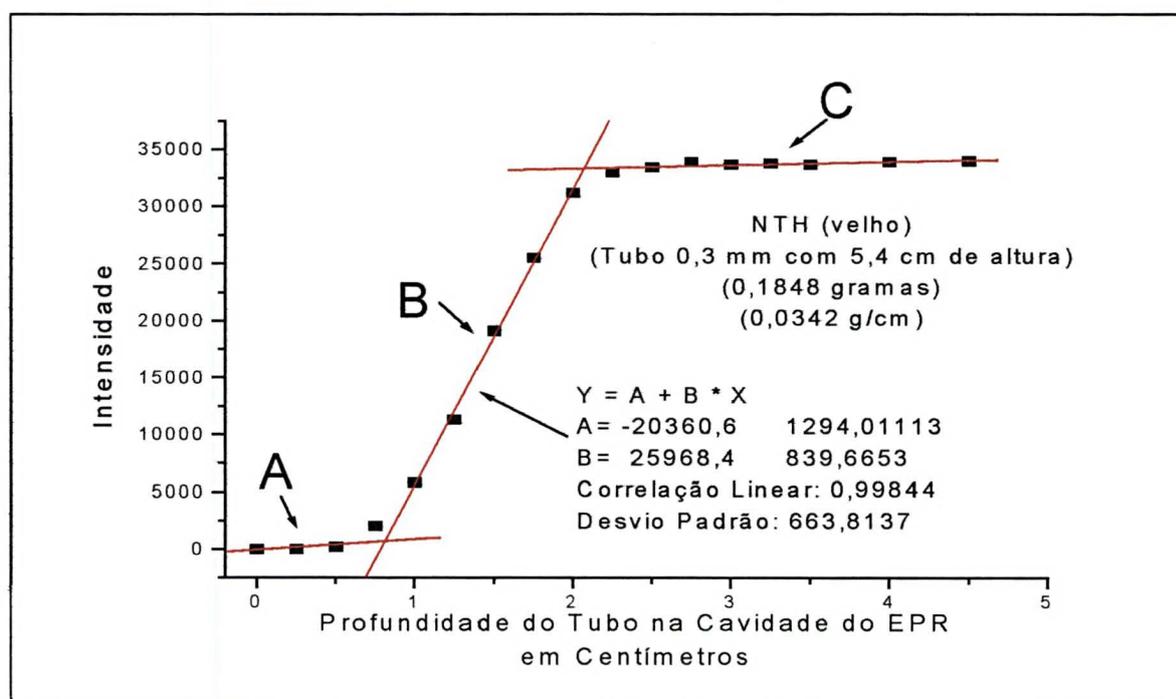
Tabela A3.2 apresenta os dados relativos à medidas de intensidade dos sinais obtidos neste experimento.

TABELA A3.2 - MEDIDAS DA INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO NTH

Altura cm	Medida 1			Medida 2			Medida 3			Média
	Superior	Inferior	Dif.	Superior	Inferior	Dif.	Superior	Inferior	Dif.	
0,00	0	0	0				0	0	0	0
0,25	0	0	0				0	0	0	0
0,50	158	-78	236				163	-85	248	242
0,75	1045	-1017	2062				1023	-1001	2024	2043
1,00	3146	-3176	6322	2448	-2426	4874	3176	-3144	6320	5839
1,25	5914	-5998	11912	4993	-5048	10041	5923	-6002	11925	11293
1,50	10402	-10416	20818	7865	-8045	15910	10317	-10332	20649	19126
1,75	13026	-13300	26326	11707	-12036	23743	13111	-13356	26467	25512
2,00	15913	-16196	32109	14586	-14953	29539	15877	-16045	31922	31190
2,25	16506	-16758	33264	16028	-16415	32443	16496	-16702	33198	32968
2,50	16594	-16938	33532	16410	-16848	33258	16488	-16977	33465	33418
2,75	16803	-17115	33918	16618	-16984	33602	16915	-17184	34099	33873
3,00	16764	-17090	33854	16546	-16870	33416	16756	-16948	33704	33658
3,25	16752	-17055	33807				16740	-17043	33783	33795
3,50	16747	-17029	33776	16571	-16936	33507	16679	-17059	33738	33674
4,00	16687	-16963	33650	17071	-17271	34342	16721	-17003	33724	33905
4,50	16599	-16815	33414	17341	-17704	35045	16543	-16915	33458	33972

A curva de resposta do sinal resultante deste experimento pode ser observada na Figura A3.2.

