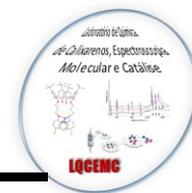


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIENCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

RENAN SANTINI BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cu^{2+} , Pd^{2+}
e Ru^{2+} COM FENANTROLINAS MODIFICADAS**

Diadema
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

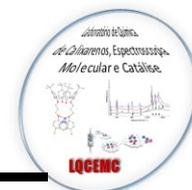
RENAN SANTINI BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cu^{2+} , Pd^{2+}
e Ru^{2+} COM FENANTROLINAS MODIFICADAS**

Trabalho de conclusão da unidade curricular
Projetos Dirigidos em Química, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Bacharel em
Química.

Profa. Dra. IZILDA A. BAGATIN
Orientadora

Diadema
2021



Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Santini, Renan
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cu²⁺,
Pd²⁺ e Ru²⁺ COM FENANTROLINAS MODIFICADAS / Renan
Santini. -- Diadema, 2021.
49 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientador: Izilda A. Bagatin

1. Fenantrolina. 2. Eletroquímica. 3. Coordenação. 4. Voltametria
cíclica. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Agradecimentos

Desde o término do meu ensino fundamental eu já sabia qual a área e o que eu queria estudar caso eu fizesse faculdade. Durante este período até a chegada a faculdade em si fui rodeado de pessoas que sempre me apoiaram, sejam elas pessoas que conheci durante meu ensino médio ou até mesmo as grandes amizades que fiz por meio de jogos, deixo aqui meu muito obrigado.

Gostaria de agradecer as tantas pessoas que passaram no decorrer da minha graduação e deixaram um pouco do alto astral e apoio em meio a apresentações de congressos e outros eventos acadêmicos.

Agradeço a minha família por sempre me apoiar nas decisões que fiz e no caminho que ia seguir, às vezes é muito difícil ver um caminho que leva anos para se concretizar e esse apoio foi fundamental.

Um agradecimento especial aos meus amigos, Ângela, Guilherme e Gashu que sempre estavam presentes ajudando nas dificuldades de cada matéria e nos trabalhos em grupo além do apoio.

Agradecer a minha orientadora Izilda, que teve a maior missão de me aguentar por longos anos e me ensinar cada passo a passo de um laboratório de pesquisa e o passo a passo reacional e racional para me tornar um pesquisador.

Um grande obrigado a todos os meus colegas de laboratório que já passaram pelo grandíssimo lab 11 e também aos que ainda estão lá presentes, as discussões e conversas sempre serviram para incentivar e aprender sobre cada parte, a troca de experiências sobre outras áreas que foi muito rica.

E por último claro me agradecer por não desistir e ir até o fim com tudo isso.

Resumo

O trabalho se baseou na modificação do ligante de partida 1,10-fenantrolina uma vez que é um ligante diimínicos por conta das ligações C=N existentes, sendo estas o sítio coordenante que foram abordados para a coordenação dos metais. As modificações feitas neste trabalho foram para criar moléculas com potenciais propriedades luminescentes e eletroquímicas bem como adicionar novos sítios a partir da funcionalização das posições 5 e 6 da fenantrolina. Essas funcionalizações tiveram grupos adicionados à molécula inicial, desde carbonilas, representados pelo ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina, o qual apresenta sinais de RMN de ^1H em (ppm, 300 MHz, CDCl_3) 9,14 ppm (dd, 2H, $^4J = 1,63\text{Hz}$; $^3J = 4,64\text{Hz}$), 8,52 ppm (dd, 2H, $^4J = 1,87\text{Hz}$; $^3J = 7,81\text{Hz}$) e 7,6 ppm (dd, 2H, $^3J = 7,9\text{Hz}$) e sinais de RMN de ^1H em (ppm, 300 MHz, $\text{dmsO-}d_6$) 9,00 ppm (dd, 2H, $^4J = 1,83\text{Hz}$; $^3J = 4,58\text{Hz}$), 8,40 ppm (dd, 2H, $^4J = 1,61\text{Hz}$; $^3J = 7,7\text{Hz}$) e 7,69 ppm (dd, 2H, $^3J = 7,8\text{Hz}$, possuindo uma característica quasi-reversível na análise de voltametria cíclica; até grupos diaminas, sendo estes com uma característica irreversível em sua análise voltamétrica, mostrando assim que diferentes modificações do ligante base podem nos mostrar resultados totalmente diferentes de suas propriedades. As caracterizações no FTIR dos ligantes também foram feitas e pode-se observar para o ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina as seguintes frequências: 1413 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$), 1555 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$), 1580 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$), 1686 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) e 3065 cm^{-1} ($\nu_{\text{ar}}\text{C-H}$). Através do comportamento espectroeletroquímico e com o uso da equação de Nernst foi possível determinar quantos elétrons estavam envolvidos em cada processo e, pela análise simultânea do espectro de UV-Vis, também inferir onde ocorre a oxidação ou redução na molécula.

Palavras-chave: Fenantrolina, eletroquímica, coordenação, voltametria cíclica.

Abstract

The work was based on the modification of the ligand 1,10-phenanthroline since it is a diimine ligand due to the existing C=N bonds, which are the coordinating sites addressed for the coordination of metals. The modifications made in this work were to create molecules with potential luminescent and electrochemical properties and add new sites from the functionalization of the 5 and 6 positions of phenanthroline. These functionalization had groups added to the initial molecule, from carbonyls, represented by the ligand 5,6-dione-1,10-phenanthroline, which presents ^1H NMR signals at (ppm, 300 MHz, CDCl_3) 9.14 ppm (dd, 2H, $^4\text{J} = 1.63\text{Hz}$; $^3\text{J} = 4.64\text{Hz}$), 8.52 ppm (dd, 2H, $^4\text{J} = 1.87\text{Hz}$; $^3\text{J} = 7.81\text{Hz}$) and 7.6 ppm (dd, 2H, $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$) and ^1H NMR signals at (ppm, 300MHz, DMSO-d_6) 9.00ppm (dd, 2H, $^4\text{J} = 1.83\text{Hz}$; $^3\text{J} = 4.58\text{Hz}$), 8.40ppm (dd, 2H, $^4\text{J} = 1.61\text{Hz}$; $^3\text{J} = 7.7\text{Hz}$) and 7.69 ppm (dd, 2H, $^3\text{J} = 7.8\text{ Hz}$), having a quasi-reversible characteristic in the analysis of cyclic voltammetry; even diamine groups, which have a characteristic irreversible in its voltametric analysis, thus showing that different modifications of the base ligand can show us results that are totally different from its properties. the following frequencies: 1413 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$), 1555 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$), 1580 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$), 1686 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) and 3065 cm^{-1} ($\nu_{\text{ar}}\text{C-H}$). Regarding the spectroelectrochemical behavior with the relationship of the Nernst equation, it is possible to establish how many electrons are involved in the process and by the simultaneous analysis of the UV-Vis spectrum, also infer wherein the molecule oxidation and reduction are taking place.

Keywords: Phenanthroline, electrochemistry, coordination, cyclic voltammetry.

Sumário

1. Introdução	11
1.1 Compostos de Coordenação	11
1.2 Ligante 1,10-Fenantrolina	11
1.3 Voltametria Cíclica de compostos de coordenação	14
2. Objetivo	16
3. Parte experimental	17
3.1 Materiais e métodos	17
3.2 Sínteses	18
3.2.1 5,6-diona-1,10-fenantrolina (1)	18
3.2.2 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina (2)	19
3.2.3 5,6-diamina-1,10-fenantrolina (3)	19
3.2.4 [Cu(5,6-diona-1,10-fenantrolina)(H₂O)₂]²⁺ (4)	20
3.2.5 [PdCl₂(5,6-diona-1,10-fenantrolina)] (5)	20
3.2.6 [Ru(NO)Cl₃(5,6-diona-1,10-fenantrolina)]²⁺ (6)	21
3.2.7 [Ru(bpy)₂(5,6-dioxima,1,10-fenantrolina)] (7)	21
4. Resultados e discussão	23
4.1 Espectroscopia na região do infravermelho	23
4.2 Ressonância Magnética Nuclear	26
4.3 Voltametria Cíclica	29
4.4 Comportamento espectroeletróquímico	38
5. Conclusões	46
6. Perspectivas futuras	47
7. Referências	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: exemplo de ligante diiminico	11
Figura 2: Exemplo de rotas sintéticas para as modificações do ligante da base	13
Figura 3: Exemplo de rota sintética para a modificações de diona para diol da base	13
Figura 4: Exemplo de sistema multicomponente do ligante base.....	14
Figura 5 : Espectros na região do Infravermelho dos compostos (1) ao (7) em pastilhas de KBr.	25
Figura 6: RMN de ^1H do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina e do complexo $[\text{PdCl}_2(5,6\text{-diona-1,10-fenantrolina})]$. em DMSO-d_6	27
Figura 7: RMN de ^1H dos ligantes 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina em DMSO-d_6	28
Figura 8: RMN de ^1H dos ligantes 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 5,6-diamina-1,10-fenantrolina em DMSO-d_6	29
Figura 9: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.	30
Figura 10: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ DMF.....	31
Figura 11: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.....	32
Figura 12: Voltamograma cíclico de (4) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.	33
Figura 13: Voltamograma cíclico de (5) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.	34
Figura 14: Voltamograma cíclico de (6) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.	35
Figura 15: Voltamograma cíclico de (7) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.	36
Figura 16: Gráfico de velocidade de varredura x corrente de pico de (1) em acetonitrila.....	37

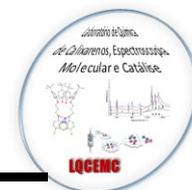


Figura 17: Gráfico de velocidade de varredura x corrente de pico de (1) em DMF.	37
Figura 18: Comportamento espectroeletroquímico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	38
Figura 19: Gráfico de Nernst para o ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina.....	39
Figura 20: Comportamento espectroeletroquímico de (7) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	40
Figura 21: Gráfico de Nernst para (7).....	41
Figura 22: Comportamento espectroeletroquímico de (7) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	41
Figura 23: Gráfico de Nernst para (7).....	42
Figura 24: Comportamento espectroeletroquímico de (7) na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	42
Figura 25: Gráfico de Nernst para (7).....	43
Figura 26: Comportamento espectroeletroquímico de (2) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	44
Figura 27: Comportamento espectroeletroquímico de (6) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em DMF.....	45
Figura 28: Gráfico de Nernst para (6) em DMF	45

Lista de siglas

DNA - ácido desoxirribonucleico

UV – Ultravioleta

PDT – Terapia fotodinâmica

MLCT - Transferência de carga metal-ligante

ICT - Transferência de carga intramolecular

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

RMN - Ressonância magnética nuclear

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

CCD – Cromatografia em camada delgada

TLC – Cromatografia em camada fina

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMF- Dimetilformamida

PPM- Parte por milhão

EPH- Eletrodo padrão de hidrogênio

E_{1/2} – Potencial de meia onda

TG - Termogravimetria

1 Introdução

1.1 Compostos de Coordenação

Um complexo é a combinação de um ácido de Lewis, representado pelos diferentes átomos metálicos discutidos neste trabalho, os cátions Cu^{2+} , Pd^{2+} e Ru^{2+} , com várias bases de Lewis¹, estas denominados ligantes, os quais serão os doadores de elétrons para a formação da ligação². Um dos interesses da Química de Coordenação é o estudo das interações de como os átomos centrais podem afetar as propriedades luminescentes, magnética ou eletroquímicas de diferentes ligantes³. Entre esses, um dos mais estudados e pesquisados tem sido os ligantes diimínicos, exemplo mostrado na figura 1, os quais apresentam propriedades de coordenação e diferentes características conforme o metal de transição coordenado⁴.

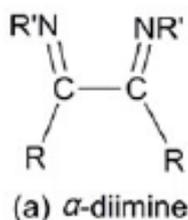


Figura 1: exemplo de ligante diimínico³

1.2 Ligante 1,10-Fenantrolina

Muitos ligantes diimínicos têm sido objeto de estudo com foco em sistemas multicomponentes, ressaltando a 1,10-fenantrolina como um ligante bidentado clássico para metais de transição, o qual exerce um importante papel no desenvolvimento da química de coordenação e ainda continua a ser de interesse como material de partida versátil para a química orgânica, inorgânica e

supramolecular.

