

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JULIANA YURIE KADOOCA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III) DERIVADOS DE
BASES DE SCHIFF E ANÁLOGOS E APLICAÇÃO EM CATÁLISE
DA OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS**

Belo Horizonte

2016

JULIANA YURIE KADOOCA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III) DERIVADOS DE
BASES DE SCHIFF E ANÁLOGOS E APLICAÇÃO EM CATÁLISE
DA OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química - Química Orgânica.

BELO HORIZONTE

2016

K116s
2016
D

Kadooca, Juliana Yurie

Síntese de complexos de rutênio (III) derivados de bases de Schiff e análogos e aplicação em catálise da oxidação de alcoóis [manuscrito] / Juliana Yurie Kadooca. 2016.

88 f. : il.

Orientador: Antônio Flávio de Carvalho Alcântara.
Coorientador: Adão Aparecido Sabino.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia e anexos.

1. Química orgânica - Teses 2. Iminas - Teses 3. Schiff, Bases de - Teses 4. Compostos de rutênio - Teses 5. Oxidação - Teses 6. Catálise - teses 7. Alcoóis - Teses I. Alcântara, Antônio Flávio de Carvalho, Orientador II. Sabino, Adão Aparecido, Coorientador III. Título.

CDU 043

**"Síntese de Complexos de Rutênio (III) Derivados de Bases de Schiff e Análogos
e Aplicação em Catálise da Oxidação de Alcoóis"**

Juliana Yurie Kadooca

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Antônio Flávio de Carvalho Alcântara - Orientador
UFMG



Prof. Adão Aparecido Sabino - Coorientador
UFMG



Prof. Rosemeire Brondi Alves
UFMG



Prof. Eduardo Eliezer Alberto
UFMG

Belo Horizonte, 04 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Osvaldo e Mary, por tudo.

Às minhas irmãs, Luciana e Karen, pela companhia.

Ao meu namorado, Egon, pela companhia e apoio nos momentos difíceis.

Aos professores Antônio Flávio e Adão Sabino pela orientação deste trabalho e ensinamentos sobre a pesquisa.

À Aretha pela ajuda durante todo o percurso.

Aos membros do GEQOB pelos momentos de discussão e descontração.

Aos meus amigos pelo apoio.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas três *bis*-iminas formadas através da condensação entre o salicilaldeído e fenilenodiamina (*orto* e *meta*) e entre o *m*-ftaldialdeído e o *o*-aminofenol com rendimentos entre 70% e 90%. Essas *bis*-iminas foram reduzidas a três *bis*-aminas utilizando boroidreto de sódio e cloreto de cério com rendimentos entre 75% e 89%. Os seis compostos sintetizados foram complexados com cloreto de rutênio (III) para a formação de seis complexos de rutênio (III) com rendimentos entre 42% e 65%. Posteriormente, esses complexos de rutênio foram aplicados como catalisadores na oxidação de álcoois, na presença de *tert*-butilidroperóxido (TBHP) e todos os complexos mostraram atividade catalítica para essa reação. Posteriormente o complexo que apresentou melhor resultado, **2Ru**, foi utilizado para um estudo de otimização dessa reação variando-se os fatores oxidante, solvente, catalisador e temperatura. Com os parâmetros otimizados, a melhor condição foi aplicada na oxidação de 5 álcoois benzílicos, com padrão de substituição diferente e um álcool secundário alifático, com o objetivo de racionalizar a reatividade desse processo oxidativo e avaliar a aplicabilidade dos novos complexos de rutênio em oxidações.

Palavras-chave: Bases de Schiff, *bis*-aminas, Complexos de rutênio (III), Oxidação de alcoóis, catálise

ABSTRACT

Title: Synthesis of ruthenium (III) complexes derivated of Schiff base and analogs and application in catalysis of alcohol oxidation

In this work we synthesized three *bis*-imines formed by the condensation between salicylaldehyde and phenylenediamine (*ortho* and *meta*) or *m*-phthaldialdehyde and *o*-aminophenol with yields ranging from 70% to 90%. These *bis*-imines were reduced to the *bis*-amines using sodium borohydride and cerium chloride in yields ranging from 75% to 89%. These six compounds were complexed with ruthenium chloride (III) to form six ruthenium (III) complexes with yields ranging from 42% to 65%. Thereafter, the ruthenium complexes were applied in catalyzing the oxidation reaction of alcohols and all the complexes showed catalytic activity for this reaction. Thereafter, the ruthenium complexes were applied in catalyzing the oxidation of alcohols, in the presence of *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) and all complexes showed catalytic activity for this reaction. Subsequently the complex that showed the best result, **2Ru**, was used to study the optimization of this reaction varying the oxidant, solvent, catalyst and temperature. With the optimized parameters, the best condition was applied in the oxidation of 5 benzylic alcohols with different pattern of substitution and an aliphatic secondary alcohol, with the purpose to rationalize the reactivity of such oxidative process and evaluate the applicability of the new ruthenium complexes oxidations.

Key-words: Schiff bases, *bis*-amines, ruthenium (III) complexes, alcohol oxidation, catalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema Dean-Stark.....	2
Figura 2. Estrutura geral de bases de Schiff derivadas de anéis tiazólicos 2,4-substituídos.....	2
Figura 3. Estrutura de duas bases de Schiff comuns.....	3
Figura 4. Estrutura do rutenoceno.....	4
Figura 5. Estrutura de dois complexos de rutênio com potencial antitumoral.....	5
Figura 6. <i>Bis</i> -iminas hidroxiladas sintetizadas.....	20
Figura 7. Espectro de (+) ESI-MS do composto 1i.....	21
Figura 8. Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) para o composto 1i.....	22
Figura 9. (a) Subespectro DEPT 135 (50 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) e (b) Espectro de RMN de ¹³ C (50 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do composto 1i.....	23
Figura 10. Espectro na região do infravermelho do composto 1i pastilhado em KBr.....	24
Figura 11. Espectro na região do UV-visível do composto 1i.....	25
Figura 12. <i>bis</i> -aminas hidroxiladas sintetizadas.....	26
Figura 13. Espectro de (+)-ESI-MS do composto 1r.....	27
Figura 14. Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do composto 1r.....	28
Figura 15. (a) Subespectro de RMN de DEPT 135 (50 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) e (b) Espectro de RMN de ¹³ C (50 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do composto 1r.....	29
Figura 16. Espectro na região do infravermelho do composto 1r pastilhado em KBr.....	30
Figura 17. Espectro na região do UV-visível do composto 1r em metanol.....	30
Figura 18. Complexos de rutênio derivados das <i>bis</i> -iminas.....	31
Figura 19. Espectro na região do infravermelho do composto 1Ru pastilhado em KBr.....	32
Figura 20. Análise termogravimétrica do complexo 1Ru.....	33
Figura 21. Espectro de (-)-ESI-MS do composto 1Ru (b) e simulado (a).....	34
Figura 22. Espectro de MS/MS do íon precursor <i>m/z</i> 486.....	34
Figura 23. Espectro de UV-vis do composto 1Ru em metanol.....	35
Figura 24. Espectro na região do infravermelho para o complexo 2Ru pastilhado em KBr.....	36
Figura 25. Análise termogravimétrica do complexo 2Ru.....	37
Figura 26. Espectro de UV-vis do complexo 2Ru em metanol.....	37
Figura 27. Espectro na região do infravermelho do complexo 3Ru pastilhado em KBr.....	38

Figura 28. Análise termogravimétrica do complexo 3Ru.	39
Figura 29. Espectro de UV-vis do complexo 3Ru em metanol.	40
Figura 30. Complexos de rutênio derivados das <i>bis</i> -aminas.	40
Figura 31. Espectro na região do infravermelho do complexo 1rRu pastilhado em KBr.....	41
Figura 32. Espectro na região do infravermelho do complexo 2rRu pastilhado em KBr.....	42
Figura 33. Espectro na região do infravermelho para o complexo 3rRu pastilhado em KBr.....	44
Figura 34. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com H ₂ O ₂	46
Figura 35. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com 6 equivalentes de H ₂ O ₂	47
Figura 36. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com H ₂ O ₂ +tBuOH.	48
Figura 37. Rendimentos obtidos com a aplicação de TBHP como oxidante.....	48
Figura 38. Rendimentos obtidos na aplicação dos complexos sintetizados na catálise.....	49
Figura 39. Teste de otimização de solventes.	51
Figura 40. Variação da temperatura da reação em tolueno.....	52
Figura 41. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool benzílico: a) no início b) após 20 min.	54
Figura 42. Monitoramento da reação de oxidação do álcool benzílico	55
Figura 43. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 3-nitrobenzílico: a) no início e b) após 10 min (final da reação).....	56
Figura 44. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 4-nitrobenzílico: a) no início e b) após 10 min (final da reação).....	57
Figura 45. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 3-metoxibenzílico: a) no início e b) após 30 min (final da reação).....	58
Figura 46. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 4-metoxibenzílico: a) no início e b) após 30 min (final da reação).....	59
Figura 47. Monitoramento da reação de oxidação do álcool 3-metoxibenzílico.....	59
Figura 48. Monitoramento da reação de oxidação do álcool 4-metoxibenzílico.....	60
Figura 49. Cromatogramas da reação de oxidação do cicloexanol: a) no início e b) após 20 min. (final da reação).....	61
Figura 50. Monitoramento da reação de oxidação do cicloexanol.....	62
Figura 51. <i>Bis</i> -iminas e <i>bis</i> -aminas hidroxiladas sintetizadas.....	63
Figura 52. Complexos de rutênio (III) derivados das <i>bis</i> -iminas e <i>bis</i> -aminas.	64
Figura 53. Rendimento da formação dos compostos carbonílicos.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Deslocamento químico de hidrogênio dos compostos sintetizados e da literatura.....	23
--	----

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo geral para a formação de iminas.....	1
Esquema 2. Complexos de paládio utilizados na reação de Heck.	3
Esquema 3. Metátese de olefinas catalisadas por complexos de rutênio.....	5
Esquema 4. Reação de oxidação com PCC.	6
Esquema 5. Oxidação seletiva de alcoóis a aldeídos com O ₂	6
Esquema 6. Obtenção do composto 1i.	21
Esquema 7. Obtenção do composto 1r.....	26
Esquema 8. Formação do complexo 1Ru.	32
Esquema 9. Formação do complexo 2Ru.	35
Esquema 10. Formação do complexo 3Ru.	38
Esquema 11. Formação do complexo 1rRu.	41
Esquema 12. Formação do complexo 2rRu.	42
Esquema 13. Formação do complexo 3rRu.	43
Esquema 14. Oxidação do álcool benzílico (6) a benzaldeído (7).....	45
Esquema 15. Reação de oxidação dos alcoóis <i>meta</i> e <i>para</i> nitrobenzílicos.	55
Esquema 16. Reação de oxidação de alcoóis metoxibenzílicos.	58
Esquema 17. Reação de oxidação do cicloexanol.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNO – N-oxil-9-azabicyclo[3.3.1]nonano

CCD – cromatografia em camada delgada

d - dupleteo

DMA – *N,N*-dimetil-acetamida

ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por eletrospray

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

KP1019 - *trans*-[tetraclorobis(1 H-indazol)rutenato(III)]imidazólio

LCMS-IT-TOF – cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas híbrido, com analisadores de massas ion trap e time of flight

m - múltiplo

NAMI-A – *trans*-[dimetilsulfoxido(imidazol)tetraclororutenato(III)]imidazólio

PCC – clorocromato de piridínio

PTC – catalisador de transferência de fase

s - simpleto

δ – deslocamento químico

t - tripleto

t.a. – temperatura ambiente

TBHP – *terc*-butilidroperóxido

THF – tetraidrofurano

TMS - tetrametilsilano

UV-vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

$\bar{\nu}$ – número de onda

SUMÁRIO

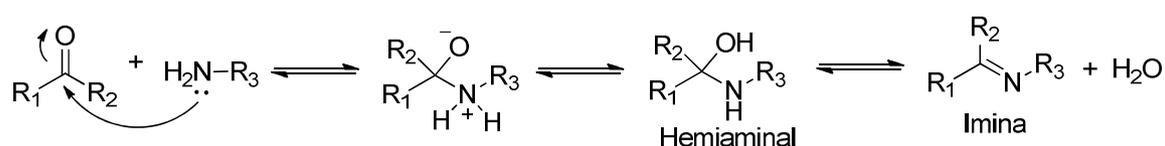
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	BASES DE SCHIFF	1
1.2	COMPLEXOS DE RUTÊNIO	3
1.3	OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS	5
1.4	OBJETIVOS	7
1.4.1	Objetivo geral	7
1.4.2	Objetivos específicos	7
2	MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO	8
2.1	MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO	8
2.2	SÍNTESE DAS <i>BIS</i> -IMINAS HIDROXILADAS.....	8
2.2.1	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [(2-hidroxibenzilideno)benzeno-1,2-fenilenodiamina] (1i) ...	9
2.2.2	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [(2-hidroxibenzilideno)benzeno-1,3-fenilenodiamina] (2i). 10	
2.2.3	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [(2-hidroxibenzeno)isofaldiimina] (3i)	11
2.3	REDUÇÃO DE <i>BIS</i> -HIDROXI-IMINAS AROMÁTICAS EM <i>BIS</i> - HIDROXI-AMINAS AROMÁTICAS.....	12
2.3.1	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [metileno(2-hidroxifenileno)benzeno-1,3-fenilenodiamina] (1r)	12
2.3.2	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [(metileno)(2-hidroxifenileno)benzeno-1,3 fenilenodiamina] (2r)	13
2.3.3	<i>N,N'</i> - <i>bis</i> [(2-hidroxibenzeno)isofaldiamina] (3r).....	14
2.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO	15
2.4.1	Dicloro- <i>bis</i> (salicialdeído)- <i>o</i> -fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (1Ru)	15
2.4.2	Dicloro- <i>bis</i> (salicialdeído)- <i>o</i> -fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (2Ru)	16
2.4.3	Dicloro- <i>bis</i> (2-hidroxibenzeno)-isofaldiiminarrutenato(III) de potássio (3Ru).....	16
2.4.4	Diclorobis(salicialdeído)- <i>o</i> -fenilenodiaminarrutenato(III) de potássio (1rRu)	17
2.4.5	Dicloro- <i>bis</i> (salicialdeído)- <i>m</i> -fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (2rRu)	17
2.4.6	Diclorobis(2-hidroxibenzeno)-isofaldiaminarrutenato(III) de potássio (3rRu).....	18