FIGURA A3.2 - CURVA DE INTENSIDADE DOS SINAIS DE RPE DO NTH



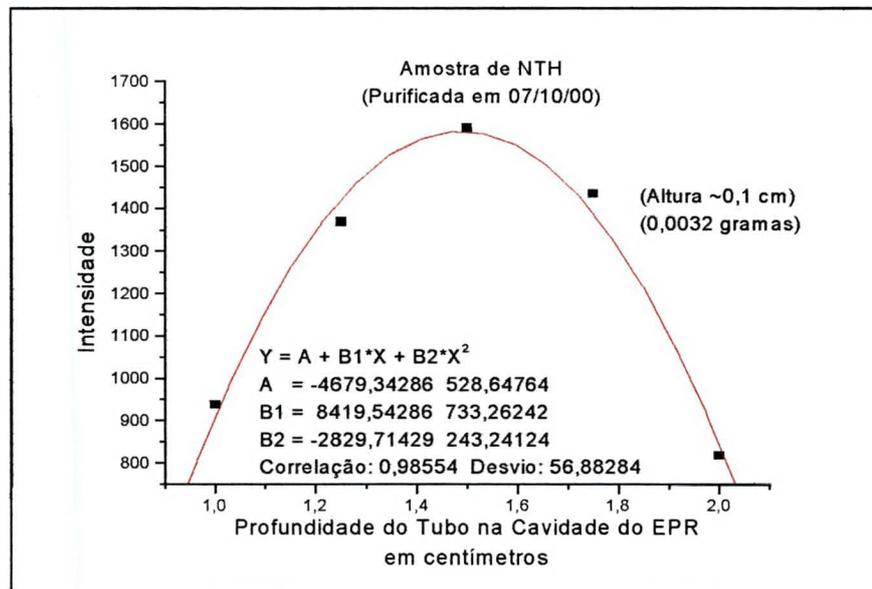
O perfil observado no gráfico da Figura A3.2 é bastante semelhante ao do "weak pitch" (Figura A3.1), exceto para a região C. Na amostra de NTH observa-se

uma linearidade maior nesta região, sugerindo que existe uma maior homogeneidade do material, se comparado ao "weak pitch", uma vez que supõem-se tratar de um produto puro. No caso do "weak pitch", tem-se uma mistura de KCl com um produto com radical orgânico, o que dificulta sua perfeita homogeneização.

Outra diferença entre os dois gráficos é a intensidade do sinal. No NTH a intensidade é 10 vezes maior que no caso do "weak pitch", mesmo com ajuste nos parâmetros de registro de sinal do espectrômetro. Esta diferença nos parâmetros de aquisição invalida uma comparação direta da intensidade dos sinais.

Uma vez que existia uma janela de leitura onde o sinal registrado é proporcional à quantidade de amostra na cavidade (região B), um outro experimento foi feito onde mediu-se nesta região uma amostra pequena (aproximadamente 0,1 cm de altura), para se observar a sua resposta do sinal de RPE nesta região era linear, com a amostra em diferentes pontos, independentemente da altura.

FIGURA A3.3 CURVA DE INTENSIDADE DO SINAL DE RPE NA REGIÃO CENTRAL DA CAVIDADE



Na Figura A3.3 pode-se observar que a resposta não é linear, sendo mais intensa quando amostra está a 1,5 cm da escala utilizada, o que provavelmente representa o centro da cavidade. A razão desta não linearidade pode estar relacionada

com o fato de que apenas no centro das bobinas do magneto as linhas de força são paralelas, e a perturbação sobre a amostra e sobre o detetor é máxima. Desta forma a perturbação sentida por spins fora do centro da cavidade não induz no detetor de intensidade o mesmo efeito provocado por spins localizados no centro da cavidade.

Desta forma, qualquer experimento de caráter quantitativo fica muito prejudicado, pois mesmo para amostras grandes o resultado do sinal na região B será subestimado pela não uniformidade de resposta.

Permanece válida a comparação direta da intensidade de sinais de amostra de tamanho grande, maior que a altura da cavidade, bem homogêneas, desde que os resultados sejam tidos como qualitativos, visto que a intensidade registrada é uma integração das contribuições de spins sentidas com intensidades diferentes pelo detetor.

Para medidas quantitativas seria necessário o uso de padrões infinitesimais<sup>13</sup> com quantidades conhecidas de spins, viabilizando uma curva de calibração do aparelho, quando então se poderia relacionar diretamente a intensidade do sinal com o número de spins da amostra.

Sob o aspecto qualitativo, para estimar qual seria a densidade de spins desemparelhados em uma amostra, admitindo que o ajuste dos parâmetros de aquisição do espectrômetro tivessem uma resposta linear de sinal, fazendo-se as correções necessárias poderiam ser usados os dados da região C das Figuras A3.1 e A3.2, que representariam a resposta homogênea dos spins na amostra e portanto deveriam ser uma reta.

Os dados da região central de B também poderiam ser usados, desde que fossem registradas as duas medidas (padrão e amostra) absolutamente na mesma

---

<sup>13</sup> O termo infinitesimal neste contexto significa um volume de amostra pequeno o suficiente, para que a altura da amostra no tubo de quartzo não seja superior ao diâmetro interno do tubo utilizado. A razão para esta condição está relacionada com a resposta não linear do detetor de sinal no interior da cavidade de análise do Espectrômetro de RPE. Com a possibilidade de se ajustar a amostra apenas no sentido vertical dentro da cavidade, deve-se garantir que a amostra esteja sujeita a um campo magnético, o mais homogêneo possível e o sinal seja registrado na região de maior sensibilidade do detetor.

altura, para evitar o problema de resposta não homogênea causada pela não linearidade do sinal nas diversas posições da cavidade. Este cuidado não é necessário para as medidas da região C, pela suposta e necessária homogeneidade do material e portanto pela constância do sinal.