Um bom exemplo é o complexo com ligante misto luminescente, possuindo a 1,10-fenantrolina como um intercalador de DNA (ácido desoxirribonucleico), mostrando atividade de clivagem tanto na presença de luz UV (ultravioleta) como de luz visível, envolvendo a formação de oxigênio singleto. Esta eficiente clivagem com luz visível torna-o importante composto para aplicação em PDT (terapia fotodinâmica), sendo muito estável em pH fisiológico⁵. Por outro lado, um outro complexo de Ru (II) era sensível como sensor de pH e adequado para a rota emissiva⁶ MLCT (transferência de carga metal-ligante), adequado como intercalador de DNA⁷ por conta de sua estrutura planar. A 5,6-dihidroxifenantrolina é conveniente reagente que leva a síntese de macrociclo com Crown-éter e similares, o qual incorporado diretamente a uma fenantrolina, liga a íons metálicos, e tem capacidade de sinalizar a ligação de espécies hospedeiras no macrociclo⁷. Sistemas similares com Crown-éteres acoplados a $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ foram construídos com o objetivo de sinalizar a presença de íons metais alcalinos⁸ estudar as propriedades eletroquímicas e fotofísicas de complexos heterodinucleares⁹ e sistemas estendidos¹⁰.

Outro tipo de molécula incorporando a estrutura doador-receptor-doador (D-A-D) π -conjugada, permitiu modular as propriedades de emissão da transferência de carga intramolecular (ICT) característica do cromóforo D-A-D, e a coordenação de Pt(II) a sítio diimínico facilitou a ICT a induzir um deslocamento da emissão para o vermelho^{10,11}.

Sabendo da importância dos ligantes diimínicos nos estudos da Química de Coordenação vemos algumas modificações de grupos funcionais frente ao ligante base 1,10-fenantrolina, como descrito na figura 2, onde mostram rotas

sintéticas para adições de grupos carbonilas e modificações para oximas e diaminas¹², bem como também a modificação para um diol¹³ como descrito na figura 3.

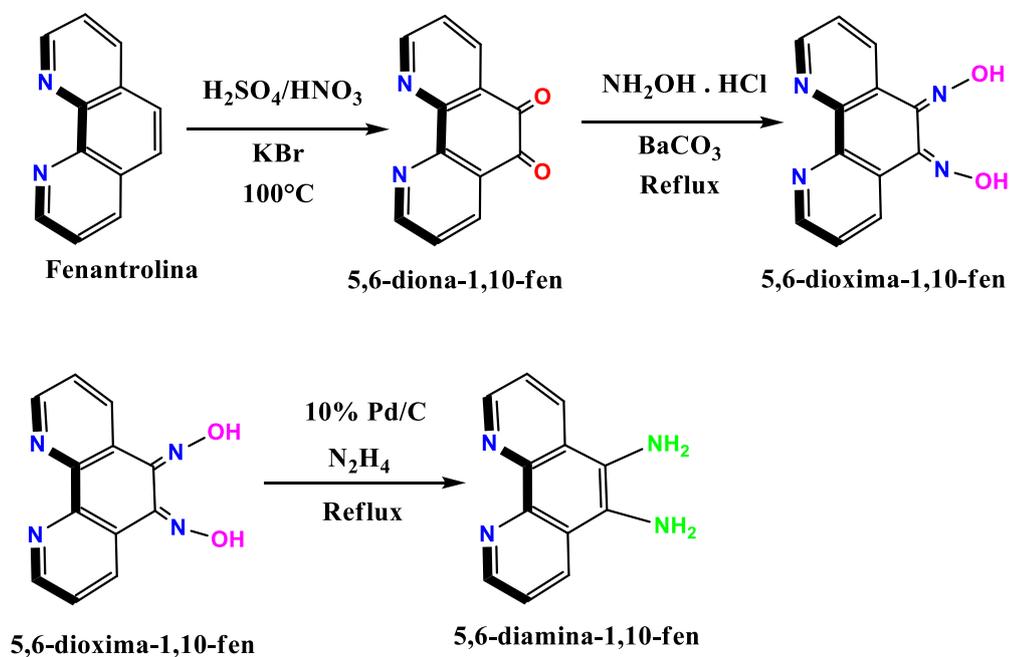


Figura 2: Exemplo de rotas sintéticas para as modificações do ligante da base¹²

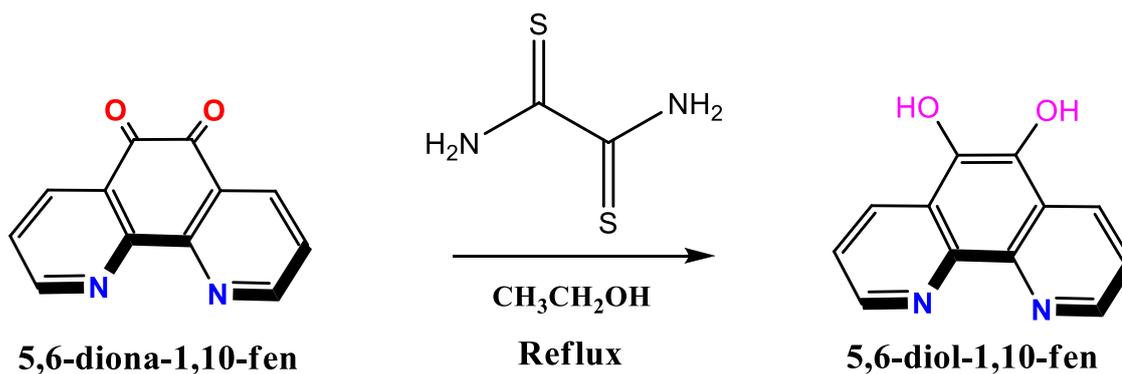


Figura 3: Exemplo de rota sintética para a modificações de diona para diol da base¹³

Outras moléculas já sintetizadas mostram a possibilidade das reações de

mudança de grupo funcional a partir do complexo, sem necessitar da etapa do ligante livre¹⁴, como vemos na figura 4.

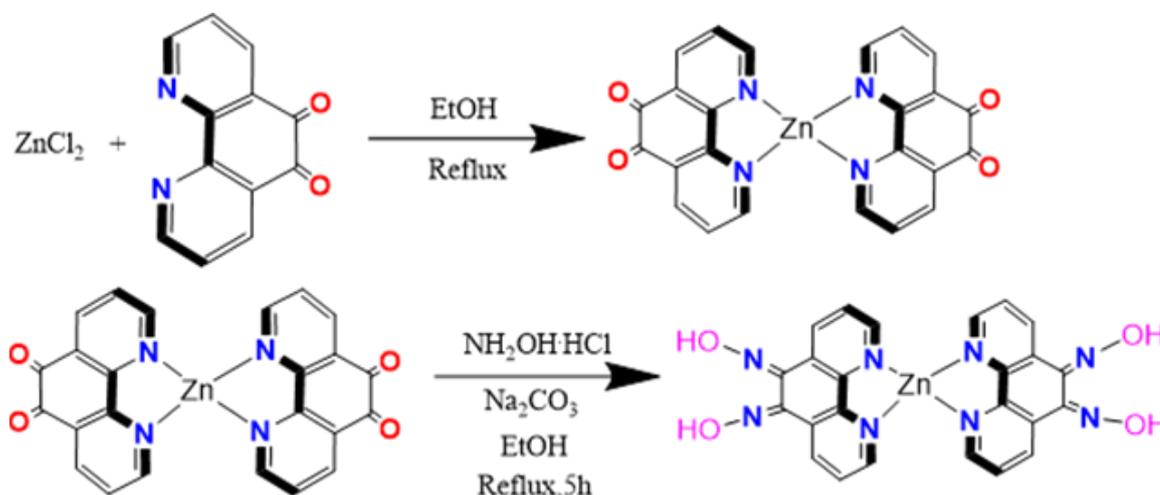
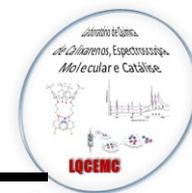


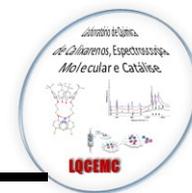
Figura 4: Exemplo de sistema multicomponente do ligante base¹⁴

1.3 Voltametria Cíclica de compostos de coordenação

O uso de ligantes com processos redox conhecidos com diferentes metais de transição podem gerar propriedades eletroquimicamente promissoras¹⁵. Uma das modificações feitas à 1,10-fenantrolina incorpora um grupo carbonila nas posições 5 e 6 deste ligante base, formando a 5,6-diona-1,10-fenantrolina que apresenta um processo redox quase-reversível, a qual possui diferentes aplicações, como por exemplo a confecção de eletrodos modificados para detecção de metais tóxicos¹⁵. Compostos formado com o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ são amplamente estudados atrelados à fenantrolinas modificadas devido ao seus níveis de energia próximos do orbital 3d do rutênio e π^* do ligante¹⁵. Com base nisso os estudos voltamétricos dos compostos aqui sintetizados com fenantrolinas modificadas resultaram em mudanças nos potenciais do processo



redox do ligante quando comparado com o seu complexo, mudanças essas que podem ser utilizadas para confecção de eletrodos para sensoriamento de diferentes moléculas em futuro próximo.



2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e estudos de novos compostos de coordenação formados com fenantrolinas modificadas com foco em propriedades magnéticas e eletroquímicas. Os objetivos específicos são:

a) Síntese de derivados de 1,10-fenantrolina, através da funcionalização das posições 5 e 6, os quais podem formar compostos de coordenação com metais de transição, devido ao seu sítio aceitador de elétrons;

b) Caracterização dos ligantes e complexos por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear de H, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar CHN, para confirmação da estrutura e pureza dos compostos, voltametria cíclica e espectroeletroquímica;

c) Complexação dos metais Ru^{2+} , Cu^{2+} e Pd^{2+} nos derivados de 1,10-fenantrolina para estudo de propriedades eletroquímicas.

3 Parte experimental

3.1 Materiais e métodos

Todos os compostos em questão foram sintetizados em solventes de grau PA-ACS ou HPLC, e reagentes de grau PA-ACS de alta pureza, fazendo uso de vidrarias usuais de laboratório e do tipo Schlenk. As reações envolvidas foram realizadas sob atmosfera inerte, e acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) sobre sílica gel 60 ou alumina neutra 90 (0,25 mm de espessura, F254) da Merck.

O uso das técnicas de RMN ^1H , em DMSO, são essenciais a identificação da estrutura espacial do composto e a dinâmica da substância analisada através da posição dos sinais. Os espectros ^1H foram realizados em um aparelho da Bruker 300MHz, modelo Avance III 300.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em sistema AUTOLAB PGSTAT128N. Com o composto, foi preparada uma solução de concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ou DMF, utilizando como eletrólito de referência Ag/Ag^+ em concentração $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ em perclorato de tetrabutylamônio (TBAClO_4 em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila). Utilizou-se Pt como eletrodo de trabalho e fio de platina como eletrodo auxiliar. As velocidades de varredura foram de 10, 20, 50, 100 e 200 mV/s.

O comportamento espectroeletroquímico foi investigado pela combinação de um espectrofotômetro com detecção "diode array" modelo HP 8453 da Hewlett-Packard acoplado a um microcomputador, utilizando uma cela espectroeletroquímica de quartzo com caminho óptico de 0,05 cm. O sistema foi composto de uma rede de ouro como eletrodo de trabalho, um microeletrodo de

referência e um microeletrodo de platina como eletrodo auxiliar. O composto em concentração de 1×10^{-5} mol dm^{-3} foi dissolvido em TBAClO_4 ($0,1$ mol dm^{-3} em acetonitrila).