2.5	OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS	18
2.5.1	Procedimento experimental geral para a oxidação de alcoóis	18
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III).....	20
3.1	SÍNTESE DAS <i>BIS</i> -IMINAS HIDROXILADAS.....	20
3.2	SÍNTESES DAS <i>BIS</i> -AMINAS HIDROXILADAS.....	25
3.3	SÍNTESES DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO A PARTIR DAS <i>BIS</i> -IMINAS E <i>BIS</i> -AMINAS AROMÁTICAS	31
3.3.1	Complexos de rutênio (III) derivados das <i>bis</i> -iminas.....	31
3.3.2	Complexos de rutênio (III) derivados das <i>bis</i> -aminas	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS	45
4.1	OTIMIZAÇÃO.....	45
4.1.1	Otimização dos complexos na oxidação do álcool benzílico.....	49
4.1.2	Otimização do catalisador de transferência de fase na oxidação do álcool benzílico.....	50
4.1.3	Otimização dos solventes na oxidação do álcool benzílico.....	50
4.1.4	Otimização da temperatura na oxidação do álcool benzílico	52
4.2	OXIDAÇÃO EM ALCOÓIS.....	52
4.2.1	Álcool benzílico	53
4.2.2	Álcool 3-nitrobenzílico e álcool 4-nitrobenzílico.....	55
4.2.3	Alcoóis 3-metoxibenzílico e 4-metoxibenzílico	57
4.2.4	Cicloexanol.....	60
5	CONCLUSÃO	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Bases de Schiff

As bases de Schiff, descritas por Hugo Schiff¹ em 1864, são compostos com o grupamento imino (Esquema 1), com um dos substituintes aromático e se assemelham com uma carbonila geralmente formadas pela condensação entre uma amina primária e um aldeído ou cetona. Primeiramente, o carbono carbonílico sofre um ataque nucleofílico do par de elétrons do grupo amina, formando um intermediário hemiaminal. Este, por sua vez, sofre uma desidratação levando a formação da ligação C=N (Esquema 1). Cabe ressaltar que a formação desses compostos está em regime de equilíbrio. Portanto, essa classe de moléculas é sensível a presença de água, sofrendo hidrólise e formando os reagentes precursores.



Esquema 1. Mecanismo geral para a formação de iminas.

Existem na literatura diversas metodologias de síntese dessa classe de compostos.² O método clássico, relatada por Schiff,¹ é a condensação entre uma amina e um aldeído ou cetona com o uso de solventes que formem uma mistura imiscível e menos denso que a água. Utilizando um sistema Dean-Stark (Figura 1, pg. 2), a reação é conduzida sob refluxo e à medida que a reação acontece, a água formada é removida do meio por destilação com o solvente. Este processo desloca o equilíbrio no sentido da formação da imina.

Um outro método é a utilização de agentes secantes como peneira molecular na reação para que a água formada seja adsorvida e, portanto, deslocando o equilíbrio. Também podem ser usados meios levemente ácidos para aumentar o caráter eletrofílico da carbonila, aumentando a velocidade na etapa de adição nucleofílica à carbonila.

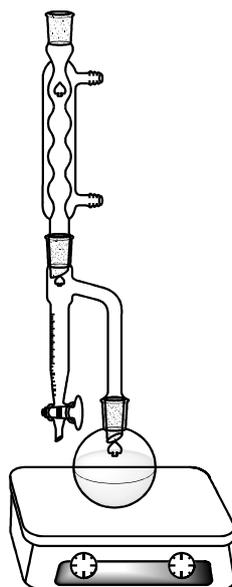


Figura 1. Sistema Dean-Stark.

Essa classe de compostos tem grande importância na área biológica, por apresentar atividades antimicrobiana,³ antidepressivas,⁴ antitumoral,⁵ antiinflamatória⁶ e antioxidante,⁷ dentre outras.

Como exemplo, pode-se destacar o trabalho de Barthe⁸ e colaboradores que avaliaram bases de Schiff derivadas de anéis tiazóis 2,4-substituídos (Figura 2) que apresentavam potencial antifúngico superior ao controle fluconazol frente a *Candida albicans*, *Candida neoformans*, *Aspergillus flavus* e *Chrysosporium tropicum*.

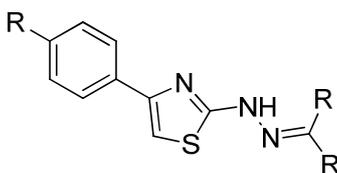


Figura 2. Estrutura geral de bases de Schiff derivadas de anéis tiazólicos 2,4-substituídos.

Além das aplicações em Química Biológica, as bases de Schiff são amplamente utilizadas como ligantes para a síntese de complexos metálicos. Especialmente o salen e o salofen (Figura 3, pg. 3) são *bis*-iminas formadas pela condensação entre o salicilaldeído e uma diamina (etilenodiamina ou *o*-

fenilenodiamina, respectivamente) e apresentam um núcleo tetradentado (N, N, O, O) que se assemelha a uma porfirina.⁹ Por isso são amplamente usados como ligantes para a síntese de complexos metálicos e são aplicados em diversas áreas.^{10,11,12}

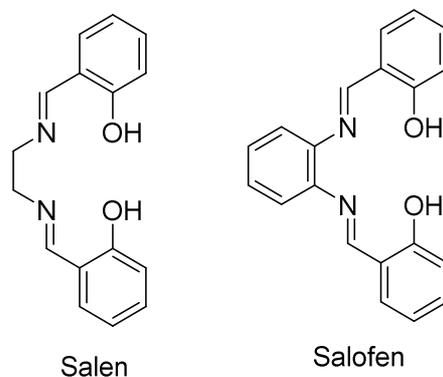
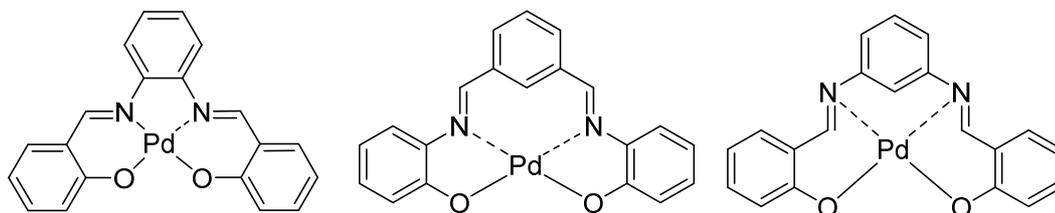


Figura 3. Estrutura de duas bases de Schiff comuns.

Em um trabalho publicado recentemente pelo nosso grupo de pesquisa,¹³ foram sintetizados seis complexos de paládio (II) derivados das *bis*-iminas e suas aminas análogas, empregando-os como catalisadores na reação de Heck,¹⁴ Esquema 2, um acoplamento entre um alceno e um halo-alceno ou haloareno.



Esquema 2. Complexos de paládio utilizados na reação de Heck.¹³

Alguns trabalhos citam a aplicação de complexos de rutênio derivados de bases de Schiff na oxidação de alcoóis.^{15,16}

1.2 Complexos de rutênio

O rutênio é um metal de transição localizado no grupo 8B da tabela periódica e, por ser do mesmo grupo que o ferro e o ósmio, possui características

semelhantes, sendo bastante estudado desde a sua descoberta em 1952, na forma do rutenoceno (Figura 4).

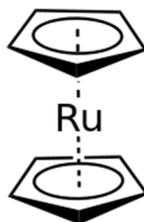


Figura 4. Estrutura do rutenoceno.

A grande maioria dos metais de transição, na forma de compostos inorgânicos ou complexos metalo-orgânicos apresentam uma tendência em favorecer reações de substituição, adição oxidativa e eliminação reductiva: normalmente esses processos são mais lentos quando se prossegue pelo grupo 8B. Os elementos centrais, como rutênio por exemplo, possuem seus complexos mais estáveis com hidretos e ligações de grupos alquila comparados aos análogos de ferro.

Como o rutênio é um dos metais que compõe o grupo platina (grupo de metais que tendem a serem encontrados juntos nos depósitos minerais: Ru, Os, Rh, Ir, Pd e Pt), ele tem propriedades físicas e químicas semelhantes a esse elemento. Essa característica possibilitou o desenvolvimento de diversos trabalhos foram feitos com o intuito de obter complexos metálicos de rutênio que tenham um resultado semelhante ou melhor que o encontrado com a *cis*-platina (quimioterápico com uso clínico para o tratamento de alguns tipos de câncer), pois além de ser mais barato, esse fármaco causa vários efeitos colaterais.

A NAMI-A e KP1019 são exemplos de compostos que possuem atividade antitumoral e estão em fase de testes clínicos em humanos e são complexos de rutênio (III),¹⁷ Figura 5, pg. 5.

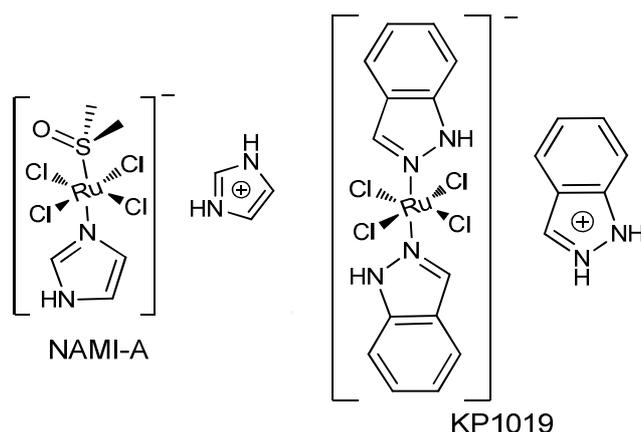


Figura 5. Estrutura de dois complexos de rutênio com potencial antitumoral.

Uma das aplicações mais usuais para os complexos de rutênio são como catalisadores para diversos tipos de reações químicas.¹⁸ Um dos catalisadores de rutênio mais conhecidos na área de síntese orgânica é o catalisador de Grubbs, que é utilizado para a metátese de olefinas.¹⁹ Nesse tipo de reação, há uma dupla troca dos grupos de duas olefinas, formando novas olefinas. Essa metodologia foi tão importante que em 2005, Robert Grubbs, Richard Schrock e Yves Chauvin ganharam o prêmio Nobel de Química.



Esquema 3. Metátese de olefinas catalisadas por complexos de rutênio.

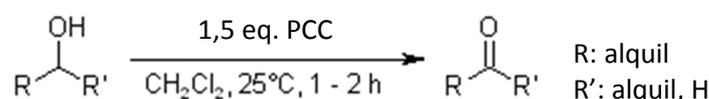
Outro procedimento de síntese que os complexos de rutênio são utilizados é nos processos de oxidação de compostos orgânicos como alcoóis, aminas e hidrocarbonetos.²⁰

1.3 Oxidação de alcoóis

A interconversão de grupos funcionais é uma estratégia, cuja abordagem possibilita a proposição de várias rotas sintéticas na concepção ou planejamento de uma síntese.²¹ Dentre essas transformações pode-se destacar a conversão de alcoóis em compostos carbonílicos, como aldeídos e cetonas, que figuram

como uma das transformações mais clássicas, intuitivas e importantes dentro da síntese orgânica.

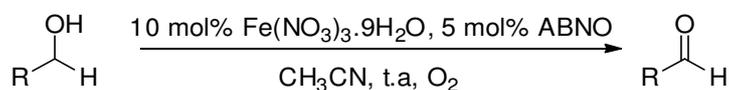
Um dos problemas para esse tipo de reação é a falta de seletividade, pois nem sempre a oxidação de alcoóis primários para em aldeídos, formando um ácido carboxílico. Processos de oxidação clássicos para esses grupos funcionais, no entanto, utilizam compostos superoxidantes e catalisadores muito tóxicos como CrO_3 ,²² clorocromato de piridínio (PCC)²³ etc, e em quantidades estequiométricas, além de serem realizadas em condições ácidas, tornando o processo caro, prejudicial para o meio ambiente devido aos resíduos produzidos pelo processo e incompatível com grupos funcionais sensíveis a meio ácido.



Esquema 4. Reação de oxidação com PCC.

Nos últimos anos, foram desenvolvidas oxidações catalíticas que propoem condições de reação mais brandas, catalisadores menos tóxicos e nocivos ao meio ambiente e o uso de oxidantes como O_2 ²⁴, H_2O_2 ²⁵ e *tert*-butilidroperóxido (TBHP)²⁶, considerados menos nocivos para o meio ambiente.

Wang e colaboradores desenvolveram uma metodologia²⁴ que utiliza 10 mol % de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 5 mol% de ABNO (*N*-oxil-9-azabicyclo[3.3.1]nonano, iniciador radicalar) sob atmosfera de oxigênio para a formação quantitativa para aldeídos aromáticos, com 99% de seletividade (Esquema 5).