## **ANEXO 1 - PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS**

- 24<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Poços de Caldas - MG, de 28 a 31 de Maio de 2001. Título do Primeiro Trabalho: Espectro-Eletroquímica UV-Vis e RPE de Compostos Dibenzo-Tetraazaanulenos de Níquel e Cobre (O trabalho foi classificado em primeiro lugar na categoria Química Inorgânica), Título do Segundo Trabalho: Estudo do Encapsulamento de Tetraazamacrocíclicos de Níquel e Cobre em Zeólitas do Tipo NaY.
- VIII Encontro de Química da Região Sul em Santa Cruz do Sul - RS, de 08 a 10 de Novembro de 2000. Título do trabalho: Síntese e Caracterização de Compostos Macrocíclicos Análogos a Metaloporfirinas com Interesse Catalítico.
- XXVI Congresso dos Químicos Teóricos de Expressão Latina em Caxambú, MG, de 03 a 09 de setembro de 2000, com o trabalho Estudo Mecânico-Quântico do copolímero Semicondutor MEH-PPV+DCN-PV.
- 23<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Poços de Caldas - MG, de 23 a 26 de Maio de 2000. Título do trabalho: Complexos Macrocíclicos Tetraazaanulenos: Síntese e Caracterização Eletroquímica e Cálculos Teóricos.
- X Simpósio Brasileiro de Química Teórica em Caxambú, MG, de 21 a 24 de novembro de 1999, com o trabalho Semiempirical Calculations on the Redox Potentials and UV-Visible Spectrum of Tetraazaannulenes.
- VII Encontro de Química da Região Sul em Tubarão - SC, de 03 a 05 de Novembro de 1999. Título do trabalho: Construção de um Fotômetro Portátil de Luz Vermelha para o Ensino Médio Experimental.
- VI Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos em Curitiba, de 11 a 13 de Agosto de 1999, com o trabalho Dióxido de Titânio - TiO<sub>2</sub> - Um pigmento de nossa alimentação usado como catalisador na degradação de poluentes orgânicos.
- 22<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Poços de Caldas - MG, de 25 a 28 de Maio de 1999. Título do trabalho: Síntese e Caracterização de Complexos Macrocíclicos Tetraazaanulenos.
- 21<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Poços de Caldas - MG, de 25 a 28 de Maio de 1998. Título do trabalho: Síntese e Caracterização de Complexos Macrocíclicos Tetraazaanulenos.
- XXXIII International Conference on Coordination Chemistry em Florença, na Itália, de 30 de Agosto a 4 de Setembro de 1998. Título do trabalho: Synthesis and Characterization of Tetraazaannulene Macrocyclic Complexes of Copper II and Nickel II.

## **ANEXO 2 - PUBLICAÇÕES**

# Semiempirical calculations on the redox potentials and electronic absorption spectrum of tetraazaannulenes

G.R. Friedermann\*, S. Nakagaki, J.D. Da Motta Neto

Department of Chemistry, C. Politécnico, University of Paraná (UFPR), P.O. Box 19081, Jardim das Américas, Curitiba, PR 81531-990, Brazil

Accepted 27 March 2000

## Abstract

In this work we have carried out empirical Hückel and semiempirical INDO/S MO calculations on a few tetraazaannulene compounds and obtained an estimate for the redox potentials of 17,21-dichloro-5,7,12,14-tetramethyl-dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]-tetraaza[14]annulene. Our calculated value of 0.79 V for the oxidation potential is very close to the experimental value of 0.73 V. For the still unknown reduction potential, we have obtained a value close to  $-2.2$  V. We are also interested in the UV–visible spectra of some of these compounds. We have obtained the absorption electronic spectra of the free ligands using the INDO/S technique as parametrized by Zerner and coworkers. As expected, the calculated spectra is associated with  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitations: the strong absorptions at 344, 274, 250, and 224 nm of the observed spectrum are all very well described. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Tetraazaannulene; Semiempirical; Solvent effects; Spectroscopy; Redox potential