3.2 Sínteses

3.2.1 5,6-diona-1,10-fenantrolina (1)

Pesou-se 4,0g ($2,22 \times 10^{-2}$ mol) de 1,10-fenantrolina e 4,0g ($3,96 \times 10^{-2}$ mol) de KBr e permaneceu sob vácuo em um balão de 3 bocas por cerca de 20 minutos. Foi preparado uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, 40 mL de H_2SO_4 e 20 mL de HNO_3 , e resfriada. Montou-se o sistema de refluxo e adicionou-se aos poucos a mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, com agitação vigorosa. Em seguida, houve formação de gás avermelhado (NO_2). O sistema permaneceu sob refluxo e agitação por 1 dia, após isto a solução foi resfriada e adicionou 100 mL de água MiliQ, logo em seguida começou a neutralização da reação com uma solução de NaOH 30% (90g de NaOH em 300 mL de água). Foi utilizado cerca de 250-270 mL até alcançar para o pH = 6, e durante esta fase final da neutralização já havia formação de precipitado. Após a neutralização fez-se a extração da fase orgânica com cerca de 300-350 mL de clorofórmio, lavando o sistema com H_2O até pH = 7. Em seguida, foi adicionado Na_2SO_4 à solução, filtrado e concentrado. Após, adicionou cerca de 150 mL de etanol para precipitação, levando a geladeira ao final. Após refrigeração foi filtrado o precipitado de coloração amarelada e seco em dessecador. Rendimento: 77,64%

3.2.2 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina (2)

Pesou-se 0,100g ($4,8 \times 10^{-4}$ mol) de 5,6-diona-1,10-fenantrolina, 0,118g ($1,7 \times 10^{-3}$ mol) de hidroxilamina e 0,142g ($7,2 \times 10^{-4}$ mol) de BaCO_3 e manteve sob vácuo por cerca de 10 minutos. Ao balão foi adicionado apenas o ligante diona e o BaCO_3 , onde adicionou cerca de 30 mL de etanol degaseificado e manteve sob refluxo até total solubilização. Simultaneamente dissolveu a hidroxilamina em cerca de 20 mL de etanol degaseificado e após solubilização dos compostos, foi adicionada gota-gota ao balão inicial. Deixou-se sob refluxo e agitação. Após 3h de reação fez acompanhamento por TLC nos meios Ac. Etila/MeOH (9:1) e Hexano/Ac. Etila (4:1) em alumina além do acompanhamento dos espectros de UV/Vís. Depois de 24h a reação foi acompanhada pelos mesmos padrões, determinando o fim da mesma. Após isto a reação foi retirada e concentrada até a retirada de todo solvente. Em seguida foi preparado uma solução de HCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, adicionando-se cerca de 25 mL ao balão, deixando sob agitação por cerca de 30 min. Depois fez a filtração, onde o filtrado foi lavado com cerca de 15 mL de água MiliQ e 15 mL de etanol. O filtrado foi deixado no dessecador e pesado. Rendimento: 63,3%

3.2.3 5,6-diamina-1,10-fenantrolina (3)

Pesou-se 0,060g ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) de 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, 0,060g de catalisador Pd/C 10% e mediu-se 0,620 mL de Hidrazina (5×10^{-4} mol). Manteve-se os compostos pesados sob vácuo por cerca de 10 minutos, após isto adicionou-se cerca de 80 mL de etanol seco e deixou-se sob refluxo e agitação. Após 1h de refluxo preparou-se a solução de hidrazina, adicionou-se

os 0,62 mL de hidrazina a 10 mL de etanol seco, esta solução foi adicionada gota a gota lentamente na reação durante o período de cerca de 1 h. Após isto deixou-se reagindo por 12h. Como a reação usa catalisador, montou-se o sistema de filtração sob atmosfera inerte e fez-se uma “cama” de Celite no filtro para retirada dele. Filtrou-se a solução a quente e lavou-se a mesma com cerca de 70 mL de etanol. A solução filtrada foi seca no rotaevaporador e percebeu-se uma coloração amarelo-alaranjada da solução e do precipitado. Ao precipitado adicionou-se cerca de 30 mL de água MiliQ e fez-se um banho de gelo para precipitação. Rendimento:43,3%

3.2.4 [Cu(5,6-diona-1,10-fenantrolina)(H₂O)₂]²⁺ (4)

Pesou-se 0,050g ($2,4 \times 10^{-4}$ mol) de 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 0,032g ($1,3 \times 10^{-4}$ mol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O, foi deixado sob vácuo por cerca de 30 minutos. Montou-se o sistema de refluxo e a solução foi adicionado 30 mL de acetonitrila degaseificada, sendo observada uma coloração esverdeada ao início da reação. Após 4h de refluxo e agitação vigorosa, a solução foi resfriada e concentrada. Posteriormente foi preparado uma mistura de 10 mL de éter etílico/diclorometano (4:1) para precipitação e levado para refrigeração. Após 1 dia em refrigeração observou-se a presença de um precipitado de coloração verde e filtrou-se a amostra, secando-a em dessecador Rendimento: 64,04%

3.2.5 [PdCl₂(5,6-diona-1,10-fenantrolina)] (5)

Pesou-se 0,050g ($2,4 \times 10^{-4}$ mol) de 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 0,062g ($2,4 \times 10^{-4}$ mol) de PdCl₂(CH₃CN)₂ e foi deixado sob vácuo por cerca de 20

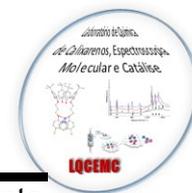
minutos. Foi montado o sistema de refluxo, em seguida adicionou-se 30 mL de acetona degaseificada ao sistema de refluxo a temperatura ambiente por 12 horas. Ao início da reação percebeu-se uma coloração alaranjada da solução, e durante a reação observou-se a mudança para uma coloração amarelada, que permaneceu deste modo até o final da reação. Ao final já havia presença de precipitado, sendo filtrada em seguida. Após a filtração deixou-se secando a amostra em dessecador. Rendimento: 77,42%

3.2.6 [Ru(NO)Cl₃(5,6-diona-1,10-fenantrolina)] (6)

Pesou-se 0,100g ($3,1 \times 10^{-4}$ mol) do nosso precursor RuNOCl₃ e 0,143g ($6,8 \times 10^{-4}$ mol) do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina os quais foram deixados sob vácuo por cerca de 15 minutos. Com isto foi montado o sistema de refluxo e adicionado cerca de 60 mL de etanol degaseificado e deixado sob refluxo. Após 24h foi feito o acompanhamento por TLC em alumina (Al₂O₃) em uma mistura de acetato de etila/metanol na proporção de (9:1) cujo R_f = 0,55 em alumina representando o fim da reação. A solução foi resfriada e concentrada por rotaevaporação. Após isto foi preparado uma mistura de éter etílico/diclorometano (4:1) em 10 mL e levou-se para refrigeração. Após 1 dia foi feita a filtração do precipitado e deixado em dessecador. Rendimento: 39,76%

3.2.7 [Ru(bpy)₂(5,6-dioxima,1,10-fenantrolina)]²⁺ (7)

Pesou-se 0,050g ($2,1 \times 10^{-4}$ mol) de 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina e 0,104g ($2,1 \times 10^{-4}$ mol) de Ru(Bpy)₂Cl₂. Pesou-se rapidamente os compostos e deixou-se sob vácuo por cerca de 10 minutos. Após isto montou-se o sistema de refluxo

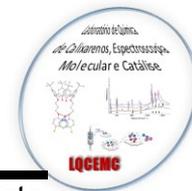


e adicionou-se cerca de 50 mL de CH₃CN HPLC, logo após a adição do solvente observou-se uma coloração roxa da reação. Após 1h de reação fez um acompanhamento por TLC e espectro no UV-Vís, sendo a TLC nos meios Acetato de etila/MeOH (9:1) e Hexano/Acetato de etila (4:1) ambas em sílica. Determinou-se o fim da reação após 24h. Ao fim da reação percebeu-se uma coloração alaranjada da solução. Concentrou-se a mesma e adicionou uma mistura para precipitação (éter/dicloro)..Após a precipitação e filtração, o produto foi deixado em dessecador para secagem. Rendimento: 44%

4 Resultados e discussão

4.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram feitos para os seguintes compostos: **(1)** 5,6-diona-1,10-fenantrolina, **(2)** 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, **(3)** 5,6-diamina-1,10-fenantrolina, **(4)** $[\text{Cu}(5,6\text{-diona-1,10-fenantrolina})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2$, **(5)** $[\text{PdCl}_2(5,6\text{-diona-1,10-fenantrolina})]$, **(6)** $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(5,6\text{-diona-1,10-fenantrolina})]^{2+}$, **(7)** $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(5,6\text{-dioxima-1,10-fenantrolina})]$ (fig. 5). O composto **(1)** apresenta as seguintes frequências: 1413 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1555 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 1686 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) e 3065 cm^{-1} ($\nu_{\text{ar C-H}}$). Em relação ao composto **(2)** vemos as seguintes frequências 1068 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1401 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-O}}$), 1505 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1566 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$)¹⁶, com isto podemos perceber a falta da frequência referente ao grupo carbonila presente no composto **(1)** e a presença do estiramento N-O, característico deste outro ligante, mostrando assim que houve a modificação planejada. Em relação aos complexos temos em **(4)**, no espectro na região do infravermelho, as seguintes frequências: 1429 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1574 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) e 3085 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$). Levando em conta as frequências base do ligante, foi observado um deslocamento das mesmas, sendo o deslocamento mais perceptível com relação a ligação C=N, mostrando onde ocorre a coordenação do metal ao ligante, ou seja, no nitrogênio imínico, sendo uma ligação de caráter covalente, onde o metal, no caso Cu^{2+} , perturba a ligação C=N¹⁷. Para **(5)**, no espectro na região do infravermelho, as seguintes frequências foram observadas: 1424 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1569 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) e 3035 cm^{-1} ($\nu_{\text{ar C-H}}$). Semelhante ao composto **(4)** foi observado um



maior deslocamento da frequência da ligação C=N referente do ligante, com isto foi possível saber o sítio coordenante, o nitrogênio imínico, por onde ocorre a coordenação do metal Pd²⁺. Com relação ao composto **(6)** apresenta no espectro na região do infravermelho, as seguintes frequências: 1435 cm⁻¹ (νC-N), 1576 cm⁻¹ (νC=C), 1619 cm⁻¹ (νC=N), 1702 cm⁻¹ (νC=O), 1893 cm⁻¹ (νN≡O), 3068 cm⁻¹ (νC-H). Ao ser analisado, o composto **(6)** mostrou a presença da frequência νN≡O característica, e deslocada em relação ao precursor utilizado (RuNOCl₃ em 1900 cm⁻¹), além da presença das frequências base do ligante apresentados em **(1)**, determinando que ocorreu de fato a coordenação entre os compostos citados, além de que foi observado um maior deslocamento da frequência νC=N, identificando o sítio coordenante (nitrogênio imínico). O composto **(7)** apresenta as seguintes frequências: 1068 cm⁻¹ (νC-N), 1410 cm⁻¹ (νN-O), 1566 cm⁻¹ (νC=N). Semelhante ao composto **(6)** vemos um maior deslocamento da frequência de estiramento da ligação (νC=N) frente as demais, com isto caracterizando a coordenação do nosso metal ao ligante, assim como o sítio coordenante, sendo pelo Nitrogênio imínico do ligante base.

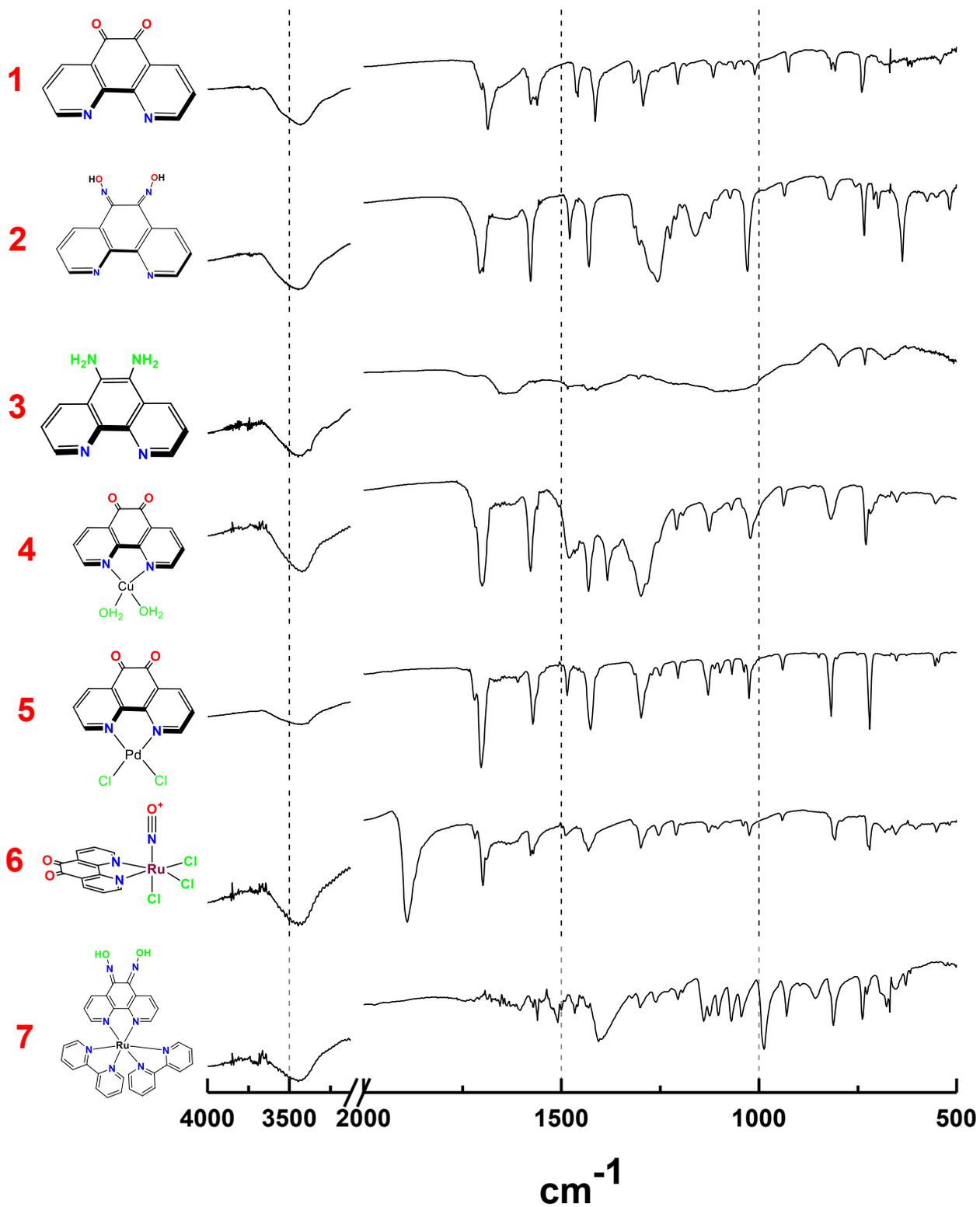


Figura 5: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos compostos (1) ao (7) em pastilhas de KBr.