Esquema 5. Oxidação seletiva de alcoóis a aldeídos com O_2 .

Dentre os complexos metálicos empregados para a oxidação catalítica de alcoóis à aldeídos, o rutênio é um dos mais utilizados.²⁰

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

- ❖ Síntese de complexos de rutênio (III) derivados de bases de Schiff e alguns análogos com aplicação desses complexos de rutênio como catalisadores na oxidação de alcoóis à aldeídos ou cetonas.

1.4.2 Objetivos específicos

- ❖ Síntese de algumas *bis*-iminas hidroxiladas.
- ❖ Redução dessas *bis*-iminas para a obtenção de *bis*-aminas hidroxiladas.
- ❖ Complexação dessas *bis*-iminas e *bis*-aminas com cloreto de rutênio para a síntese de complexos de rutênio
- ❖ Avaliação do potencial dos complexos de rutênio sintetizados como oxidantes catalíticos e seletivos para álcoois.
- ❖ Racionalização da reatividade catalítica desses complexos em função do ligante utilizado e do álcool

2 MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO

2.1 Materiais e instrumentação

Os experimentos de ressonância magnética nuclear foram realizados no equipamento Bruker Avance DPX/200, operando a 200 MHz para ^1H e 50 MHz para ^{13}C . Todos os espectros unidimensionais de RMN foram adquiridos a $25,0 \pm 0,1$ °C utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Gehaka PF1500. Os espectros na região do infravermelho foram registrados em aparelho Spectrum RX I da Perkin Elmer, os compostos foram pastilhados com KBr utilizando prensa hidráulica e os espectros adquiridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com a resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$. As análises de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) foram realizadas em modo positivo e negativo no espectrômetro Shimadzu LCMS-IT-TOF. As condições experimentais para ESI-MS foram: temperatura do bloco: 250 °C, temperatura de dessolvatação: 200 °C, voltagem do detector: 1,76 kV e voltagem do capilar: (+) 4,5 kV e (-) -3,5 kV. As soluções dos compostos com concentração de 10 ppm em metanol foram injetadas na interface de eletrospray por infusão direta com um fluxo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. As análises no cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, utilizando como padrão interno o dodecano e os espectros de massas foram adquiridos no intervalo de m/z 50-500. Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram registrados em aparelho Cary Bio 100 e os compostos solubilizados em metanol, com varredura de 200 a 800 nm.

2.2 Síntese das *bis*-iminas hidroxiladas

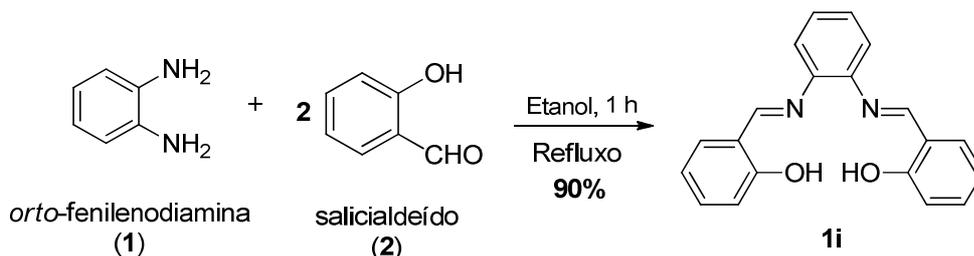
A síntese foi realizada empregando-se uma metodologia adaptada da literatura²⁷ e publicada pelo nosso grupo de pesquisa.¹³ Para os compostos **1i** e **2i**, utilizou-se etanol anidro sob refluxo como solvente e, para o composto **3i**,

utilizou-se tolueno anidro e refluxo, no entanto, com a montagem Dean-Stark para a retirada da água formada na reação.

Metodologia geral de síntese das *bis*-iminas utilizando etanol

Em um balão de 50 mL foram adicionados 1 mmol (108 mg) de *orto*-fenilenodiamina (**1**) e 2 mmol (244 mg) de salicilaldeído (**2**) para a síntese do composto **1i** e 1 mmol (108 mg) de *meta*-fenilenodiamina (**3**) e 2 mmol (244 mg) de salicilaldeído (**2**) para a síntese do composto **2i**. Adicionaram-se 10 mL de etanol anidro e a reação foi mantida sob refluxo e agitação constante. O desenvolvimento da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) e após 1-3 h, o sólido formado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com etanol gelado.

2.2.1 *N,N'*-bis[(2-hidroxi-benzilideno)benzeno-1,2-fenilenodiamina] (**1i**)



RMN de ^1H (200 MHz; DMSO- d_6), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,00 (s, 2H, OH), 8,95 (s, 2H, HC=N), 7,68 (d, 2H, 2 CH, $^3J = 7,4$ Hz) 7,50-7,40 (m, 6H, 6 CH), 7,01-6,95 (m, 4H, 4 CH).

RMN de ^{13}C (50 MHz; DMSO- d_6), δ ppm: 164,0; 160,4; 142,2; 133,4; 132,4; 127,8; 119,7; 119,5; 119,0 e 116,6.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3430 (ν O – H); 3054 (ν C-H de aromático), 1614 (ν C=N), 1562-1482 (ν C=C de aromático), 1266 (ν C – O).

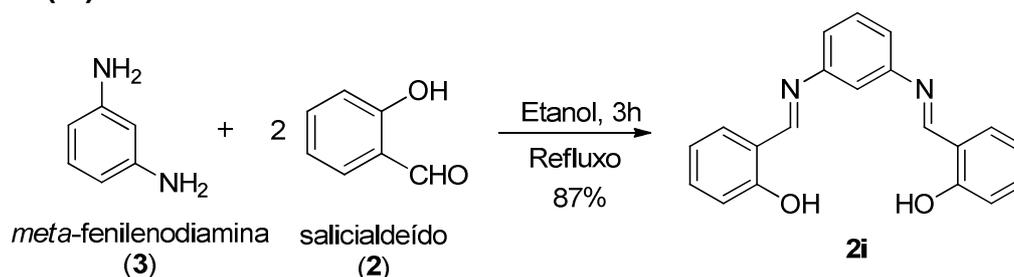
PF: 163-164 °C.

UV-vis: (metanol, λ_{\max} , nm): 208, 230, 270 e 331 nm.

Rendimento: 90%, sólido amarelo.

ESI-MS [M + H]⁺: encontrado m/z 317,1252 e calculado m/z 317,1285 (erro: 10,4 ppm).

2.2.2 *N,N'*-bis[(2-hidroxi-benzilideno)benzo-1,3-fenilenodiamina] (2i)



RMN de ¹H (200 MHz; DMSO-*d*₆), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,13 (s, 2H, OH), 8,66 (s, 2H, 2 N=CH), 7,51-7,37 (*m*, 5H, 5 CH), 7,22 - 7,18 (*m*, 3H, 3 CH) e 7,08 - 6,93 (*m*, 4H, 4 CH).

RMN de ¹³C (50 MHz; DMSO-*d*₆), δ ppm: δ 162,9; 160,9; 149,2; 133,2; 132,3; 130,0; 119,4; 119,0; 118,8; 117,0 e 113,8.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3430 (v O – H); 3052 (v C-H de aromático), 1624 (v C=N), 1594-1460 (v C=C de aromático), 1286 (v C – O).

PF: 103-104 °C.

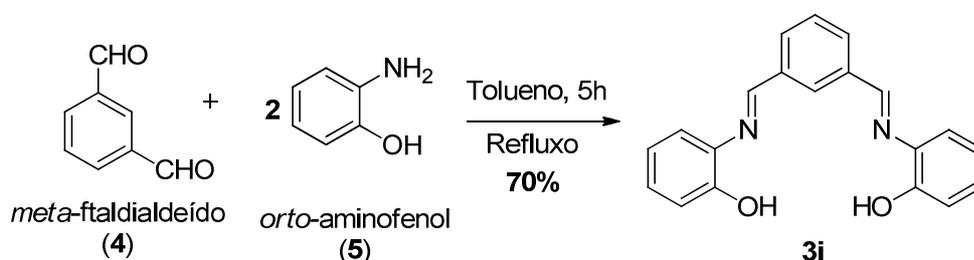
UV-vis (metanol, λ_{\max} , nm): 210, 233, 272 e 344 nm.

Rendimento: 87%, sólido amarelo.

ESI-MS [M + H]⁺: encontrado m/z 317,1297 e calculado m/z 317,1285 (erro: 3,8 ppm)

Metodologia síntese da bis-imina 3i utilizando tolueno

Em um balão de 50 mL foram adicionados 1 mmol (134 mg) de *meta*-ftaldialdeído (4) e 2 mmol (218 mg) de *orto*-aminofenol (5). Adicionaram-se 10 mL de tolueno anidro e a reação foi realizada sob refluxo de tolueno, utilizando o sistema Dean-Stark e sob agitação constante. O desenvolvimento da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada e, após 5 h, o sistema foi resfriado a 0 °C e o sólido formado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com tolueno gelado.

2.2.3 N,N'-bis[(2-hidroxibenzeno)isofaldiiimina] (3i)

RMN de ¹H (200 MHz; DMSO-*d*₆), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,20 (s, 2H, OH), 8,92 (s, 2H, N=CH), 8,77 (s, 1H, 1 CH), 8,29 (d, 2H, 2 CH, ³J=7,5 Hz), 7,76 (t, 1H, 1 CH, ³J=7,8 Hz), 7,37 (d, 2H, 2 CH, ³J=6,0 Hz), 7,23 (t, 2H, 2 CH, ³J=9,6 Hz), 7,06 - 6,94 (m, 4H, 4 CH).

RMN de ¹³C (50 MHz; DMSO-*d*₆), δ ppm: δ 158,7; 151,3; 137,6; 136,8; 131,4; 129,1; 127,7; 119,6; 119,2 e 116,1.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3348 (v O – H), 3042 e 3024 (v C-H de aromático), 1626 (v C=N), 1586-1476 (v C=C de aromático), 1250 (v C – O).

PF: 150-151 °C.

UV-vis (metanol, λ_{max} , nm): 203, 269 e 354 nm.

Rendimento: 70%, sólido amarelo.

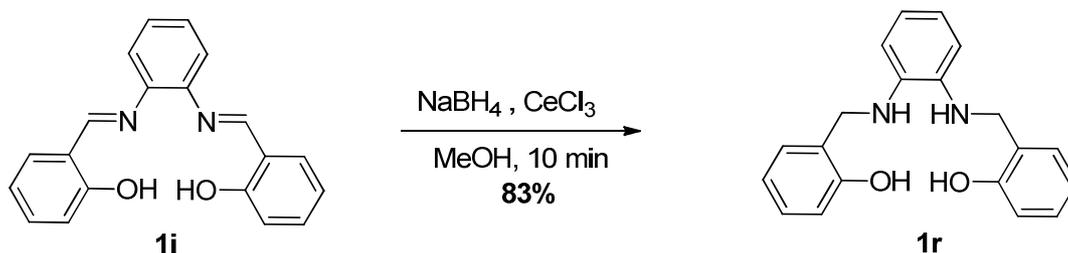
ESI-MS [M + H]⁺: encontrado m/z 317,1272 e calculado m/z 317,1285 (erro: 4,1 ppm)

2.3 Redução de *bis*-hidroxi-iminas aromáticas em *bis*-hidroxi-aminas aromáticas

As *bis*-iminas foram reduzidas utilizando-se uma metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa que usa NaBH₄/CeCl₃ em metanol, mediante a adaptação da literatura.²⁸

Em um balão de 50 mL contendo 30 mL de metanol, foram adicionados 1 mmol (316 mg) de *bis*-imina com 1,2 mmol (295 mg) de CeCl₃ e 2,4 mmol (90 mg) de NaBH₄ sendo mantida a temperatura ambiente e agitação constante. O desenvolvimento da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada e, após 10-15 min, foram adicionados 10 mL de água destilada e feita uma extração líquido-líquido em um funil de separação, utilizando-se acetato de etila (3 x 10 mL) como solvente. A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio, filtrada e 3/4 do solvente removido a pressão reduzida, com o auxílio de um evaporador rotatório. A solução restante foi eluída em uma coluna filtrante contendo sílica gel, utilizando-se acetato de etila solvente, que posteriormente foi removido à pressão reduzida com o auxílio de um evaporador rotatório.

2.3.1 *N,N'*-*bis*[metileno(2-hidroxiifenileno)benzeno-1,3-fenilenodiamina] (1r)



RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-*d*₆), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,45 (s, 2H, OH), 7,16 (d, 2H, 2 CH, ³J=7,2), 7,02 (t, 2H, 2 CH, ³J=8,9), 6,08-6,67 (m, 5H, 5 CH), 5,90-5,80 (m, 3H, 3 CH), 5,59 (t, 2H, 2 NH, ³J=5,1), 4,24 (d, 4H, 2 CH₂, ³J=5,1).

RMN de ^{13}C (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ ppm: 155,0; 149,7; 129,1; 128,3; 127,3; 126,2; 118,7; 114,8; 101,4; 96,5 e 41,6.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400 (ν O – H), 3066 (ν C-H de aromático), 2854 (ν C-H alifático), 1582-1458 (ν C=C de aromático), 1256 (ν C – O).