## 1. Introduction

Tetraazaannulenes are molecules that exhibit a cyclic structure built around a transition metal ( $\text{Ni}^{++}$  and  $\text{Cu}^{++}$  are the usual templates) [1–7]. The interest in these compounds arises from their relationship with the naturally occurring macrocycles, the prime examples being porphyrin rings present in biological systems such as hemoglobins, cytochrome P450 and chlorophylls [6]. Furthermore, electropolymerized films of nickel complexes on electrode surfaces are used to promote the reduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{HCOO}^-$  [8]. The facility to introduce variations on the structure of these compounds allows for the exploration of structure–function relationships (of

the synthetic compounds) that cannot be easily examined in the natural compounds [1,5,6]. The dibenzotetraaza[14]annulene and porphyrin ligands have four coplanar nitrogen atoms and possess a high number of double bonds in the ligand framework, but the dibenzotetraaza[14]annulene are Hückel antiaromatic ( $4n$ ), unlike the porphyrins that are aromatic ( $4n + 2$ ) systems [9]. In this work, we focus on five tetraazaannulene compounds (shown in Fig. 1): dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulene (TAA); its tetramethyl derivative TMTAA; its 6,13-dimethyl-derivative DMTAA; the 6,13-dimethyl-ditoluyl-derivative DDMTAA; and finally 17,21-dichloro-5,7,12,14-tetramethyl-dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulene ( $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$ ). Their macrocyclic structures exhibit nearly planar conformations [1–6], except for TMTAA and  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$ , who adopt saddle-shaped conformations due to sterical distortions provoked by

\* Corresponding author.

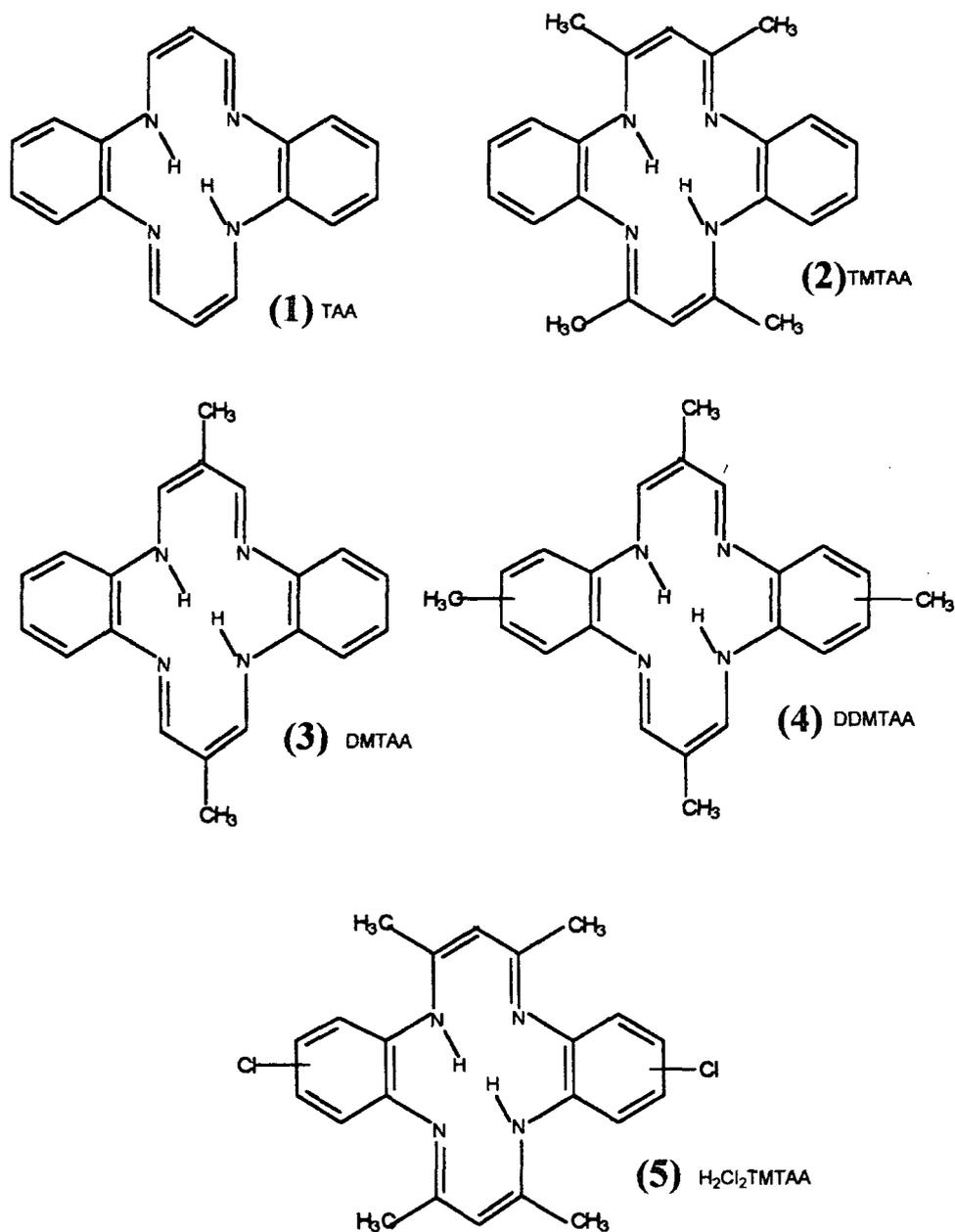


Fig. 1. Molecular structures of tetraazaannulenes.

the insertion of the four methyl groups. We have initially performed simple Hückel MO calculations on all compounds, in order to test the well known correlation between the HOMO and LUMO energies and the reduction potentials as described in Bock and Heilbronner [10]. Further regression using the results of the intermediate neglect of differential overlap

(INDO)/S calculations allowed us to obtain estimates for the oxidation and reduction potentials for H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>TMTAA. The oxidation potentials for this compound are known to be 0.73 and 1.18 V [11]. The reduction potential (expected to be as low as -2.3 V) is not easy to be measured, due to limitations imposed by solvent, electrode, etc.