4.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os compostos **(1)** 5,6-diona-1,10-fenantrolina, **(2)** 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, **(3)** 5,6-diamina-1,10-fenantrolina, **(5)** [PdCl₂(5,6-diona-1,10-fenantrolina)], foram analisados por ¹H RMN.

Os compostos: **(1)** 5,6-diona-1,10-fenantrolina, **(5)** [PdCl₂(5,6-diona-1,10-fenantrolina)]. foram analisados por ¹H RMN (fig. 6). O composto **(1)** apresenta sinais de RMN de ¹H em (ppm, 300 MHz, CDCl₃) 9,14 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,63Hz; ³J = 4,64Hz), 8,52 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,87Hz; ³J = 7,81Hz) e 7,6 ppm (dd, 2H, ³J = 7,9Hz) e sinais de RMN de ¹H em (ppm, 300 MHz, dms_o-*d*₆) 9,00 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,83Hz; ³J = 4,58Hz), 8,40 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,61Hz; ³J = 7,7Hz) e 7,69 ppm (dd, 2H, ³J = 7,77Hz) enquanto o composto **(5)** apresenta sinais de RMN de ¹H em (ppm, 300 MHz, dms_o-*d*₆): 9,25 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,47Hz; ³J = 5,73Hz), 8,80 ppm (dd, 2H, ⁴J = 1,28Hz; ³J = 7,92Hz), 8,05 ppm (dd, 2H, ³J = 7,9Hz) .

Foi observado um deslocamento dos sinais de RMN para esquerda, ou seja, para um campo mais desprotegido, sendo característica da coordenação, uma vez que existe a formação de uma ligação de caráter covalente coordenada com os nitrogênios imínico. A nuvem eletrônica do nitrogênio foi deslocada para o metal, no caso Pd²⁺, o que interfere na densidade eletrônica em torno dos hidrogênios, ou seja, deixando-os mais desprotegidos. Tendo como base as constantes de acoplamento, foi observado um maior deslocamento para o H_a, sendo este hidrogênio o mais desprotegido do ligante **(1)**, uma vez que está mais próximo do nitrogênio, que é eletronegativo.

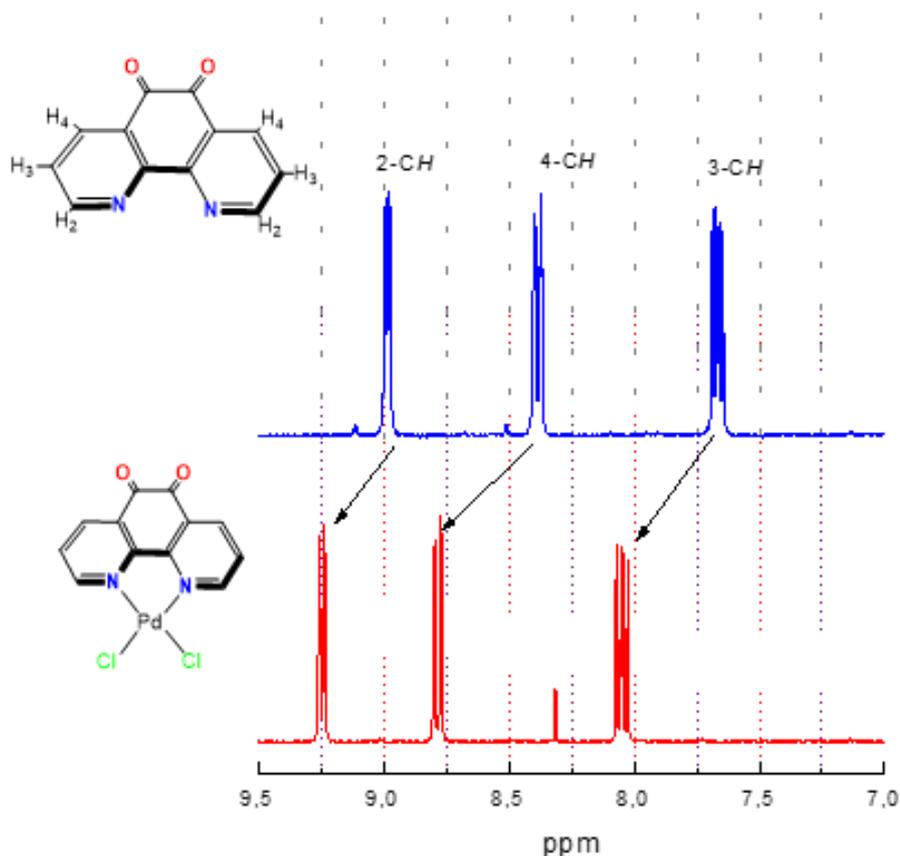


Figura 6: RMN de ^1H do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina e do complexo $[\text{PdCl}_2(5,6\text{-diona-1,10-fenantrolina})]$. em DMSO-d_6 .

Com base no RMN do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina observa-se que ao analisar o novo ligante aparecem 2 sinais em 13 ppm e 12,6 ppm, sendo estes sinais relativos aos grupos oximas¹⁸ (N-OH) presentes no nosso novo ligante (fig. 7). O restante dos sinais não sofre mudanças de deslocamentos, uma vez que a modificação foi apenas do grupo carbonila. O desdobramento dos sinais em 13 ppm está relacionado as possíveis configurações dos isômeros do ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, podendo os grupos funcionais estarem em Syn ou Anti¹⁶, o que mudaria a região química dos H, onde cada um sentiria o campo de uma forma diferente, desdobrando assim os sinais.

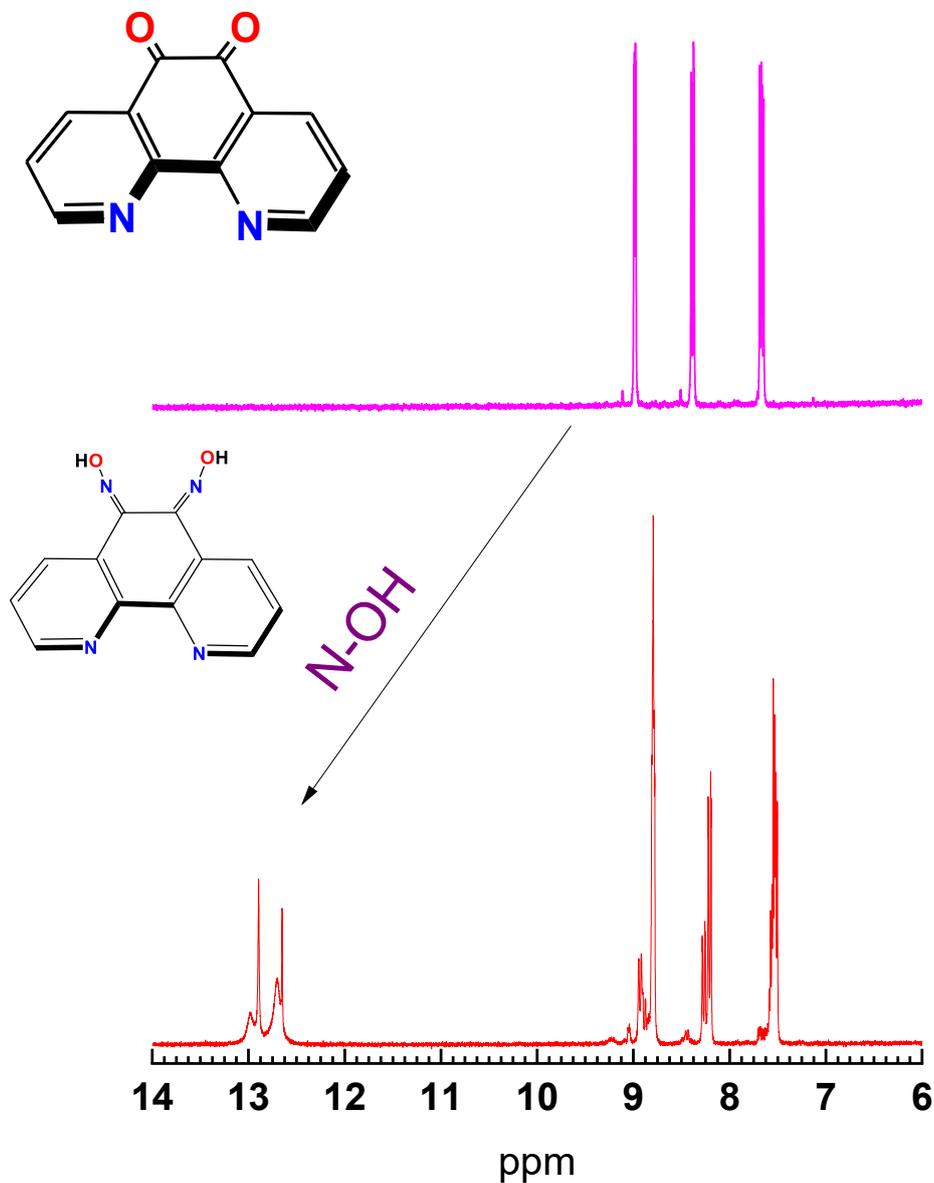


Figura 7: RMN de ^1H dos ligantes 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina em DMSO-d_6 .

5,6-Diamina-1,10-fenantrolina

Ao analisar o RMN do ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina frente a nova modificação para 5,6-diamina-1,10-fenantrolina (fig. 8), é possível ver que os sinais próximos de 12 e 13 ppm não são mais observados, sendo estes sinais

relativos ao grupo oxima (N-OH) e notamos a presença de um sinal em 5,2 ppm com uma integral de aproximadamente 4H, sendo este sinal associado ao grupo amino (NH₂), mostrando assim que obtivemos a nossa modificação do grupo funcional.

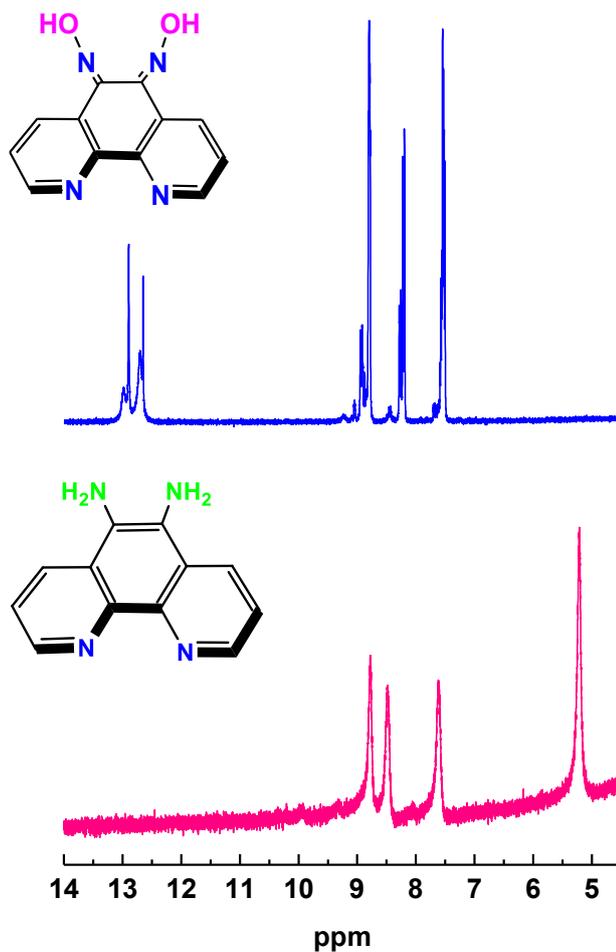


Figura 8: RMN de ¹H dos ligantes 5,6-diona-1,10-fenantrolina e 5,6-diamina-1,10-fenantrolina em DMSO-d₆

4.3 Voltametria Cíclica

Os compostos **(1)** 5,6-diona-1,10-fenantrolina, **(2)** 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, **(3)** 5,6-diamina-1,10-fenantrolina, **(4)** [Cu(5,6-diona-1,10-fenantrolina)(CH₃CN)₂](NO₃)₂, **(5)** [PdCl₂(5,6-diona-1,10-fenantrolina)], **(6)**

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(5,6\text{-diona-1,10\text{-fenantrolina})]$, (7) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(5,6\text{-dioxima,1,10\text{-fenantrolina})]^{2+}$, também foram analisados via eletroquímica, por voltametria cíclica e comportamento espectroelequímico.