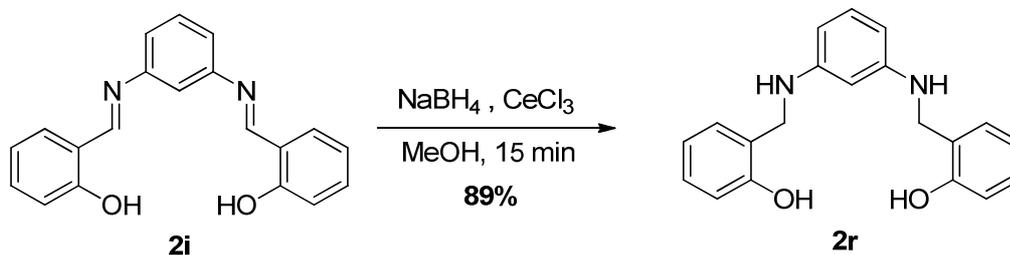
PF: 110-111 °C.

UV-vis (metanol, λ_{max} , nm): 215, 252 e 276 nm.

Rendimento: 83%, sólido avermelhado.

ESI-MS $[\text{M} + \text{H}]^+$: encontrado m/z 321,1633 e calculado m/z 321,1598 (erro: 10,9 ppm)

2.3.2 *N,N'*-bis[(metileno)(2-hidroxifenileno)benzeno-1,3 fenilendiamina] (2r)



RMN de ^1H : (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,55 (s, 2H, OH), 7,21 (d, 2H, 2 CH, $^3J=7,1$ Hz), 7,05 (t, 2H, 2 CH, $^3J=8,9$ Hz), 6,85 - 6,70 (m, 4H, 4 CH), 6,44 - 6,43 (m, 4H, 4 CH), 5,06 (s, 2H, 2 NH), 4,24 (s, 4H, 2 CH_2).

RMN de ^{13}C : (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), (δ ppm): 155,2; 136,2; 128,5; 127,6; 125,8; 118,8; 117,3; 114,9; 110,1 e 42,3.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3408 (ν O – H), 3300 e 3270 (ν N-H), 3052 (ν C-H de aromático), 2846 -2736 (ν C-H alifático), 1594-1456 (ν C=C de aromático), 1246 (ν C – O).

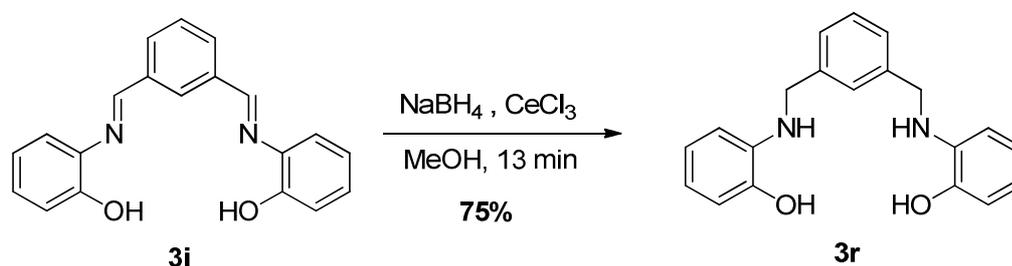
PF: 104-105 °C.

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 223, 276 e 299 nm.

Rendimento: 89% sólido amarelo pálido.

ESI-MS [M + H]⁺: encontrado m/z 321,1473 e calculado m/z 321,1598 (erro: 38,9 ppm)

2.3.3 N,N'-bis[(2-hidroxibenzeno)isofaldiamina] (3r)



RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-*d*₆), δ ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,28 (s, 2H, OH), 7,36 (s, 1H, 1 CH), 7,22 (s, 3H, 3 CH), 6,67 (d, 2H, 2 CH, ³J=7,4), 6,55 (t, 2H, 2 CH, ³J=8,4), 6,40 (t, 4H, 4 CH, ³J=8,2), 5,22 (s, 2H, 2 NH), 4,27 (s, 4H, 2 CH₂).

RMN de ¹³C (50 MHz, DMSO-*d*₆), (δ ppm): 144,1, 140,7, 137,3, 128,4, 126,0, 125,5, 119,6, 115,9, 113,4, 110,2 e 46,8.

IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3442 (v O – H), 3334 (v N-H), 3062 (v C-H de aromático), 2953 -2862 (v C-H alifático), 1596-1436 (v C=C de aromático), 1242 (v C – O).

PF: 140-141 °C (decomposição).

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 215, 235, 270 e 333 nm.

Rendimento: 75%, sólido verde pálido.

ESI-MS [M + H]⁺: encontrado m/z 321,1619 e calculado m/z 321,1598 (erro: 6,6 ppm)

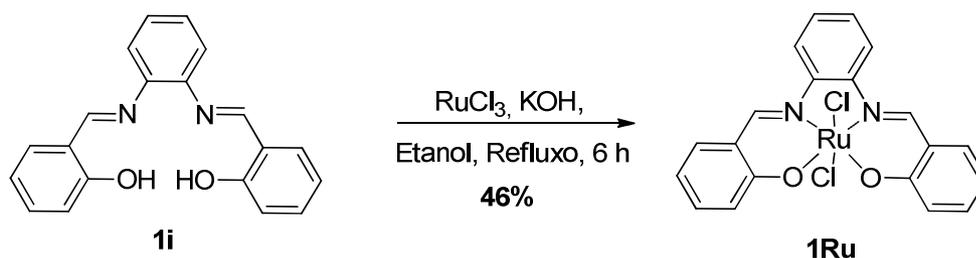
2.4 Síntese dos complexos de rutênio

Os complexos foram sintetizados com o uso de cloreto de rutênio como fonte do metal e os compostos sintetizados anteriormente como ligantes mediante adaptação da literatura.²⁹

Metodologia Geral para a síntese dos complexos de rutênio (1Ru, 2Ru, 3Ru, 1rRu, 2rRu e 3rRu)

Em um balão de 10 mL, adicionaram-se uma solução de 0,26 mmol (82 mg para as *bis*-iminas e 83 mg para as *bis*-aminas) de ligante e 0,26 mmol (15 mg) de hidróxido de potássio em 3 mL de etanol anidro. O sistema foi mantido sob atmosfera de argônio e, após 10 min, adicionou-se uma solução de 0,26 mmol (100mg) de cloreto de rutênio hidratado em 2 mL de etanol anidro com uma seringa de 5 mL. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação constante. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada e após 5 a 7 h, a mistura reacional foi filtrada sob pressão reduzida em um sistema tipo Schlenk e o sólido lavado com uma solução degaseificada de 1:1 de metanol/água. O sólido obtido foi macerado e os traços de solvente foram removidos em uma linha de alto vácuo.

2.4.1 Dicloro-*bis*(salicialdeído)-*o*-fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (1Ru)



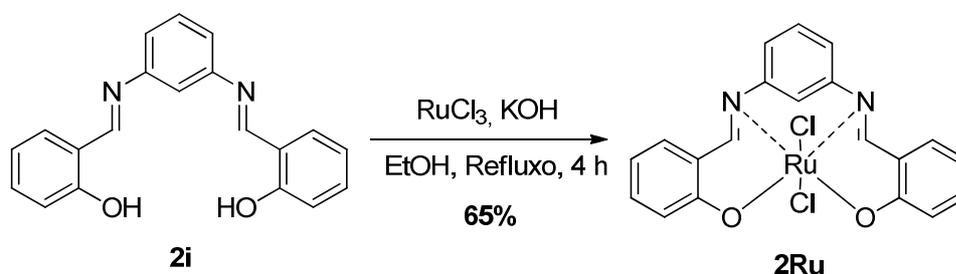
IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3068 e 3014 ($\nu =\text{C} - \text{H}$ aromático), 1600 ($\nu \text{C}=\text{N}$), 1578-1458 ($\nu \text{C}=\text{C}$ aromático), 1306 ($\nu \text{C} - \text{O}$).

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 206, 238, 290 e 388.

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro (250 °C).

Rendimento: 46%, sólido preto-marrom.

2.4.2 Dicloro-*bis*(salicialdeído)-*o*-fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (2Ru)



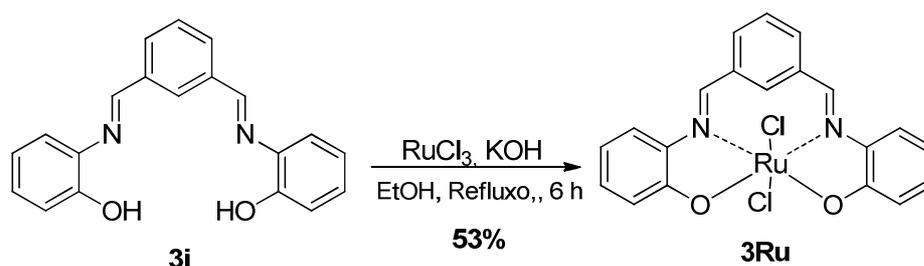
IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2936 (ν =C – H aromático), 1604 (ν C=N), 1524(ν C=C aromático), 1306 (ν C – O).

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 212, 247 e 341.

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro.

Rendimento: 65% sólido preto-marrom.

2.4.3 Dicloro-*bis*(2-hidroxibenzeno)-isofaldiiminarrutenato(III) de potássio (3Ru)



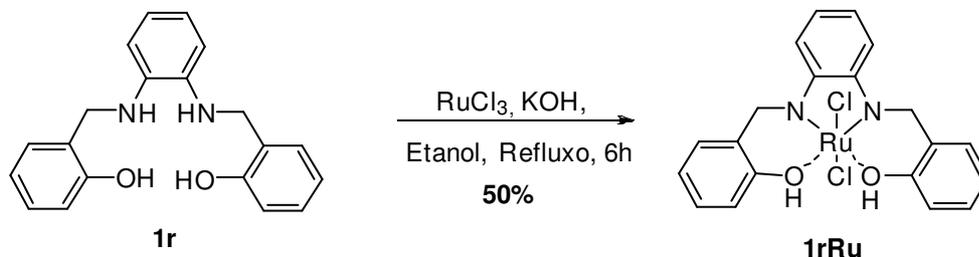
IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3066 (ν =C – H aromático), 1686 (ν C=N), 1586-1474 (ν C=C aromático), 1258 (ν C – O).

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro.

Rendimento: 53%, sólido preto-marrom.

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 205, 243 e 289.

2.4.4 Diclorobis(salicialdeído)-*o*-fenilenodiaminarrutenato(III) de potássio (1rRu)



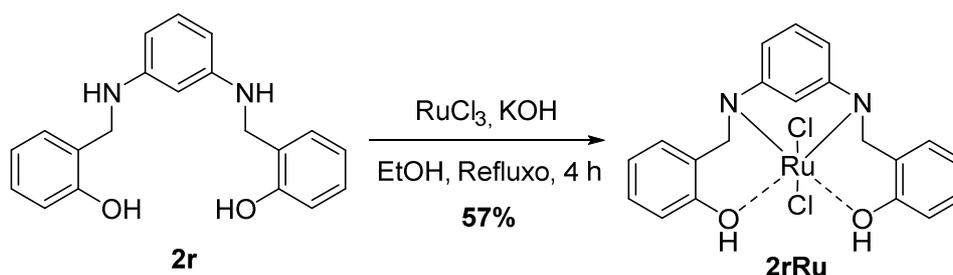
IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3404 (ν O-H), (3066 e 3014 (ν =C – H aromático), 1600 (ν C=N), 1578-1458 (ν C=C aromático), 1363 (ν C – O).

UV-vis (metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 204, 244, 287 e 411.

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro.

Rendimento: 50% sólido preto-marrom.

2.4.5 Dicloro-*bis*(salicialdeído)-*m*-fenilenodiiminarrutenato(III) de potássio (2rRu)



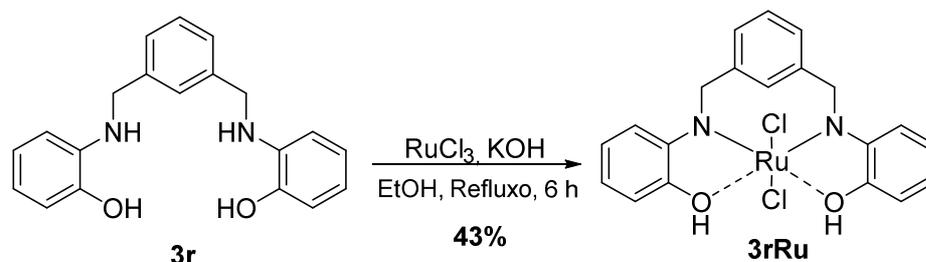
IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3380 (ν O-H), 2968 (ν =C – H aromático), 1600-1458 (ν C=C aromático), 1286 (ν C – O).

UV-vis(matanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 212, 247 e 341.

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro.

Rendimento: 57%, sólido preto-marrom.

2.4.6 Diclorobis(2-hidroxibenzeno)-isofaldiaminarrutenato(III) de potássio (3rRu)



IV (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3404 (ν O-H), 3064 e 3014 (ν =C – H aromático), 1588-1474 (ν C=C aromático), 1350 (ν C – O).

UV-vis(metanol, $\lambda_{\text{max, nm}}$): 207, 243 e 289.

PF: Não detectado, maior que o limite do fusômetro.

Rendimento: 43%, sólido preto-marrom.

2.5 Oxidação de alcoóis

2.5.1 Procedimento experimental geral para a oxidação de alcoóis

Em um balão de 5 mL foram adicionados 0,2 mmol do álcool, 0,2 mmol de cloreto de benziltriethylamônio (45 mg), 0,002 mmol de complexo (2 mg) e 2 mL de tolueno anidro. A reação foi realizada sob aquecimento (100 °C) e agitação constante. Foram retiradas aliquotas de 10 μL da reação e solubilizadas em 1 mL de diclorometano para o acompanhamento do progresso da reação, monitorado por cromatógrafo à gás acoplado a um espectrometro de massas. A quantificação foi feita por uma curva de calibração feita com soluções de padrão (reagente e produto).