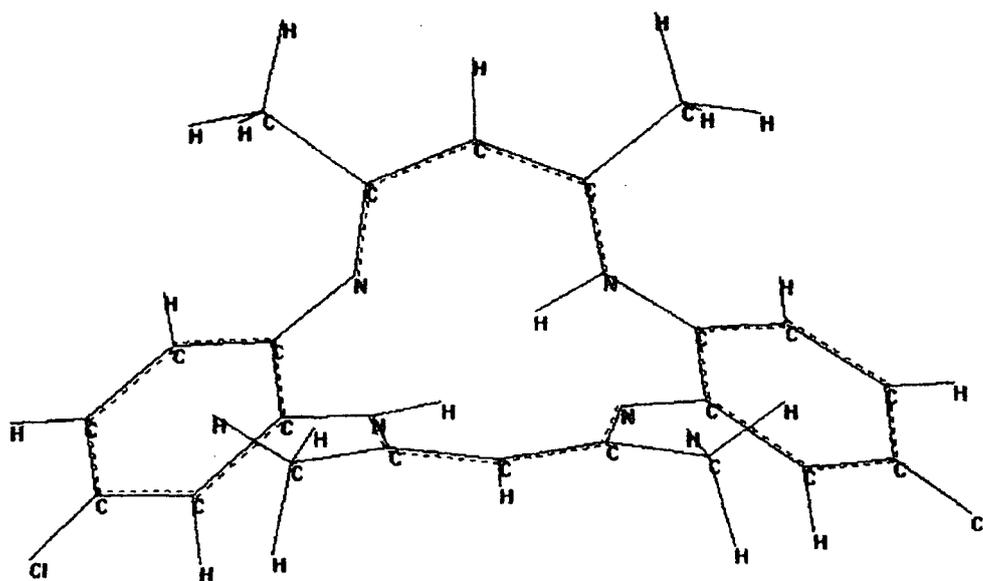


Fig. 2. Conformational structure of  $H_2Cl_2TMTAA$ .

## 2. Computational details

Fig. 2 shows the geometry of the  $H_2Cl_2TMTAA$  compound, obtained by adding chlorines to the X-ray geometry [12] of TMTAA, which has been used as template. The geometries of the other compounds have been obtained by inclusion of methyl groups on the X-ray structure of TAA [13]. We have carried out SCF calculations using INDO/1 Hamiltonian [14] as parametrized for spectroscopy by Zerner and coworkers [15–19]. The two-center, one-electron (resonance) integrals for nickel were chosen  $\beta(s) = \beta(p) = -1.0$  eV and  $\beta(d) = -32.0$  eV [18,19]. The two-center, two-electron integrals  $\gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$  were calculated by a modified Mataga–Nishimoto recipe [20,21]. The resulting vectors were used in subsequent configuration interaction (CI) calculations which included only the ground state plus single excitations. The ZINDO™ code [22] also allows for inclusion of the solvent effects in the Hamiltonian within the continuum model [23,24] and the description of bulk dielectric effects is included in the form of one of the several implementations of the self-consistent reaction field (SCRF) [25–29]: we have used a modified Hamiltonian in the formulation suggested by

Karelson and Zerner (see theory B, Refs. [30,31])