Com relação ao composto (1) foi feito primeiramente em acetonitrila, solvente o qual o composto é solúvel, onde foi possível a visualização de um par quasi-reversível em $E_{1/2} = -0,29\text{V}$ vs EPH (fig. 9), característico do processo redox $(5,6\text{-diona-phen})^0/(5,6\text{-diona-phen})^-$.

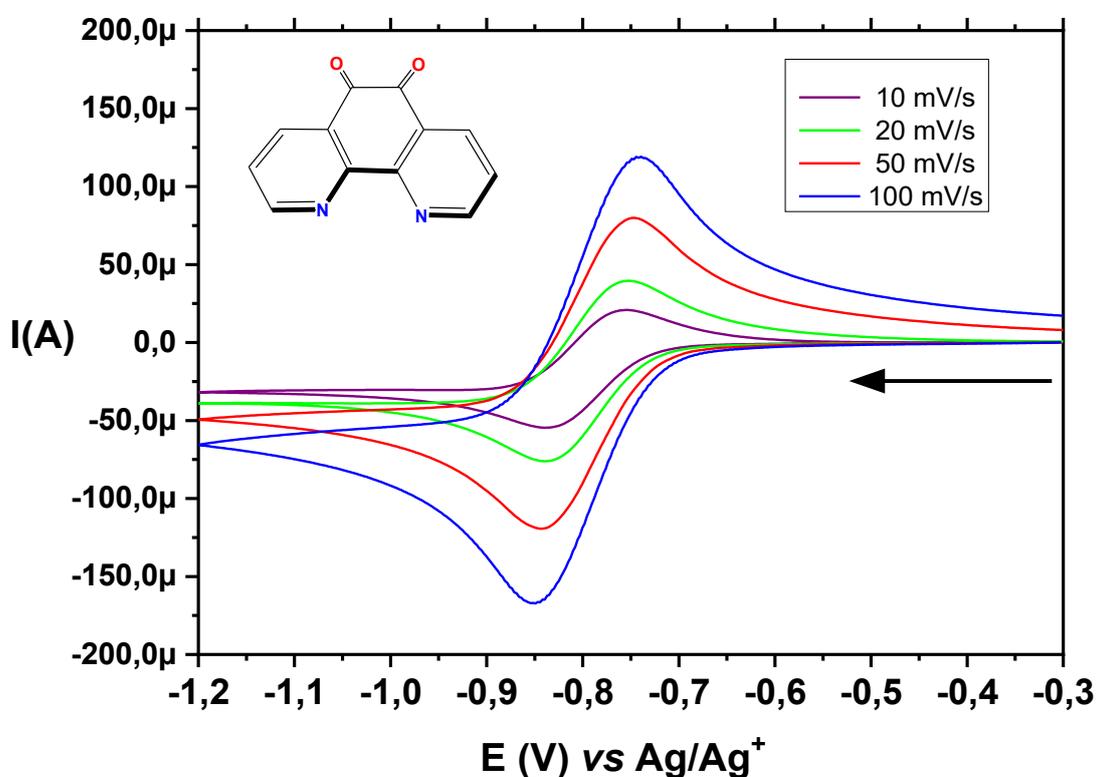


Figura 9: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.

A mesma medida também foi feita em outro solvente orgânico, neste caso o DMF, uma vez que os compostos subsequentes se mostraram insolúveis em acetonitrila, para que pudéssemos comparar com os complexos sintetizados e também para ver a faixa de potencial (V) do processo redox do composto (1)

onde também foi possível a visualização de um par quasi-reversível, uma vez que para o sistema ser considerado reversível ele deve cumprir alguns fatores, sendo eles a relação entre I_{pc}/I_{pa} deve ser 1, o $\Delta E=59$ mV/n entre outros, no caso dos nossos compostos o fator que não é cumprido para os sistemas classificados como quasi-reversível é o $\Delta E = 59$ mV/n, fator o qual ao nosso composto obtivemos um resultado de $\Delta E = 87$ mV/n, por isso a classificação como quasi-reversível apesar do voltamograma ter um aspecto totalmente reversível, em $E_{1/2} = -0,337V$ vs EPH (fig 10).

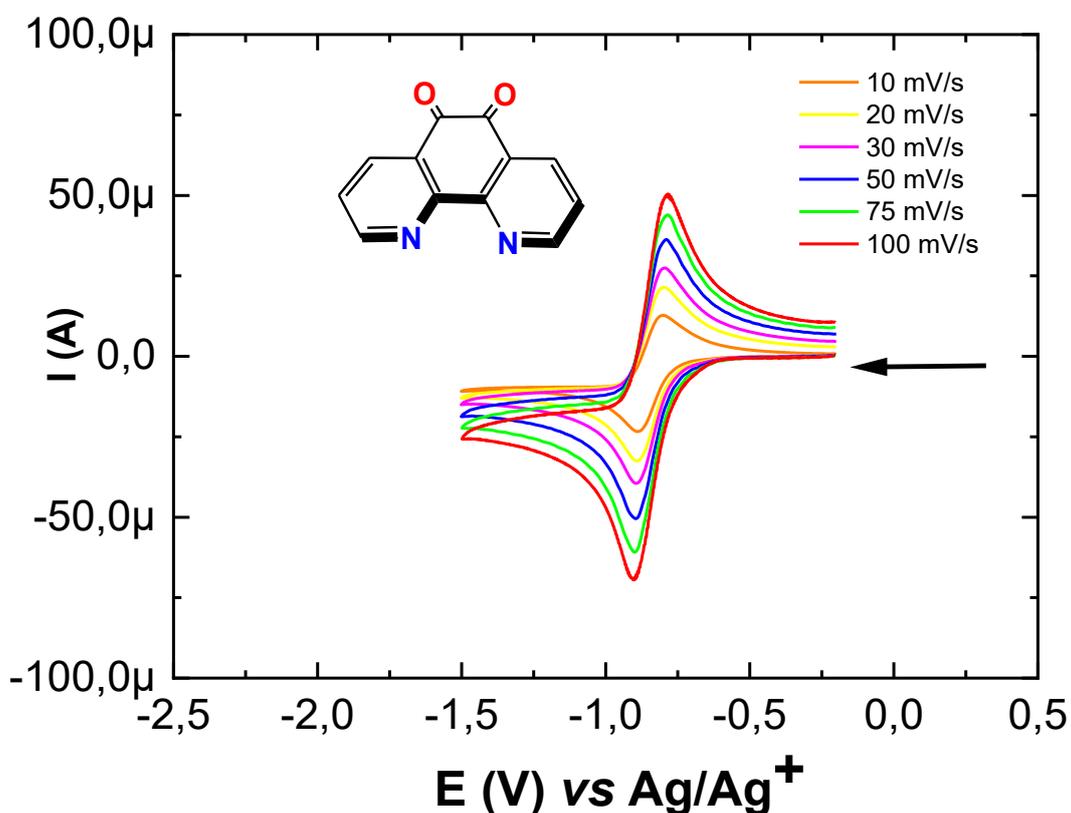


Figura 10: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina à concentração de 5×10^{-3} mol dm^{-3} DMF.

Para o composto **(2)** foi possível ver a presença de um sistema irreversível, uma vez que não temos um dos processos redox do composto, possivelmente

pois a molécula sofre modificação estrutural, assim impedindo o processo de volta a molécula inicial, diferentemente do ligante anterior à modificação, no caso a 5,6-diona-1,10-fenantrolina, que possui um sistema quasi-reversível bem característico.(fig. 11)

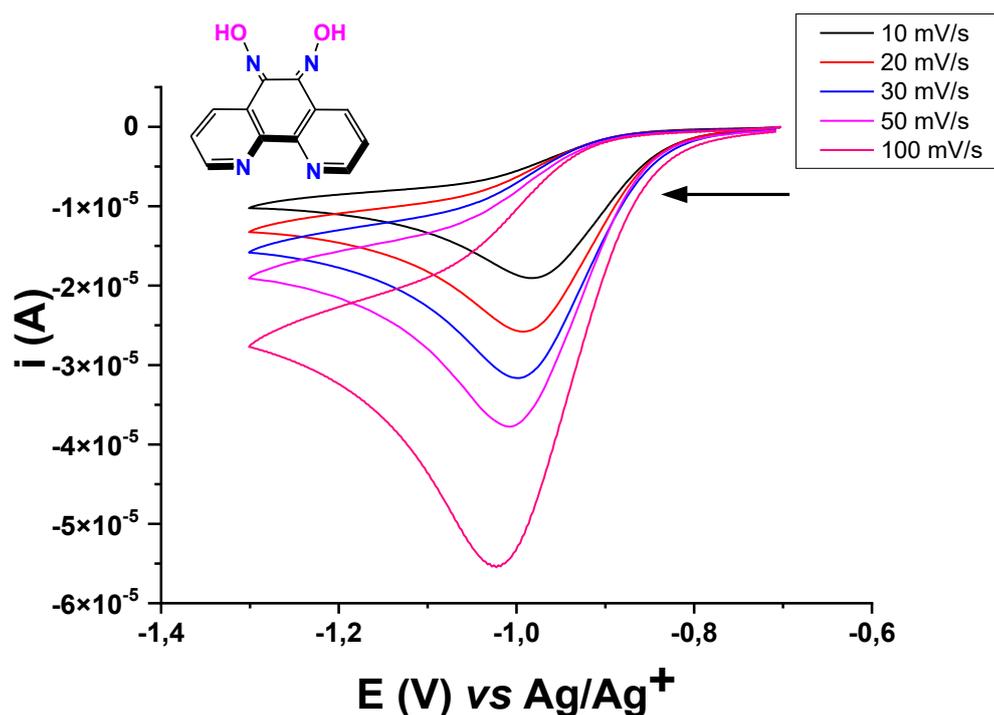


Figura 11: Voltamograma cíclico do ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.

A voltametria cíclica do composto **(4)** foi feita em DMF e mostrou a presença de um par quase-reversível em $E_{1/2} = -0,337\text{V}$ vs EPH (fig. 12) . Ao relacionar com o resultado do ligante **(1)** em DMF observou o mesmo resultado de $E_{1/2}$, o qual pode ser de uma característica deste complexo sintetizado de não ser eletroquimicamente estável, ou seja, sofre degradação com a passagem de corrente na análise voltamétrica.

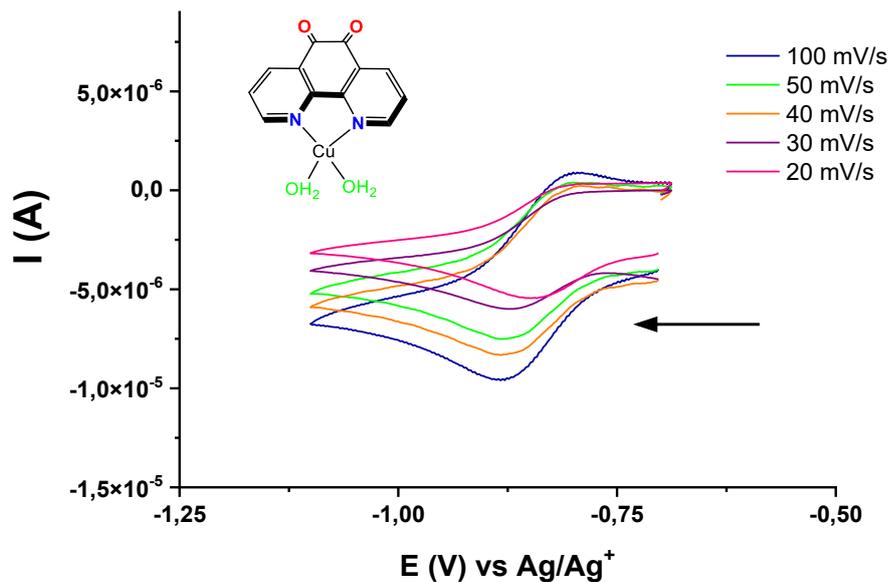


Figura 12: Voltamograma cíclico de (4) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.

No caso do composto (5) foi possível perceber que o mesmo mantém a característica de um par quasi-reversível, diferente do composto (4) o qual possuía um resultado semelhante de $E_{1/2}$ entre complexo e ligante, o composto com Pd^{2+} apresenta um resultado em $E_{1/2} = -0,017\text{V}$ vs EPH (fig. 13).