2.5.1.1 Parâmetros do método de CG-EM para o álcool benzílico

Os parâmetros utilizados para a análise no CG-EM foram: modo Split, razão do Split de 17,1, temperatura do injetor de 250 °C, hélio como gás de arraste, fluxo total de 29,6 mL/min, fluxo da coluna de 1,47 mL/min, o gradiente de temperatura na coluna: temperatura inicial de 80 °C por 10 min. Procedeu-se um aquecimento com taxa de 50 °C/min até 250 °C e manteve-se a essa temperatura por 1 min.

2.5.1.2 Parâmetros do método de CG-EM para o álcool nitrobenzílico

Os parâmetros utilizados para a análise no CG-EM foram: modo Split, razão do Split de 15,3, temperatura do injetor de 250 °C, hélio como gás de arraste, fluxo total de 25,0 mL/min, fluxo da coluna de 1,35 mL/min, o gradiente de temperatura na coluna: temperatura inicial de 100°C por 5 min. Procedeu-se um aquecimento com taxa de 60 °C/min até 250 °C e manteve-se a essa temperatura por 5 min.

2.5.1.3 Parâmetros do método de CG-EM para o álcool metóxi benzílico

Os parâmetros utilizados para a análise no CG-EM foram: modo Split, razão do Split de 15,3, temperatura do injetor de 250°C, hélio como gás de arraste, fluxo total de 25,0 mL/min, fluxo da coluna de 1,35 mL/min, o gradiente de temperatura na coluna: temperatura inicial de 100°C por 5 min. Procedeu-se um aquecimento com taxa de 60 °C/min até 250 °C e manteve-se a essa temperatura por 5 min.

2.5.1.4 Parâmetros do método de CG-EM para o cicloexanol

Os parâmetros utilizados para a análise no CG-EM foram: modo Split, razão do Split de 17,1, temperatura do injetor de 250 °C, hélio como gás de arraste, fluxo total de 38,4 mL/min, fluxo da coluna de 1,96 mL/min, o gradiente de temperatura na coluna: temperatura inicial de 40 °C por 10 min. Procedeu-se um aquecimento com taxa de 50 °C/min até 250 °C e manteve-se a essa temperatura por 1 min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III)

Nesta parte do trabalho, o foco foi a síntese e caracterização dos complexos de rutênio (III) a partir de ligantes já conhecidos no grupo de pesquisa: as *bis*-iminas (**1i**, **2i** e **3i**) e *bis*-aminas (**1r**, **2r** e **3r**). Foram selecionadas dentre as moléculas, aquela com uma geometria favorável para a complexação e formação dos complexos com o rutênio.

3.1 Síntese das *bis*-iminas hidroxiladas

Na literatura há diversas metodologias para a síntese dessas *bis*-iminas. Neste trabalho seguiu-se uma metodologia utilizada em nosso grupo de pesquisa para os compostos **1i** e **2i**, com o uso de etanol sob refluxo²⁷ e para o composto **3i** o uso de tolueno e refluxo,^{30, 31,32} com rendimentos que variaram de 70% a 90 %, Figura 6.

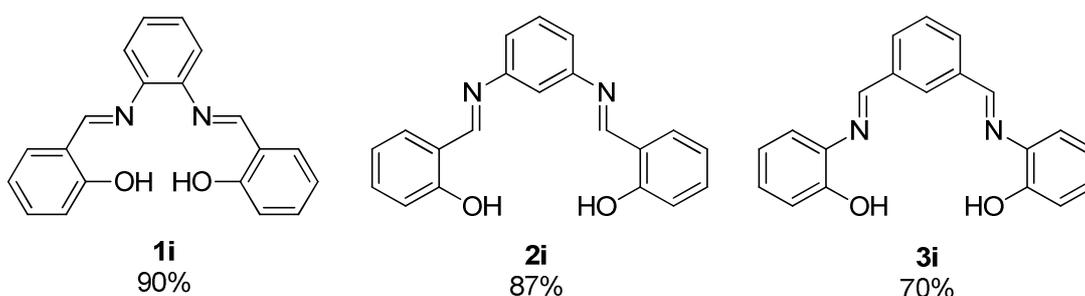
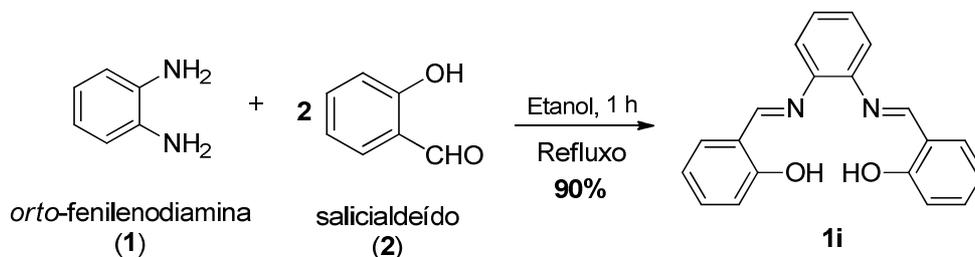


Figura 6. *Bis*-iminas hidroxiladas sintetizadas.

Como as três *bis*-iminas apresentam grande similaridade estrutural, neste trabalho serão exemplificados e discutidos os dados espectroscópicos obtidos para a *bis*-imina **1i** que é um composto conhecido na literatura como

salofen,⁹ os dois outros compostos (**2i** e **3i**) foram caracterizados de maneira análoga e se encontram na parte experimental e nos anexos.

O composto **1i** foi sintetizado a partir da condensação entre *orto*-fenilenodiamina e o salicilaldeído (Esquema 6), sob refluxo de etanol anidro.



Esquema 6. Obtenção do composto **1i**.

O espectro de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) no modo positivo (Figura 7), apresentou um sinal com m/z 317 compatível com a massa nominal do composto **1i** mais um próton.

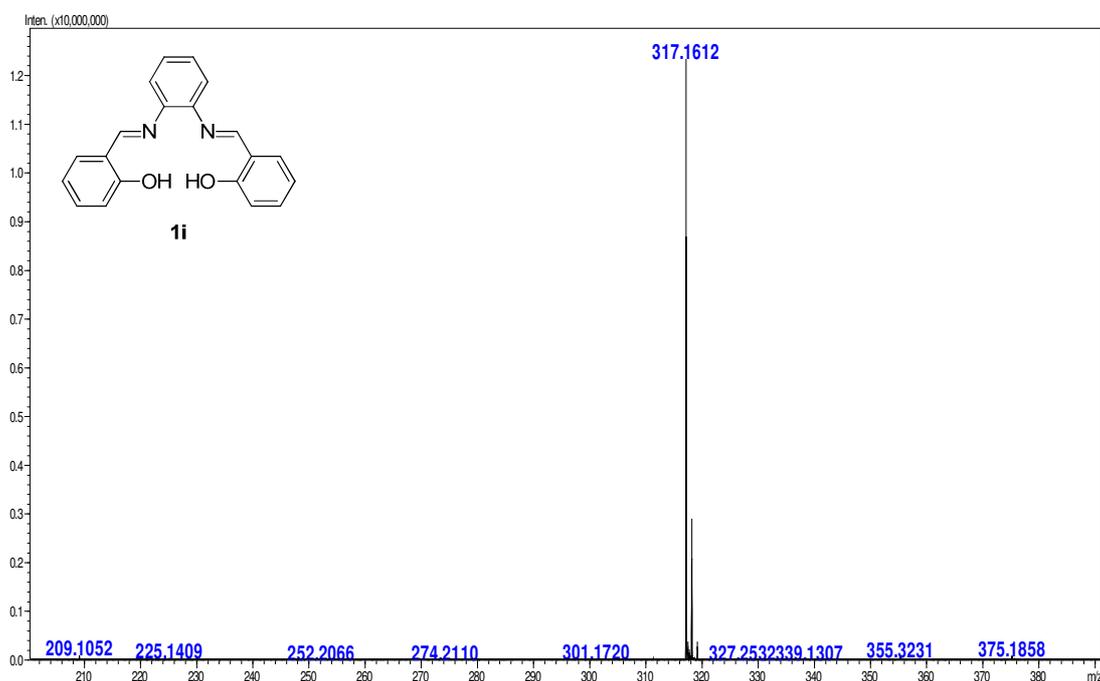


Figura 7. Espectro de (+) ESI-MS do composto **1i**.

No espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **1i** (Figura 8), destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 8,95 ppm, integrado para 2 átomos de hidrogênio, que foi atribuído para o hidrogênio imino do composto e pode comprovar a formação da ligação C=N. Nesse espectro também observou-se um simpleto em δ 13,00 ppm que foi atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila presentes na molécula. Os sinais entre 7,70 a 6,95 ppm foram integrados para 12 átomos de hidrogênio, condizentes com a quantidade de átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos do composto sintetizado. Por serem análogos, os sinais dos compostos **2i** e **3i** no espectro de RMN de ^1H foram atribuídos de forma semelhante ao composto **1i** (Tabela 1, pg. 23). Como esses compostos não são inéditos, compararam-se os valores de deslocamento químico encontrados na literatura,^{33,34} e estão de acordo com o encontrado neste trabalho (Tabela 1, pg. 23).

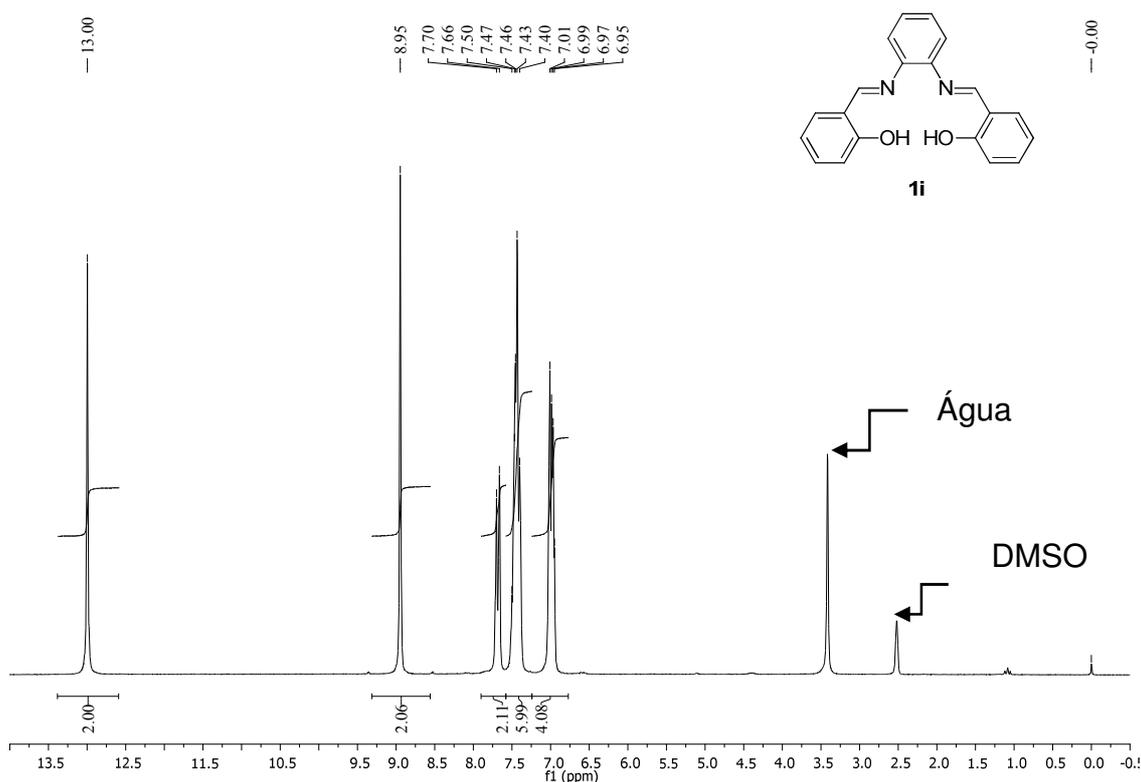


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) para o composto **1i**.

No espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) foram observados dez sinais referentes aos 20 átomos de carbono do composto analisado (Figura 9, pg. 23),

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SINTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III)

compatível com o composto sintetizado devido a simetria da molécula. O sinal em 163,9 ppm, atribuído ao carbono do grupamento imino reforça que houve a formação da ligação C=N.