$$H' = H_0 + \vec{g} \cdot \langle \psi | \vec{\mu} | \psi \rangle$$

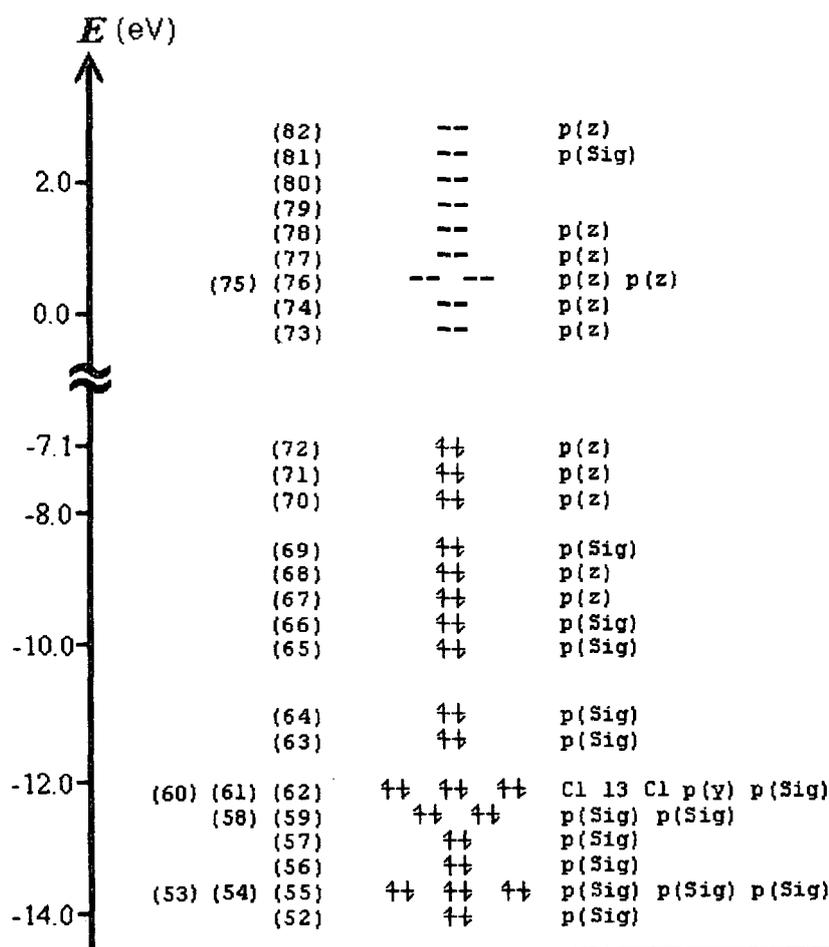
where  $\psi$  is the electronic wave function of the molecule,  $\vec{\mu}$  the dipole moment operator and the reaction field tensor  $\vec{g}$  a function of the dielectric properties of the solvent ( $\epsilon$ ) and the size of the cavity ( $a_0$ , calculated from the solute mass density)

$$g(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot \frac{1}{a_0^3}$$

All calculations have been carried out with the ZINDO™ code [22], running under the FreeBSD operational system in a CyberMax personal computer at the Department of Chemistry of the University of Paraná (UFPR).

## 3. Results and discussion

Fig. 3 presents the results of the restricted Hartree–Fock (RHF) calculations of the electronic structure of

Fig. 3. RHF molecular orbital diagram of H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>TMTAA.Table 1  
Redox properties of tetraazaannulenes as calculated by the INDO/S technique

Compound	Orbital energies (eV)			Experimental redox potentials (V)	
	LUMO	HOMO	HOMO-LUMO	$E_{\text{red}}$	$E_{\text{ox}}$
TAA	-0.38	-6.74	-6.36	-1.77	0.75
TMTAA	0.14	-6.95	-7.09	-2.25	0.79
DMTAA	-0.37	-6.60	-6.23	-1.85	0.64
DDMTAA	-0.34	-6.53	-6.19	-1.85	0.55
H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TMTAA	-0.15	-7.16	-7.01	?	0.73
<i>Predicted potentials for H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>TMTAA (V) <sup>a</sup></i>					
$E_{\text{red}}$	-2.00	-2.38	-2.21		
$E_{\text{ox}}$	0.71	0.95	0.79		

<sup>a</sup> Obtained by simple linear correlation of the experimental potentials with the calculated orbital energies, as described by Heilbronner and Bock [9].

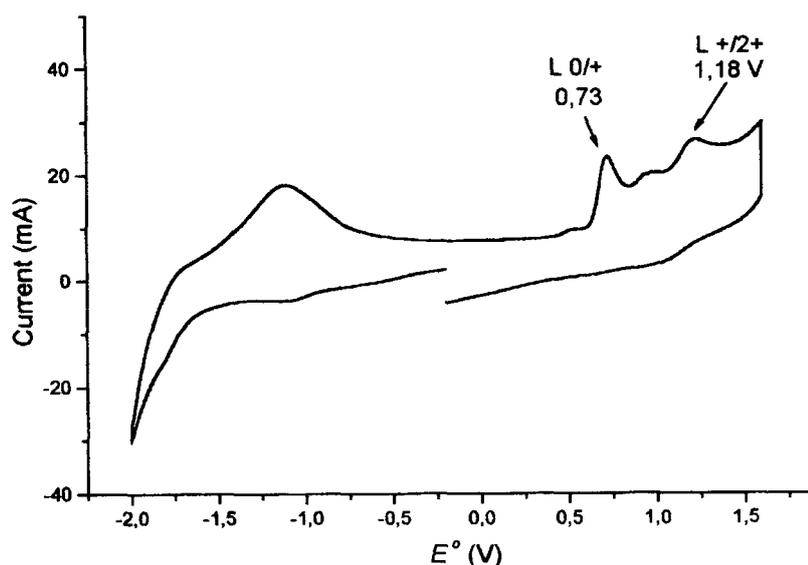


Fig. 4. Cyclic voltammogram of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$ . Scan rate =  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Pt working and counter electrodes, Ag/AgCl reference electrode,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAHFP in acetonitrile.