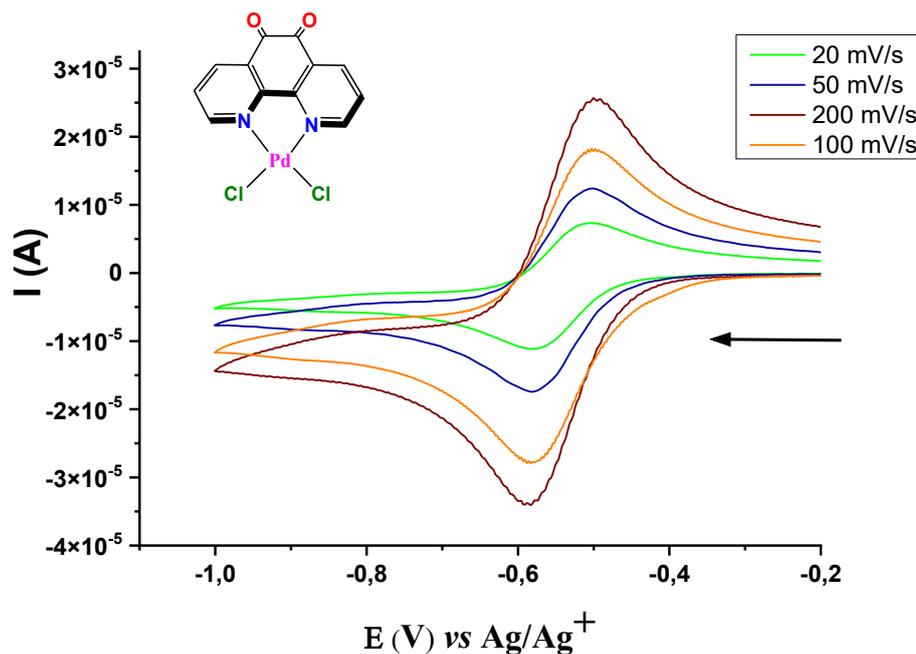


Figura 13: Voltamograma cíclico de (5) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.

Em relação ao composto (6) também podemos notar a presença do par quasi-reversível presente em $E_{1/2} 0,00\text{V vs EPH}$ (fig 14), sinal bem diferente se comparado com o do ligante de partida (1) o qual resultou em $E_{1/2} -0,337\text{V vs EPH}$. Podendo ser também mais um sinal de que houve a nossa coordenação, uma vez que a presença do metal irá modificar o potencial onde acontece o processo redox, podendo deixar o sistema mais propício a oxidação ou não. Vale ressaltar também que os compostos analisados em diferentes velocidades se mostram como sistemas bem comportados, uma vez que não ocorre degradação ou mudança no perfil no voltamograma devido as mudanças de velocidades.

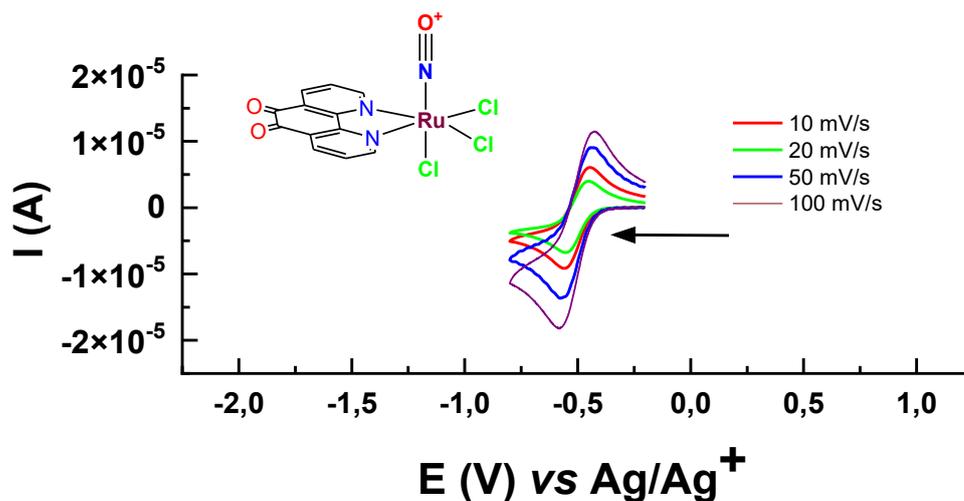


Figura 14: Voltamograma cíclico de (6) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.

Com relação a análise de voltametria cíclica de (7) (fig. 15) foi obtido um voltamograma com 3 áreas de interesse para análise, sendo cada área separada pois está relacionado ao potencial do ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina (região em vermelho), ao potencial da bipyridina (região em verde) e por último ao processo do $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ (região em azul), além de também ser possível calcular o $E_{1/2}$ do composto, onde o mesmo nos resultou em $E_{1/2} = -0,32 \text{ V vs EPH}$.

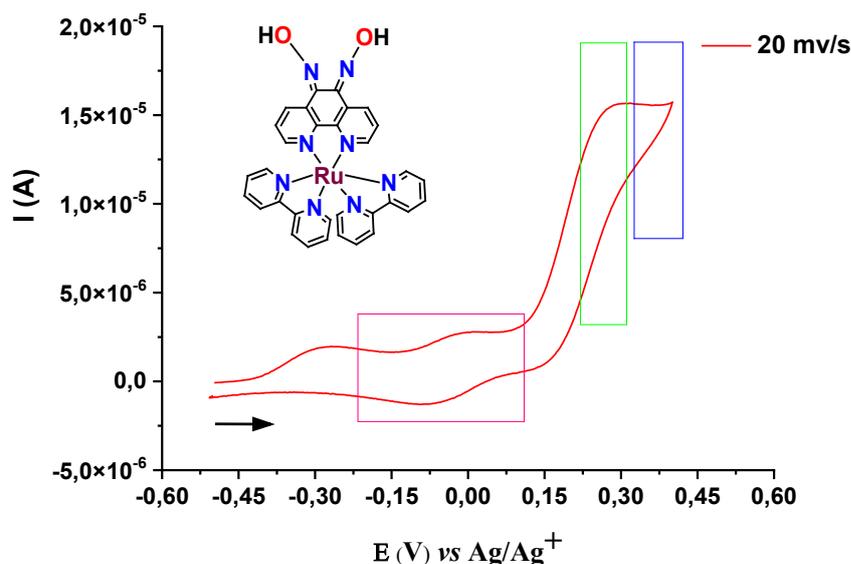


Figura 15: Voltamograma cíclico de (7) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF.

De forma geral, pela voltametria é possível retirar os dados de $E_{1/2}$ em comparação com os ligantes bases frente aos complexos, e que em todos, exceto o composto (4) que sofre degradação, tem visíveis variações de potencial onde ocorre o processo redox, informação a qual corrobora com o indicativo da coordenação bem como torna a redução dos pares redox dos ligantes mais simples de ocorrer.

Além das relações diretas da análise da voltametria cíclica também conseguimos extrair outra informação além dos potenciais dos processos redox. Via relação das correntes de pico com a velocidade de varredura utilizada nas análises de (1) (fig. 16 e 17) temos como saber qual é o tipo de processo envolvido no transporte de massa da solução à superfície do eletrodo de trabalho, local onde ocorre a reação eletroquímica. As figuras a seguir demonstram isso por conta da linearidade desta relação, uma vez que aplicada

a relação e provada a linearidade demonstra que o processo de transporte de massa que esta ocorrendo é difusional, processo o qual é o necessário para que possam ser feitas as análises de voltametria cíclica dos nossos compostos.

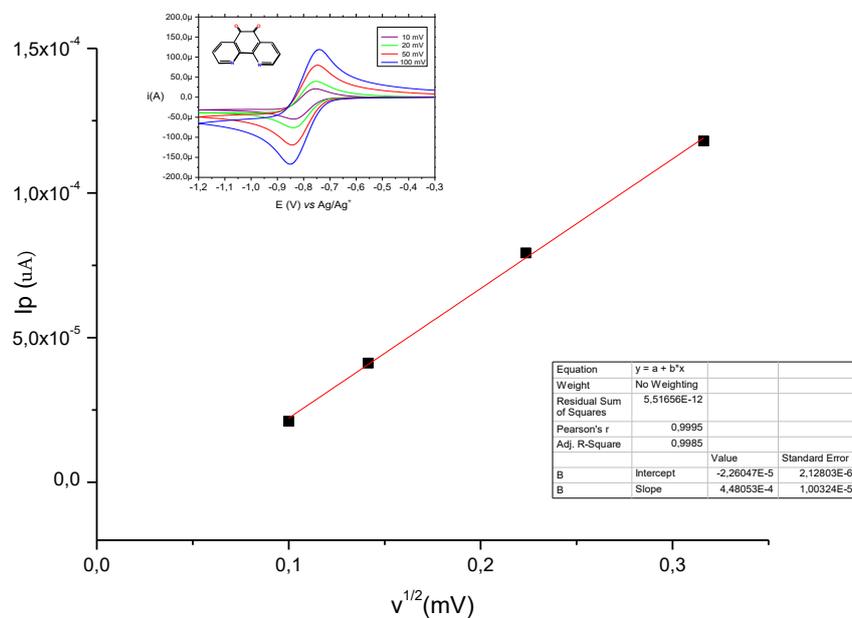


Figura 16: Gráfico de velocidade de varredura x corrente de pico de (1) em acetonitrila.

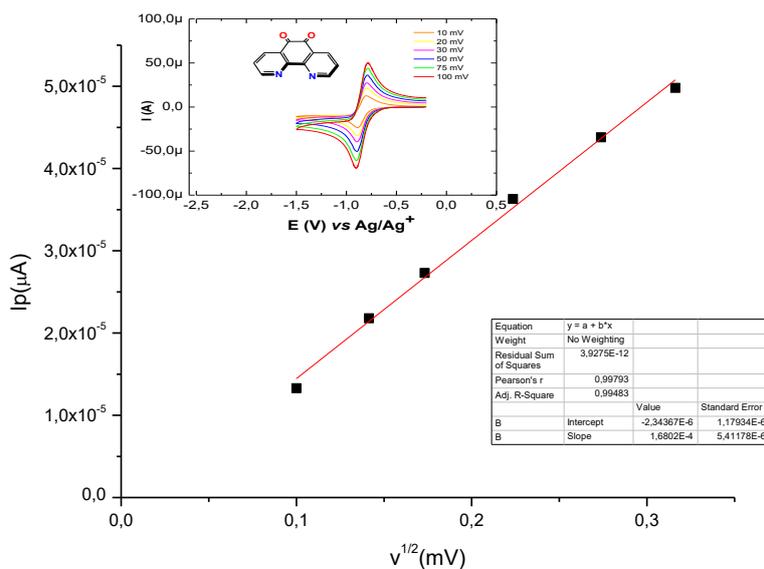


Figura 17: Gráfico de velocidade de varredura x corrente de pico de (1) em DMF.

4.4 Comportamento espectroeletroquímico

Com base nas análises das voltametrias cíclicas obtida para o composto (7) e do ligante base, a 5,6-diona-1,10-fenantrolina, pode-se analisar a resposta do espectro no UV/Vís, após aplicação de potencial específico, de acordo com o voltamograma, considerando a faixa de potencial onde o processo redox de cada etapa ocorre. Como o composto (2) nos mostrou um processo irreversível não foram obtidos pontos necessários para se traçar uma relação das absorbâncias com o potencial, porém foi possível obter o espectro eletrônico deste composto.

O ligante base 5,6-diona-1,10-fenantrolina nos mostrou o seguinte comportamento (fig. 18).

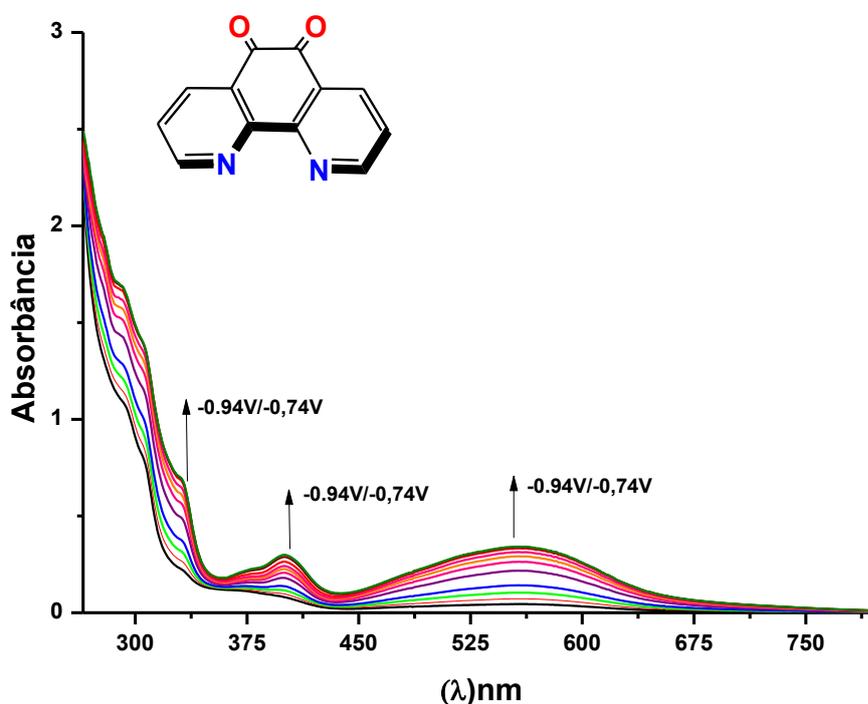


Figura 18: Comportamento espectroeletroquímico do ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF

Frente a este comportamento e analisando as absorvâncias dos comprimentos de onda referentes ao ligante pode-se plotar um gráfico de Nernst, que ao usar a equação de Nernst como base podemos usar a relação das absorvâncias para calcular o número de elétrons envolvidos em um determinado processo redox. Onde com base na equação de Nernst no eixo x do gráfico temos a seguinte relação $\log (A_2-A_1/A_3-A_2)$, sendo estas as relações de absorvância onde A2 significa todos os valores de absorvância nos potenciais escaneados, A1 significa o primeiro sinal de absorvância obtido e A3 significa o último sinal de absorvância obtido. No caso para o nosso ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina o número de elétrons foi de $n=1$ (fig. 19).