Tabela 1. Deslocamento químico de hidrogênio dos compostos sintetizados e da literatura

Composto		Deslocamento químico (δ /ppm)		
		HC=N	OH	Aromáticos
1	Observado	8,95	13,00	7,70-6,95
	Literatura	8,91	12,92	7,94-6,95
2	Observado	8,66	13,13	7,51-6,93
	Literatura	9,02	13,02	7,70-7,02
3	Observado	8,92	9,20	8,77-6,94
	Literatura	8,81	9,09	7,83-6,83

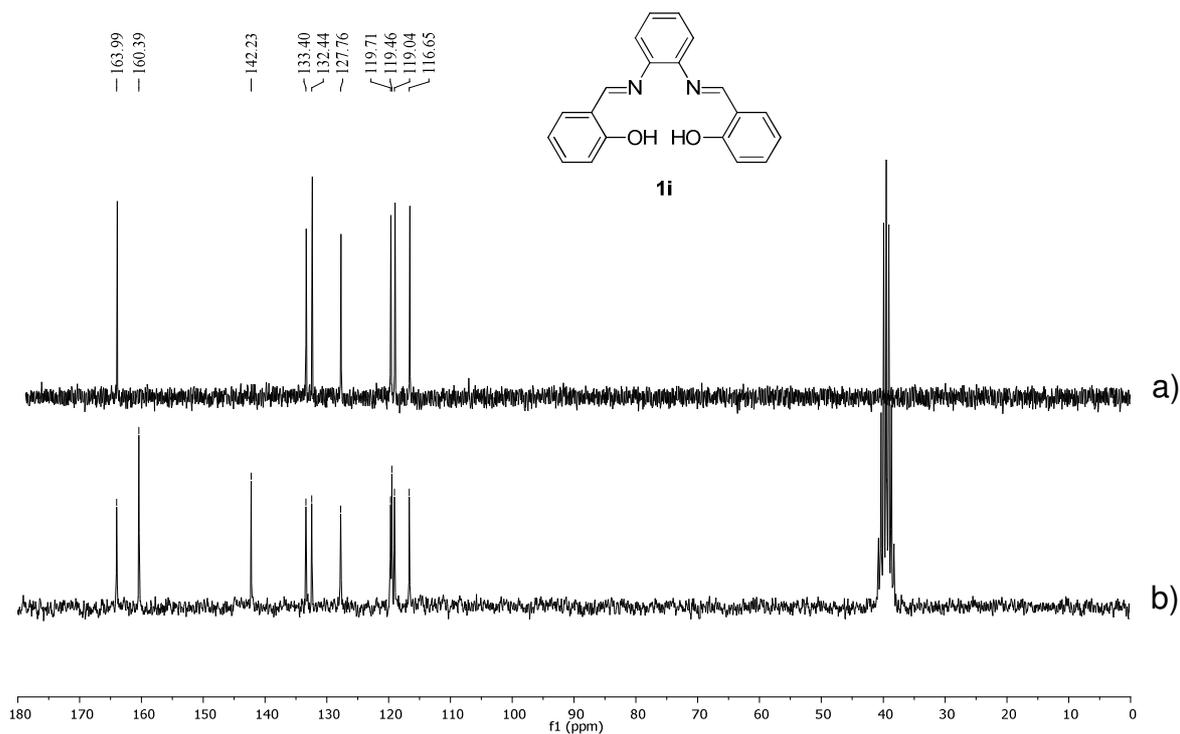


Figura 9. (a) Subespectro DEPT 135 (50 MHz, DMSO- d_6) e (b) Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) do composto 1i.

No espectro na região do infravermelho do composto **1i** (Figura 10) destaca-se a banda em 1614 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação C=N, confirmando a presença desse grupo funcional no composto obtido. Outras bandas a serem destacadas são em 3430 cm^{-1} , indicando a presença da hidroxila na molécula, e em 1276 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C-O.

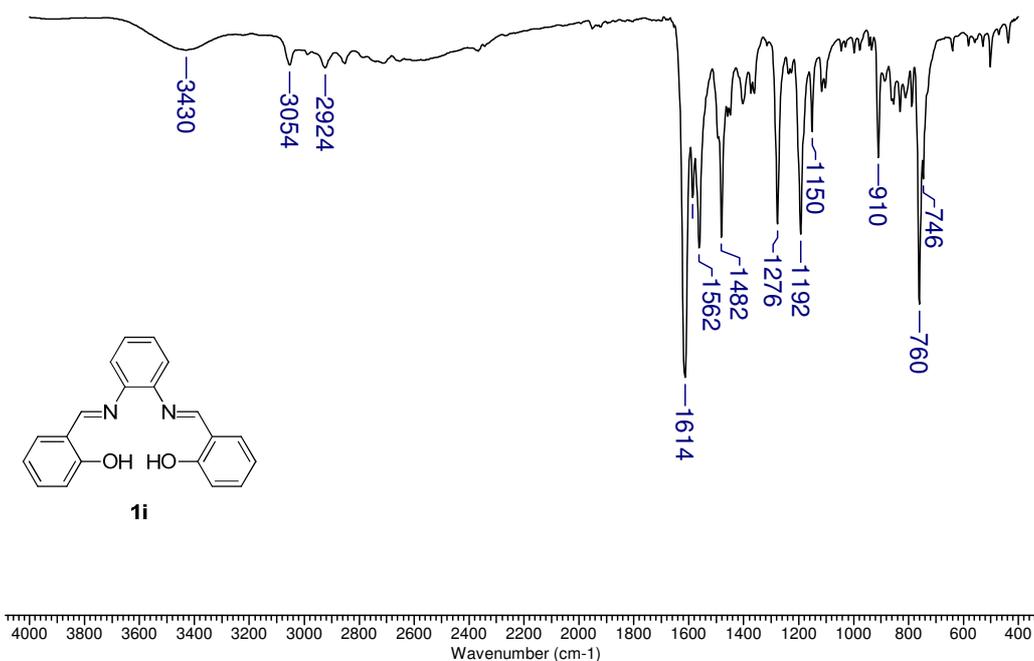


Figura 10. Espectro na região do infravermelho do composto **1i** pastilhado em KBr.

O espectro na região do UV-vis (Figura 11, pg. 25) do composto **1i** apresentou duas bandas de absorção, em 208 e 230 nm, que podem ser atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos. A banda em 270 nm foi atribuída à transição $\pi-\pi^*$ da ligação dupla C=N. A banda de absorção em 331 nm pode ser atribuída à transição $n-\pi^*$ dos pares de elétrons do grupamento imino.

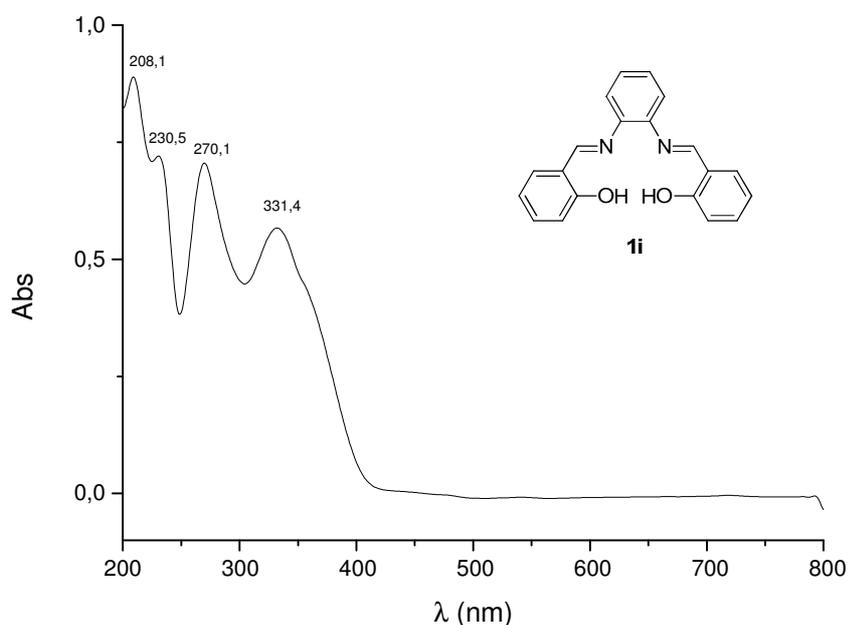


Figura 11. Espectro na região do UV-visível do composto 1i.

3.2 Sínteses das *bis*-aminas hidroxiladas

A preparação das *bis*-aminas foi feita a partir da redução do grupamento imino das *bis*-iminas sintetizadas anteriormente. Existem diversos meios de realizar esse procedimento, como o uso de hidretos metálicos (NaBH_4 , LiAlH_4)³⁵, alguns mais específicos como cianoboroidretos³⁶ e, também, a hidrogenação catalítica, utilizando-se metais como ródio, irídio, paládio, titânio etc.³⁶

Em nosso grupo de pesquisa foi desenvolvida uma metodologia para redução de iminas ($\text{C}=\text{N}$) a aminas, utilizando-se boroidreto de sódio com cloreto de cério, baseado em uma metodologia de Luche³⁷ para a redução de carbonilas α,β -insaturadas. Provavelmente, o papel do cloreto de cério é coordenar com o nitrogênio da imina, aumentando o caráter eletrofílico do carbono da imina, facilitando assim, a redução do grupamento imino. Essa metodologia mostrou-se rápida e eficiente, apresentando bons rendimentos para a redução das *bis*-iminas.

Utilizando essa metodologia, as iminas **1i**, **2i** e **3i** foram reduzidas as respectivas aminas **1r**, **2r** e **3r** com rendimentos que variaram de 75% a 89% (Figura 12).

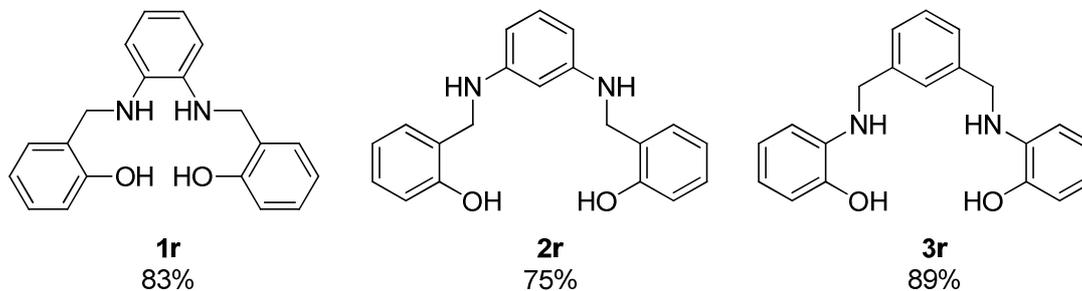
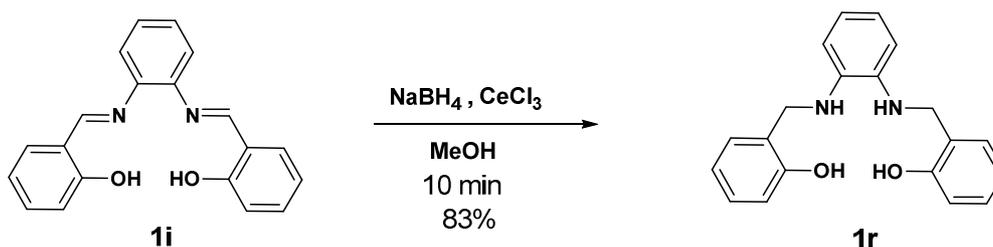


Figura 12. *bis*-aminas hidroxiladas sintetizadas.

A redução do composto **1i** para o composto **1r** (Esquema 7) foi feita utilizando cloreto de cério (CeCl_3) e boroidreto de sódio (NaBH_4) em metanol a temperatura ambiente.



Esquema 7. Obtenção do composto **1r**.

No espectro de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) no modo positivo (Figura 13), observou-se o íon de m/z 321 compatível com a massa nominal do composto **1r** mais um próton. Nesse espectro também nota-se um sinal em m/z 343 que corresponde ao aduto do composto **1r** com sódio.

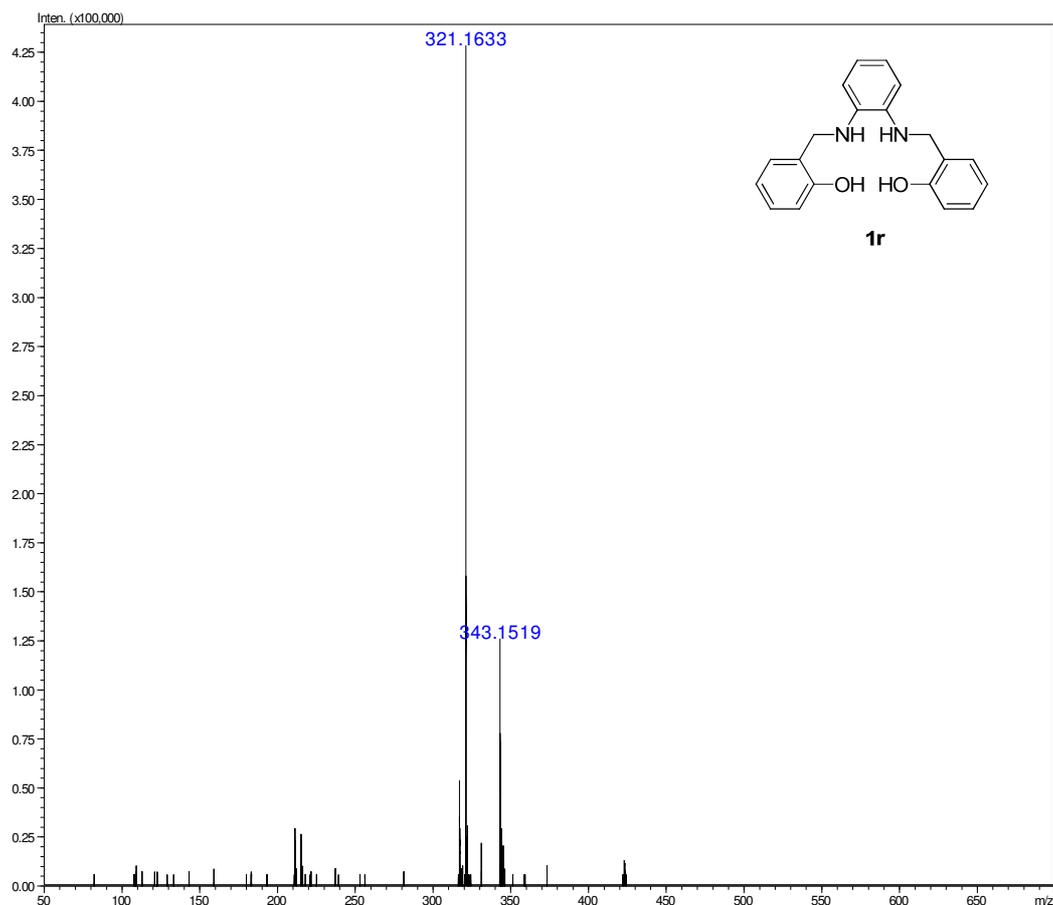


Figura 13. Espectro de (+)-ESI-MS do composto **1r**.