$\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$ . As expected, for all ligands considered herein both the HOMO and LUMO are  $\pi$  orbitals of the tetraazaannulene moiety. The calculated ionization potential of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  is close to  $7.1 \text{ eV}$ .

### 3.1. INDO/S description of the redox potentials of the tetraazaannulene series

Table 1 shows the orbital energies (calculated at the SCF level with the INDO/S technique) along with the

Table 2  
INDO/S + SCRF calculated spectral transition energies for the  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  complex in acetonitrile

Transition	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (nm)}$	$f_{\text{calcd.}}$	Assignment (CI vector)
1 → 2	26646	375	0.009	46% (72 → 73), 27% (71 → 74)
1 → 3	30837	<b>324</b>	<b>1.018</b>	36% (72 → 74), 30% (71 → 73)
1 → 4	32401	<b>308</b>	<b>0.358</b>	21% (68 → 75), 11% (71 → 75)
1 → 5	33336	<b>300</b>	<b>0.199</b>	14% (67 → 76)
1 → 6	33657	297	0.092	24% (72 → 75), 17% (70 → 75)
1 → 7	34647	288	0.031	18% (72 → 77), 11% (70 → 76)
1 → 8	36469	274	0.054	20% (70 → 76), 15% (72 → 77)
1 → 9	37848	264	0.060	17% (67 → 76), 15% (69 → 76)
1 → 10	37965	<b>263</b>	<b>0.234</b>	20% (71 → 73), 12% (72 → 74)
1 → 11	39300	254	0.065	16% (69 → 73), 11% (70 → 78)
1 → 12	39436	253	0.036	
1 → 13	41206	<b>242</b>	<b>0.190</b>	19% (70 → 74), 13% (70 → 77)
1 → 14	41146	243	0.037	22% (72 → 73), 11% (71 → 74)
1 → 15	40028	249	0.013	13% (70 → 73), 12% (72 → 74)
1 → 16	39629	252	0.014	17% (68 → 80), 16% (68 → 79)
1 → 17	41689	<b>239</b>	<b>0.200</b>	17% (68 → 73)
1 → 18	42594	235	0.072	17% (72 → 79), 16% (70 → 80)
1 → 19	42738	234	0.004	20% (72 → 75), 17% (68 → 74)
1 → 20	41383	241	0.006	

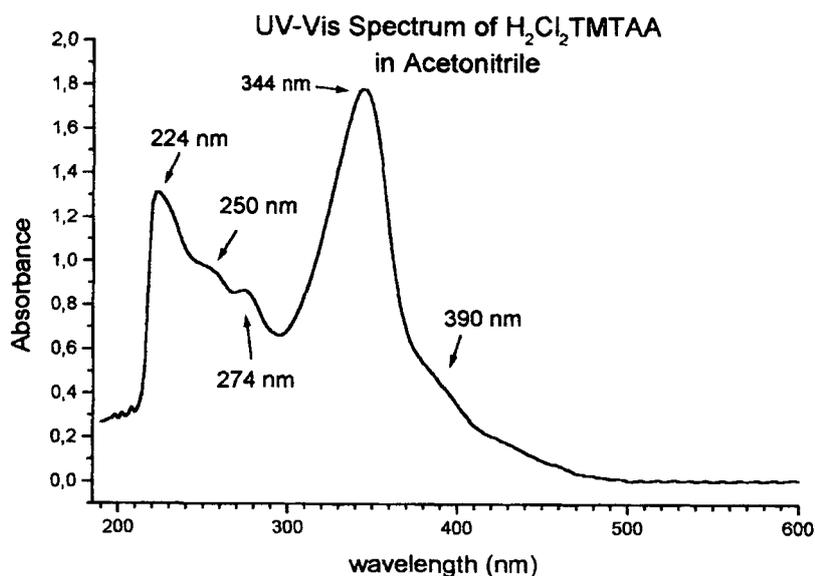


Fig. 5. UV-visible spectrum of the complex in acetonitrile.

description of the electrochemistry of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$ . The obtainment of the cyclic voltammogram of this compound (Fig. 4) is not trivial, since  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  is not easily obtained from the metallic complex using procedure described by Goedken and Weiss [3]. One can verify by simple inspection of Table 1 and Fig. 4 that the predicted first oxidation potential of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  ( $\sim 0.79$  V) is very close to the experimental value of 0.73 V [11,33].

In addition, we observe that the reduction potential of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  should be very close to that of TMTAA ( $-2.25$  V) [1] due to the structural similarities (Fig. 1). Furthermore, the actual measurement of the extremely low reduction potential of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  is not possible due to possible reduction of the solvent below  $-2.0$  V. We have not managed to obtain a potential this low due to the severe experimental constraints (changes in electrolyte, solvent, electrode etc. would be necessary).