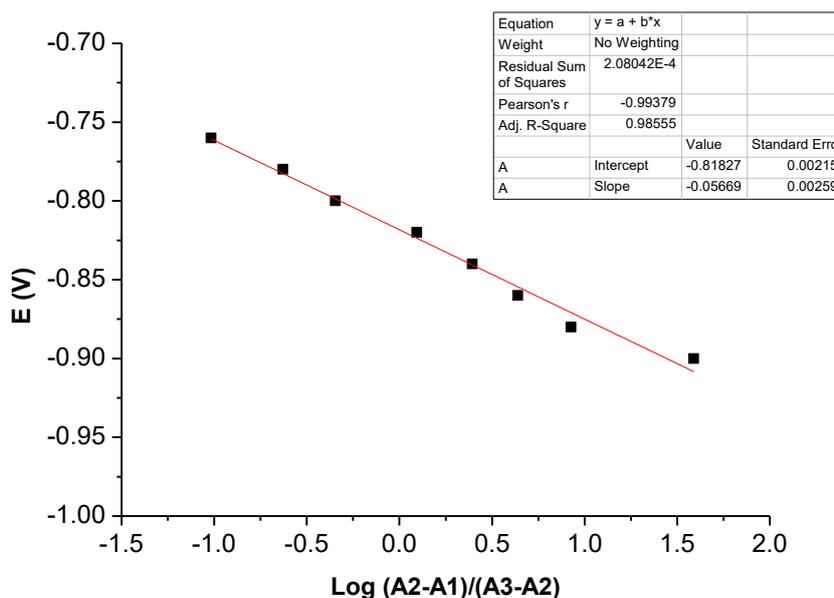


Figura 19: Gráfico de Nernst para o ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina

Para o composto **(7)** como mostrado foi obtido 3 áreas de interesse na análise da voltametria cíclica e foi checada a sua resposta na técnica do comportamento espectroeletróquímico. Duas dessas áreas analisadas

mostraram um $n=2$, as quais foram [0,44 V à 0,37 V] e [0,36 V à 0,10 V] vs Ag/Ag⁺ e por último uma área de varredura nos forneceu $n=1$, sendo esta em [0,05 V à -0,20 V] vs Ag/Ag⁺, aqui representadas nas fig. 20 a 25. Vale ressaltar que deste composto foi uma análise exploratória. Com as respostas de número de elétrons envolvidos pode-se inferir como está acontecendo o processo redox da molécula, ou seja, por qual parte e como ocorrem as devidas reduções e oxidações. Com relação as bandas envolvidas são bandas do tipo MLCT, as quais conseguimos saber a qual parte da molécula é referida devido ao espectro de absorção no UV/vis. Com base nisso temos que em próximo de 370 nm temos a transição relativa do Ru → fendioxima, enquanto para a banda próximo de 500 nm temos a transição Ru → bpy (bipiridina)¹⁹.

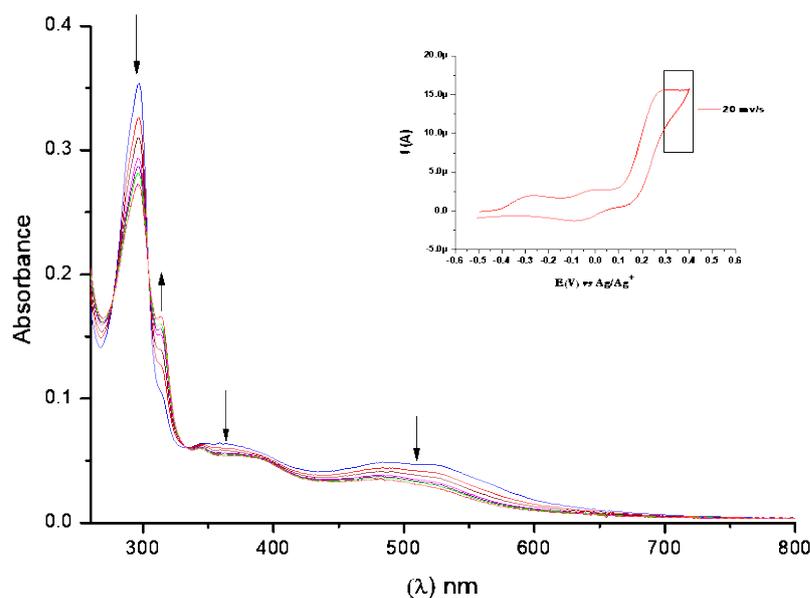


Figura 20: Comportamento espectroeletroquímico de (7) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF

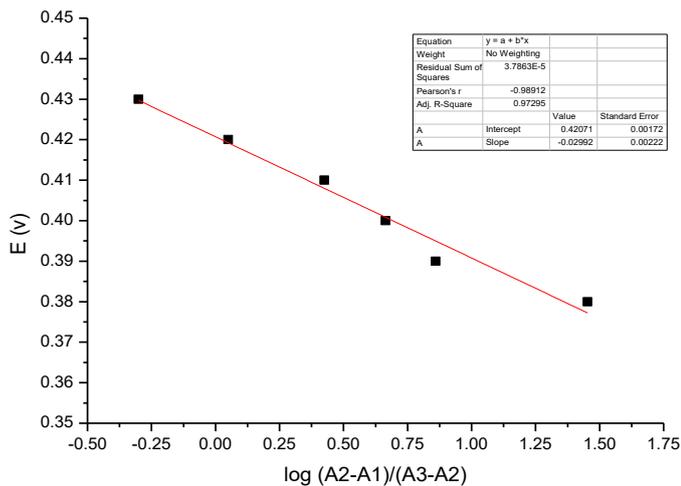


Figura 21: Gráfico de Nernst para (7) na faixa de [0,44 V à 0,37 V]

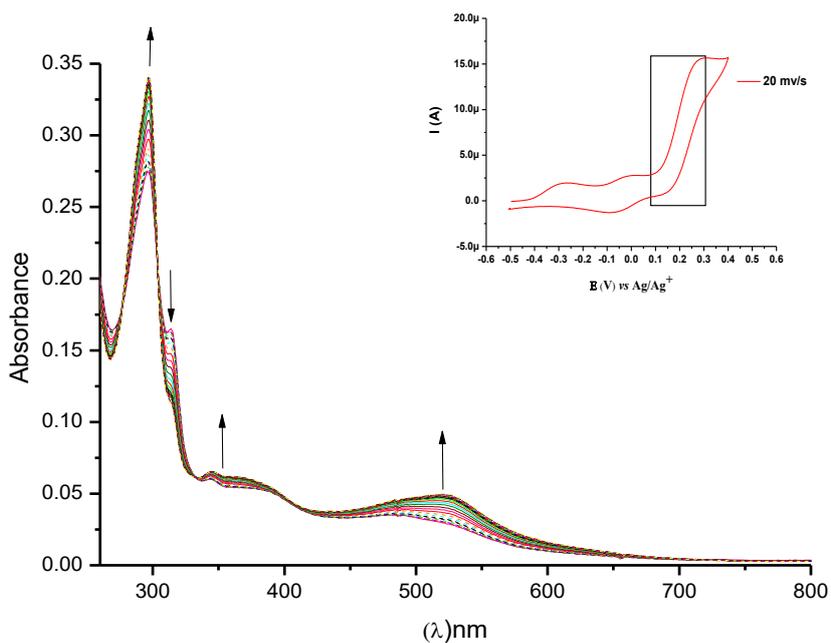


Figura 22: Comportamento espectroeletróquímico de (7) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em DMF

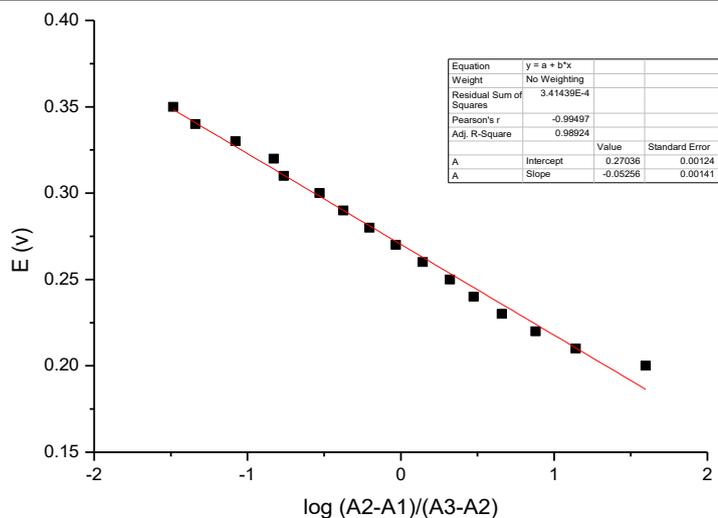


Figura 23: Gráfico de Nernst para (7) na faixa de [0,36 V à 0,10 V]

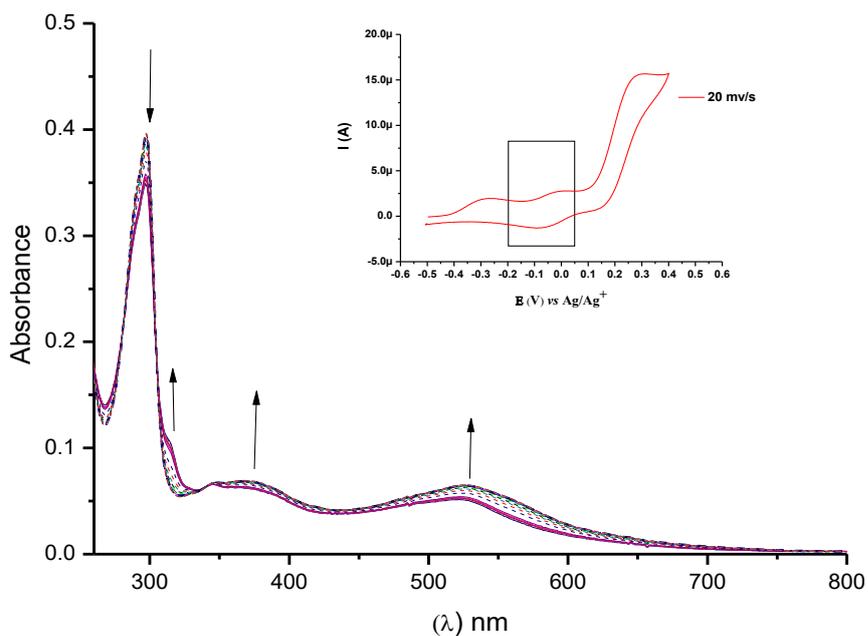


Figura 24: Comportamento espectroeletroquímico de (7) na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF.

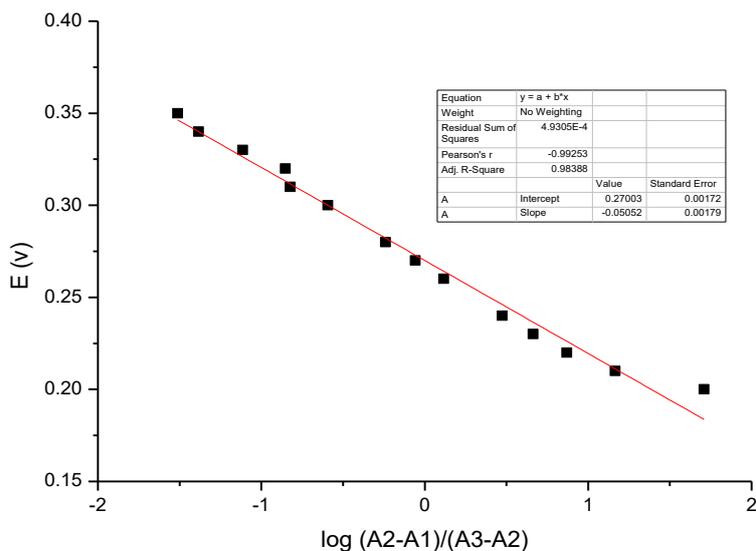


Figura 25: Gráfico de Nernst para (7) na faixa de [0,05 V à -0,20 V]

Para o ligante **(2)** como mencionado anteriormente não houve pontos suficientes para se traçar uma boa relação para o gráfico de Nernst (fig. 26), porém foi obtido o comportamento espectroeletroquímico mostrado a seguir. Lembrando que este foi o ligante que tinha uma característica irreversível para a voltametria cíclica.