No espectro de RMN de 1H (200 MHz) do composto **1r** (Figura 14, pg. 28) destacam-se um duplete integrando para 4 átomos de hidrogênio em 4,11 ppm e um tripleto integrado para 2 átomos de hidrogênio em 5,59 ppm, que podem ser atribuídos aos átomos de hidrogênio metilênico e da amina, respectivamente, comprovando que houve a redução da ligação dupla do grupo imino, além do desaparecimento do sinal em 8,95 ppm atribuído ao hidrogênio do grupo ($H-C=N$) da imina precursora **1i**. Os sinais entre 7,17 a 5,80 ppm foram integrados para doze átomos de hidrogênio, condizentes com a quantidade de átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos do composto sintetizado. O simpleto em 9,45 ppm foi atribuído aos átomos de hidrogênio da hidroxila. Cabe ressaltar que houve um deslocamento desse sinal comparando com o espectro do composto **1i**, com o deslocamento químico de 13,00 ppm. Isso pode ser explicado pela deslocalização do par de elétrons da hidroxila para o grupamento imino devido

à ressonância do anel aromático, desblindando o hidrogênio da hidroxila. Como no composto **1r** o grupo imino não está mais presente, o efeito de desblindagem é menos pronunciado.

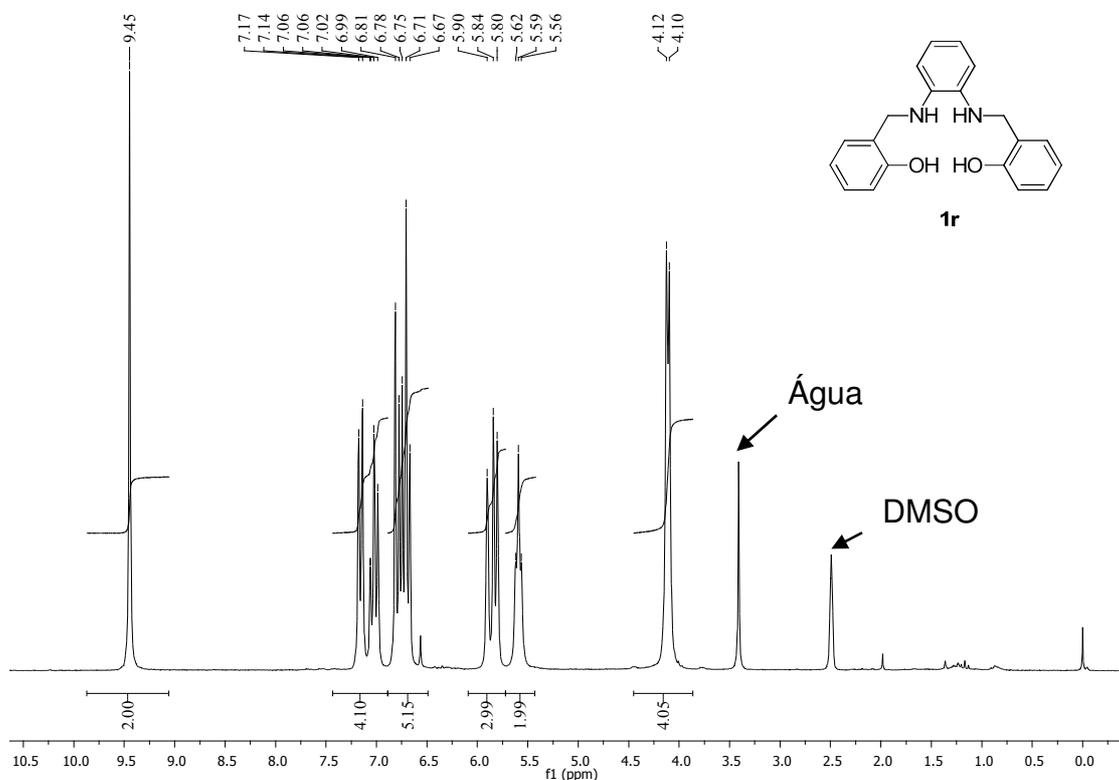


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1r**.

No espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) foram observados dez sinais referentes aos 20 átomos de carbono do composto analisado (Figura 15, pg. 29), compatível com o composto sintetizado devido a simetria da molécula. O sinal em 41,6 ppm, com a fase invertida no espectro de DEPT 135, foi atribuído ao carbono metilênico formado pela redução do grupamento imino. Também nota-se o desaparecimento do sinal em 163,9 ppm no espectro do composto **1i**, que foi atribuído ao carbono do grupo imino.

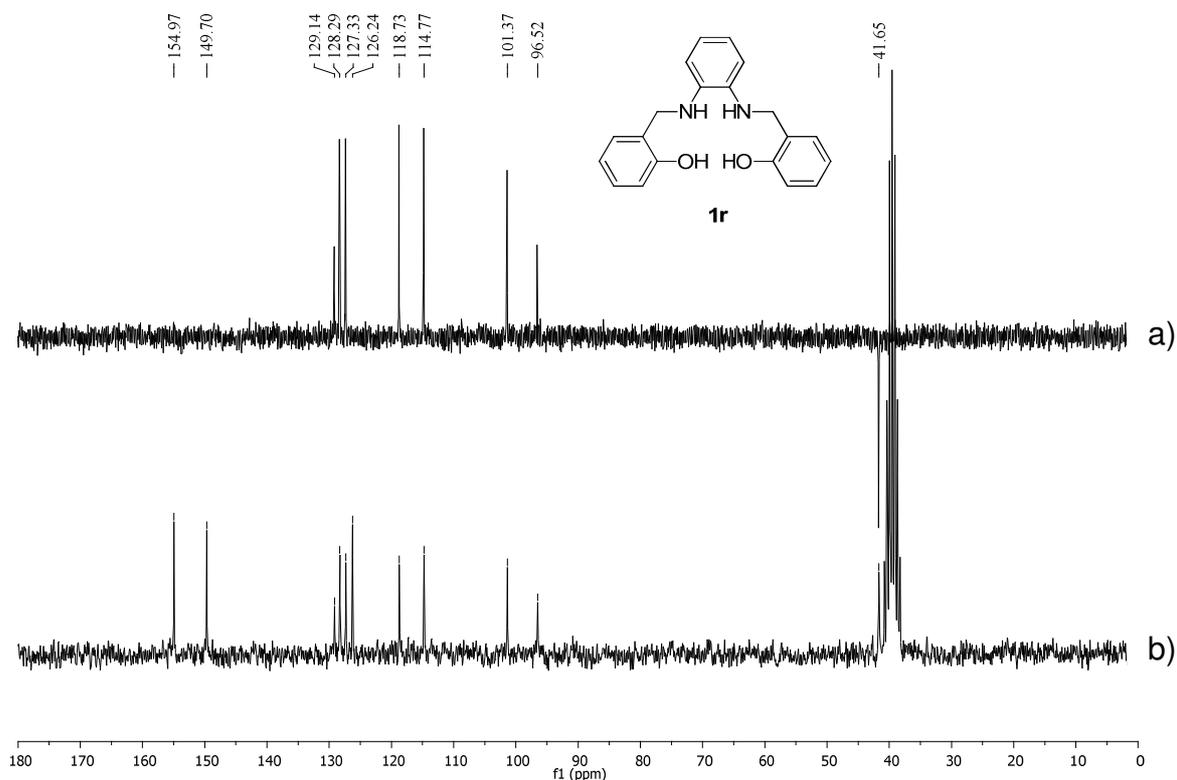


Figura 15. (a) Subespectro de RMN de DEPT 135 (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) e (b) Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1r**

O espectro na região do infravermelho do composto **1r** (Figura 16, pg. 30) apresentou uma banda na região de 3400 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H. Como a banda é alargada pela ligação de hidrogênio intramolecular, não foi possível observar o estiramento da ligação N-H, na região entre $3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. As bandas presentes em 3054 a 3038 cm^{-1} caracterizam estiramento CH do anel aromático. Em 2926 e 2854 cm^{-1} , observaram-se bandas que foram atribuídas ao estiramento da ligação C-H de carbono sp^3 , confirmando a redução do grupo imino. A presença de bandas intensas em 1606 e 1458 cm^{-1} é característica de estiramento C=C. E para finalizar observou-se uma banda intensa em 1256 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O do grupo fenol.

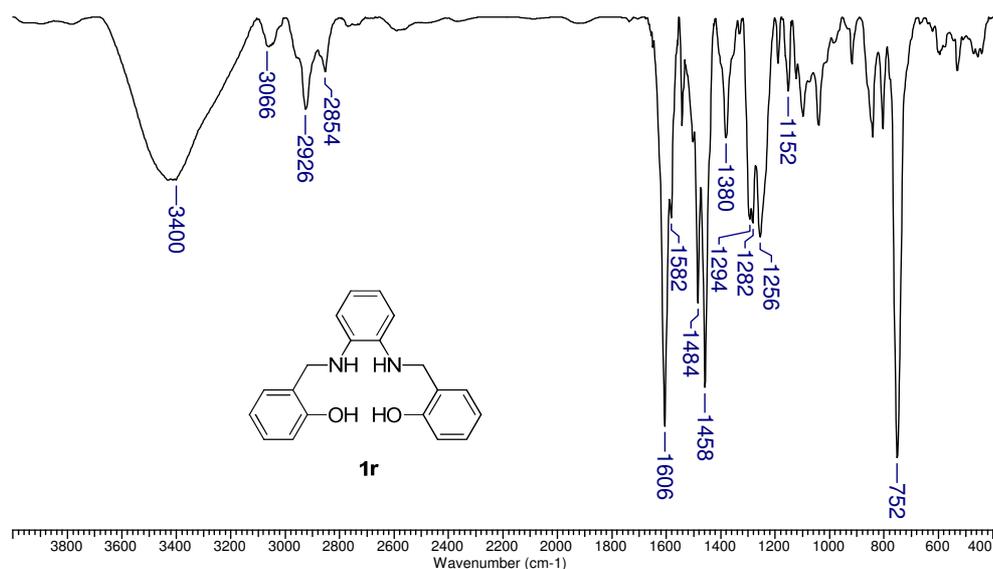


Figura 16. Espectro na região do infravermelho do composto **1r** pastilhado em KBr.

O espectro no Uv-vis (Figura 17) do composto **1r** apresenta duas banda de absorção em 215 e 251 nm atribuídas às transições π - π^* dos anéis benzênicos. Destaca-se a ausência da banda de absorção entre 300 e 400 nm atribuída à transição n - π^* dos elétrons não ligantes presentes no nitrogênio do grupo imino, presente no precursor **1i**.

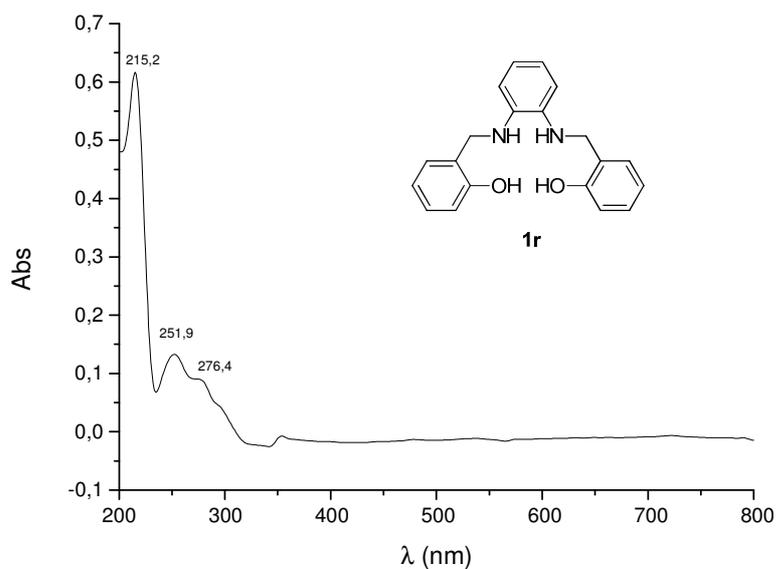


Figura 17. Espectro na região do UV-visível do composto **1r** em metanol.

3.3 Sínteses dos complexos de rutênio a partir das bis-iminas e bis-aminas aromáticas

A próxima etapa do trabalho foi a síntese dos complexos de rutênio derivados das *bis-iminas* (**1i**, **2i** e **3i**) e *bis-aminas* (**1r**, **2r** e **3r**) preparadas anteriormente.

Um dos complexos de rutênio sintetizados nesse trabalho (**1Ru**) não é inédito. Vários trabalhos descrevem a síntese e a aplicabilidade desse complexo, inclusive como catalisador em oxidação de alcoóis. Portanto, para a síntese desse e dos outros cinco complexos, seguiu-se uma metodologia adaptada de Khan e colaboradores.²⁹

3.3.1 Complexos de rutênio (III) derivados das *bis-iminas*

Os compostos **1i**, **2i** e **3i** foram utilizados como ligantes para a obtenção dos complexos **1Ru**, **2Ru** e **3Ru** e como fonte metálica foi escolhido o cloreto de rutênio (III), fornecendo rendimentos de 46 a 65%, Figura 18.