### 3.2. Spectroscopy of the free ligands

The absorption electronic spectra of the (yellowish) free ligands present very intense,  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions at 344 nm. Table 2 shows the calculated (INDO/S) absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  in acetonitrile. The first calculated transition is located at 375 nm and has only 46% HOMO  $\rightarrow$  LUMO character (more

severe CI mixing affects all the calculated vectors). The following calculated transition is located at 324 nm and corresponds to the very intense absorption at 344 nm observed in the experimental spectrum (Fig. 5).

Next we have three medium bands at 263, 242 and 239 nm. For the sake of comparison, we show in Fig. 5 the observed spectrum of  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TMTAA}$  in acetonitrile (the solvent in which the free ligands exhibit better solubility). Analysis of the calculated assignments below 220 nm is difficult because the solvent absorption precludes comparison with the observed UV-visible spectrum in this range.

### 3.3. Spectroscopy of nickel and copper complexes

Nickel tetraazaannulenes exhibit a characteristic intense ( $\epsilon$  larger than  $4000\text{--}8000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) band between 550 and 600 nm (dark green). This band is usually associated with a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition since  $d\text{--}d^*$  transitions do not exhibit molar absorptivity values that high [1,11,32]. We are currently working towards the obtainment of UV-visible spectra of nickel and copper tetraazaannulenes in order to carry out comparisons to preliminary INDO/S calculations on the spectroscopy of these compounds [33].

#### 4. Concluding remarks

In this work we have studied the electrochemistry and spectroscopy of tetraazaannulene ligands. INDO/S calculations allowed us to obtain an estimate for the still unknown reduction potential of H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>TMTAA. This potential is difficult to measure with the usual available techniques. On the other hand, our calculated oxidation potential matches very well the experimental value of 0.73 V [11]. Our calculated (INDO/S) electronic spectrum is in excellent agreement with the observed UV-visible spectrum. Details of the experimental part (especially the synthesis of tetraazaannulene compounds) of this work are described elsewhere [2,3,6,33].

#### Acknowledgements

The authors are very indebted to Dr Carlos J. da Cunha (UFPR) and Prof. Antonio S. Mangrich (UFPR) for several discussions and suggestions. Dr Suely M. Drechsel (UFPR) provided invaluable help in the electrochemical experiments.

#### References

- [1] P.J. Lukes, A.C. McGregor, T. Clifford, J. Crayston, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4697.
- [2] S.T. Purrington, B.W. Knight, R.D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta* 223 (1994) 187.
- [3] V.L. Goedken, M.C. Weiss, *Inorg. Synth.* (1980) 115.
- [4] K.M. Kadish, D. Schaeper, L.A. Bottomley, M. Tsutsui, R.L. Bobsein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42 (1980) 469.
- [5] D.R. Neves, J.C. Dabrowiak, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 129.
- [6] C.L. Bailey, R.D. Bereman, D.P. Rillema, R. Novak, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 933.
- [7] A. Klose, J. Hesschenbrouck, E. Solari, M. Latronico, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Organomet. Chem.* 591 (1999) 45.
- [8] A. Deronzier, M.J. Marques, *J. Electroanal. Chem.* 265 (1989) 341.
- [9] P. Mountford, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 105.
- [10] E. Heilbronner, K. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, vol. 2, Chemie GmbH, Weinheim, 1970 (chap. 12, pp. 369–385).
- [11] C.L. Bailey, R. Bereman, D. Rillema, R. Novak, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3956.
- [12] V.L. Goedken, J.J. Pluth, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8014.
- [13] E. Sister, E. Gottfried, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 600.
- [14] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2026.
- [15] J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 32 (1973) 111.
- [16] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589.
- [17] W.P. Anderson, W.D. Edwards, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2728.
- [18] W.P. Anderson, T.R. Cundari, R.S. Dragoe, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1.
- [19] W.P. Anderson, T.R. Cundari, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 39 (1991) 31.
- [20] N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 12 (1957) 335.
- [21] N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 13 (1957) 140.
- [22] M.C. Zerner, ZINDO program, University of Florida, Gainesville, FL.
- [23] O. Tapia, O. Goscinski, *Mol. Phys.* 29 (1975) 1653.
- [24] E. Scrocco, J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 115.
- [25] J.-L. Rivail, D. Rinaldi, *Chem. Phys.* 18 (1976) 233.
- [26] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117.
- [27] A.R. Katritzky, M.C. Zerner, M.M. Karelson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7213.
- [28] M.M. Karelson, T. Tamm, A.R. Katritzky, M. Szafran, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 37 (1990) 1.
- [29] M.A. Thompson, M.C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7828.
- [30] M.M. Karelson, M.C. Zerner, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6949.
- [31] M. Szafran, M.M. Karelson, A.R. Katritzky, J. Koput, M.C. Zerner, *Comput. Chem.* 14 (1993) 371.
- [32] L.A. Nafie, R.W. Pastor, J.C. Dabrowiak, W.H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1976) 8007.
- [33] G.R. Friedermann, S. Nakagaki, in preparation.