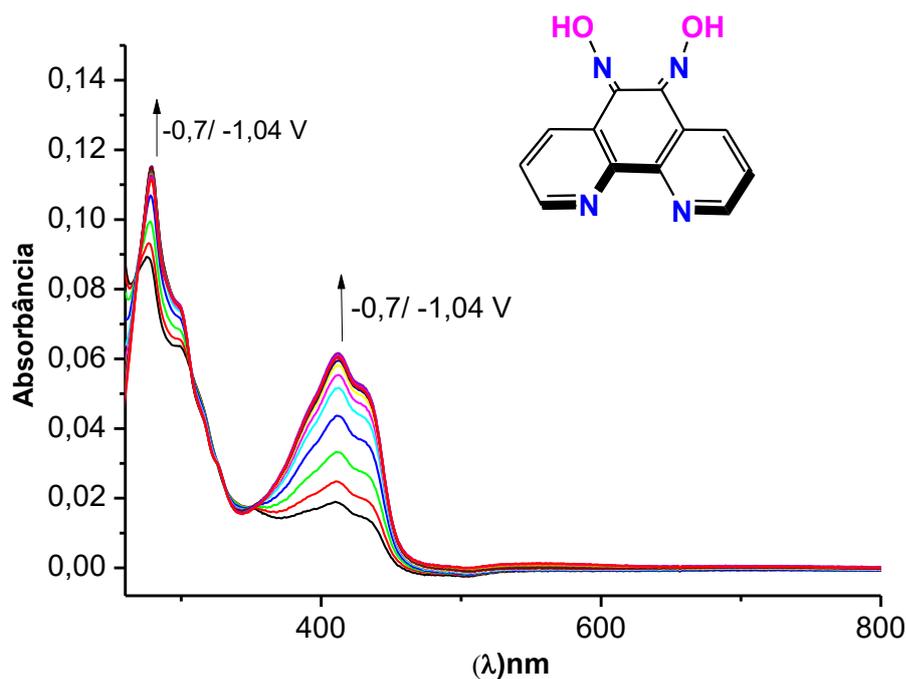


Figura 26: Comportamento espectroeletroquímico de (2) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF

Além desses compostos também foi feito o comportamento espectroeletroquímico para (6), levando em relação os dados obtidos em seu voltamograma (fig 27) o qual foi plotado o gráfico de Nernst, o qual forneceu o número de elétrons envolvido no processo reversível do complexo, sendo o número de elétrons = 1 (fig 28 e 29).

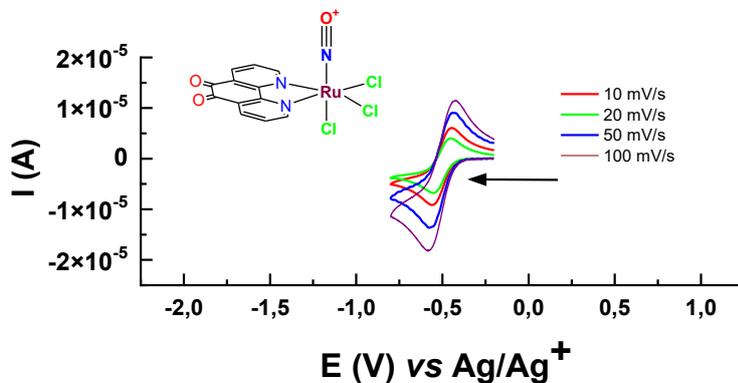


Figura 27: Voltamograma cíclico de (6) à concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em DMF

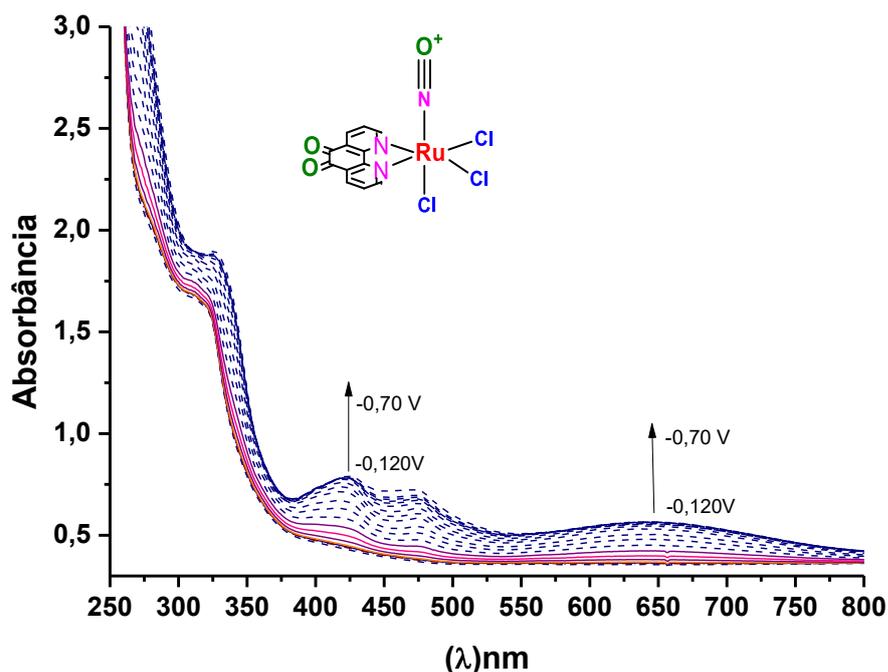


Figura 28: Comportamento espectroeletroquímico de (6) na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF

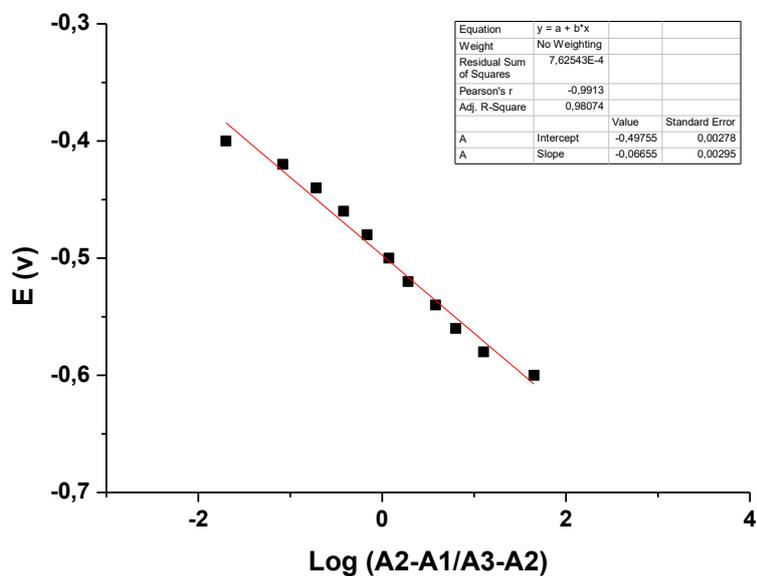


Figura 29: Gráfico de Nernst para (6) em DMF

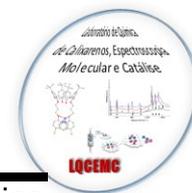
5 Conclusões

A partir das caracterizações por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear pode-se concluir que houve de fato a coordenação dos metais utilizados neste trabalho como também o sítio de coordenação de cada composto descrito, uma vez que o estiramento base com a maior modificação foi ($\nu_{C=N}$), onde para **(2)** foi de 1580 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), em **(3)** foi de 1619 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) e para **(4)** foi de 1566 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), demonstrando que o sítio coordenante para os complexos foi no nitrogênio imínico.

Em relação as análises de RMN das modificações nos ligantes observou-se a presença de um sinal na faixa de 13 ppm relacionado ao grupo oxima (N-OH) para o ligante 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, e para o ligante 5,6-diamina-1,10-fenantrolina observou-se a presença de um sinal na faixa de 5,2 ppm com uma integral de 4H relativa ao grupo amina (NH_2) desta modificação.

Com base nas análises de voltametria pode-se ver a diferença entre o ligante 5,6-diona-1,10-fenantrolina e a 5,6-dioxima-1,10-fenantrolina, onde com a diona é um sistema de característica reversível enquanto a dioxima se mostrou irreversível. No voltamograma de **(7)** pode-se analisar o seu comportamento espectroeletroquímico a partir dos potenciais obtidos na voltametria, comparados ao ligante diona, na faixa de $-0,94\text{V}$ à $-0,74\text{V}$, e ao ligante dioxima, na faixa de $-1,04\text{V}$ à $-0,7\text{V}$, ocorre uma modificação expressiva nos potenciais em $-0,20\text{V}$ à $0,44\text{V}$.

O comportamento espectroeletroquímico proporcionou o cálculo do número de elétrons envolvidos em cada composto analisado. Para o ligante 5,6-diona-



1,10-fenantrolina obtivemos o resultado de $n=1$ pela relação das absorvâncias no potencial onde ocorre o processo redox do composto. Em seguida foi obtido 3 áreas de varredura para o composto (**7**), onde nas duas primeiras áreas obtive-se $n = 2$ e na terceira obteve-se $n = 1$.

Em vista disso, foi conclusivo que as modificações do ligante base fenantrolina geram de fato moléculas com propriedades interessantes e diferentes entre si para as análises. Com este intuito, foi observado desde moléculas com características quasi-reversíveis até moléculas irreversíveis, podendo ter diversos núcleos de aplicações diferentes para cada uma dessas características.

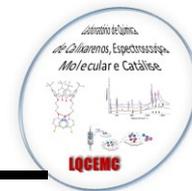
6 Perspectivas futuras

Testes de luminescência serão feitos para todos os compostos, além disso daremos continuidade a análise elementar CHN para complementar com a pureza dos compostos sintetizados.

Análises de TG (termogravimetria) e também seguiremos com as sínteses focando na produção de di e trinucleares com os compostos já sintetizados neste trabalho.

7 Referências

- 1) ATKINS, P.W;SHRIVER, D.F. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, **2008**. 848 p.
- 2) BÜNZLI, J.-C. G. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 19–47,
- 3) W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 36, **1997**, 2287-2293.
- 4) A. Bencini, V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.*, 254, **2010**, 2096-2180.
- 5) S. Das, C. Madhavaiah, S. Verma, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta*, 359, **2006**, 548-552.
- 6) M.-J. Han, L.-H. Gao, K.-Z. Wang, *New J. Chem.* 30, **2006**, 208-214
- 7) A. G. Montalban, E. G. Sakellariou, E. Riguet., Q. J. McCubbin, A. G. M. Barret, B. M.Hoffman., *Inorg. Chem. Acta*, 317, **2001**, 143-148.
- 8) T. Lazarides, T. A. Miller, J. C. Jeffery, T. K. Ronson, H. Adams, M. D. Ward, *Danton Trans* ,**2005**, 528-536.
- 9) C. R. Rice, A. Guerrero, Z. R. Bell, R. L. Paul, G. R. Motson, J. C. Jeffery, M. D. Ward.,*New J. Chem.* 25, **2001**, 185-187.
- 10) T. Lazarides, A. Barbieri, C. Sabatini, F. Barigelletti, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chim.Acta*,360, **2007**, 814-824.
- 11) E. Amouyal, A. Homsj, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,1841-1845.
- 12) T. Shigehiro, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi, H. Fujiwara, Y. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 55,**2014**, 5195-5198.
- 13) P. Comba, R. Kramer, A. Mokhir, K. Naing. E. Schatz, *Eur. J. Inorg.*



Chem., **2006**, 4442-4448.

- 14) S. Bodige, F. MacDonell, *Tetrahedron Letters.*, **1997**, 8159-8160.
- 15) T. Pivetta, F. Trudu, Evalena, F. Isaia, *J. of Inorg. Biochem.*, **2014**, 103-113.
- 16) A. Irudaya, V. Alexander, *CrystEngComm*, **2017**, 1-7.
- 17) NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A, 6 ed. New Jersey: John Wiley and Sons, **2009**, 427p.
- 18) B. Gebreyohannes, C. Yonas, V. Raju, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, **2016**, 1-8.
- 19) Y. Keiko, W. Ayako, N. Keiichi, N. Nobuhumi, O. Hiroyuki, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 807-814.