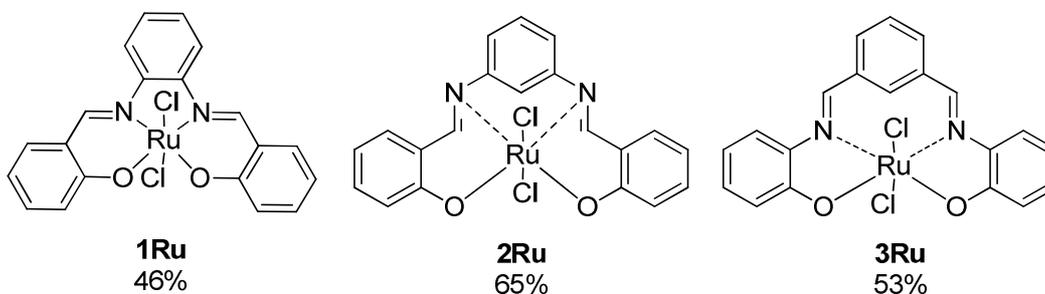
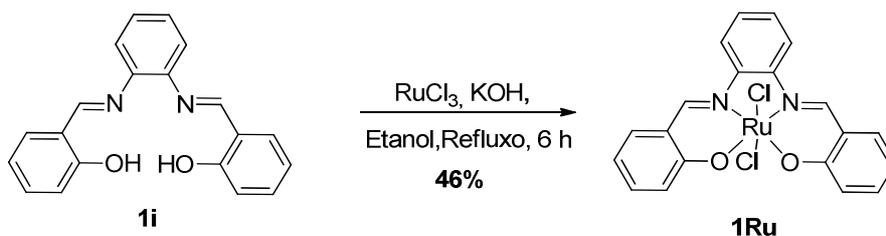


Figura 18. Complexos de rutênio derivados das *bis-iminas*.

3.3.1.1 Complexo de rutênio **1Ru**

Como o complexo **1Ru** é conhecido, sua caracterização foi baseada nos dados da literatura, além da comparação feita entre os espectros do composto **1i** (ligante) e do complexo **1Ru**.



Esquema 8. Formação do complexo **1Ru**.

No espectro de infravermelho do complexo **1Ru** (Figura 19) destacam-se as bandas em 1598 cm^{-1} e 1304 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento C=N e C-O, respectivamente. Comparando essas bandas com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de -16 cm^{-1} para a ligação C=N e 42 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio nos átomos de nitrogênio da imina e oxigênio da hidroxila.

Uma banda bem evidente neste espectro é em 3369 cm^{-1} , que foi atribuída à água de hidratação do complexo **1Ru**, observado na análise de termogravimetria (Figura 20, pg. 33) com a perda de 2,82% da massa entre 25-75°C.

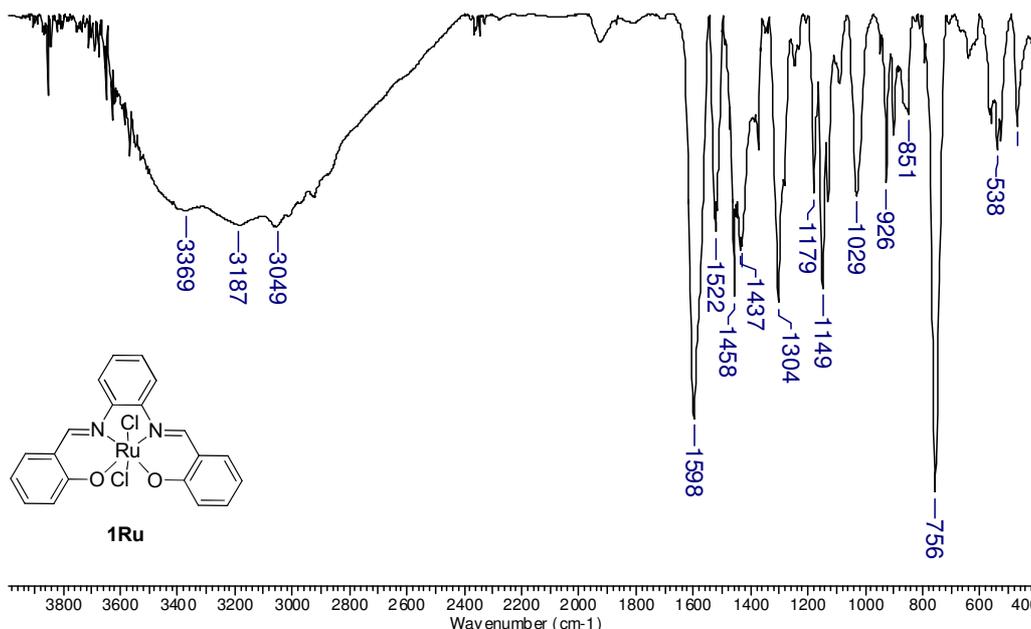


Figura 19. Espectro na região do infravermelho do composto **1Ru** pastilhado em KBr.

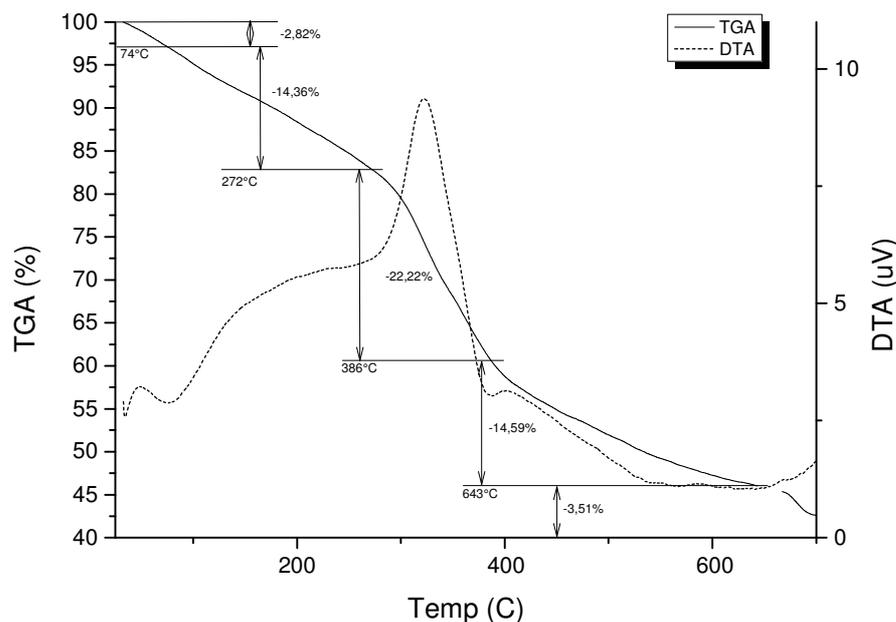


Figura 20. Análise termogravimétrica do complexo 1Ru.

No espectro de massas por ionização por eletrospray no modo negativo (Figura 21, pg. 34) observou-se a presença de um conjunto de sinais que estão de acordo com o padrão isotópico para o rutênio, o que confirma a proporção de 1:1 de ligante/rutênio. O espectro obtido em modo negativo é idêntico ao espectro simulado e o sinal mais intenso em m/z 487 corresponde ao isotópulo contendo o isótopo de rutênio mais abundante 102 e o isótopo de cloro mais abundante 35. Essa análise confirma a composição atômica $C_{20}H_{14}N_2O_2RuCl_2$, garantindo a presença de dois átomos de cloro no complexo, dando suporte para a estrutura **1Ru**.

Foi realizado também um experimento de MS/MS, em que o sinal em m/z 486 foi selecionado para a fragmentação. Nesse espectro (Figura 22, pg. 34) o sinal em m/z 450 pode ser atribuída a perda de HCl.

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III)

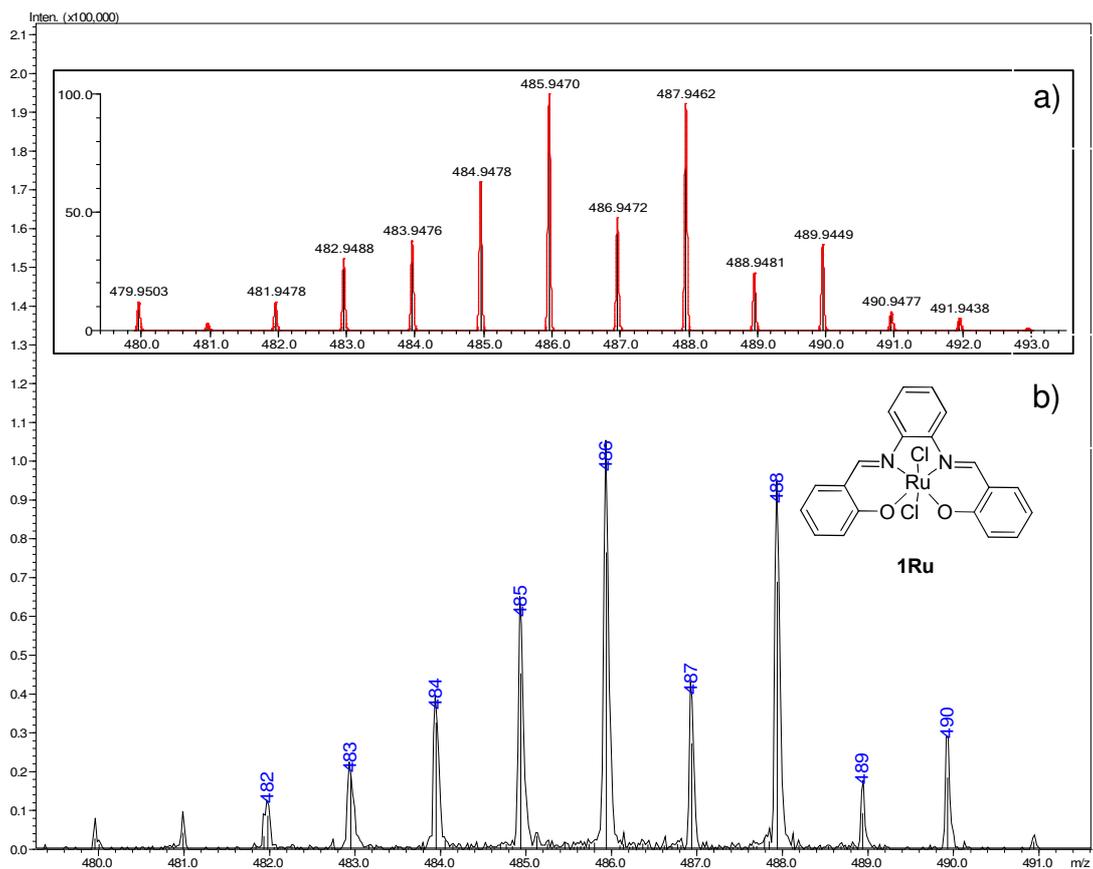


Figura 21. Espectro de (-)-ESI-MS do composto 1Ru (b) e simulado (a).

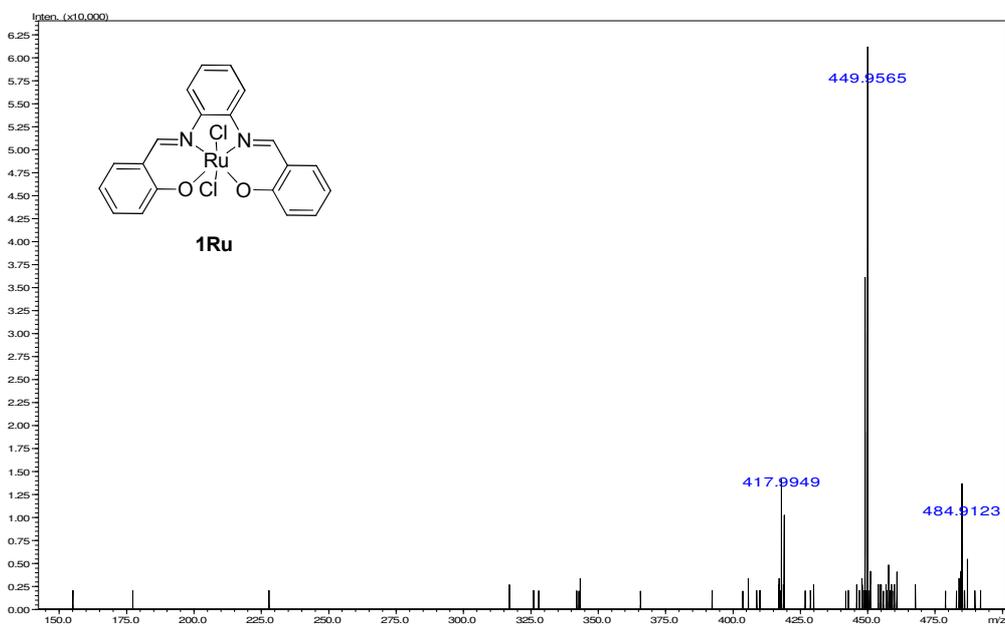


Figura 22. Espectro de MS/MS do íon precursor m/z 486.

No espectro de UV-vis do composto **1Ru** (Figura 23) observam-se três bandas: as bandas em 206 e 238 nm são atribuídos à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos e a banda em 290 nm foi atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla C=N. Nota-se que a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos pares de elétrons do grupamento imino presente no ligante **1i** não aparece no espectro, reforçando a ideia de que houve a formação do complexo esperado.

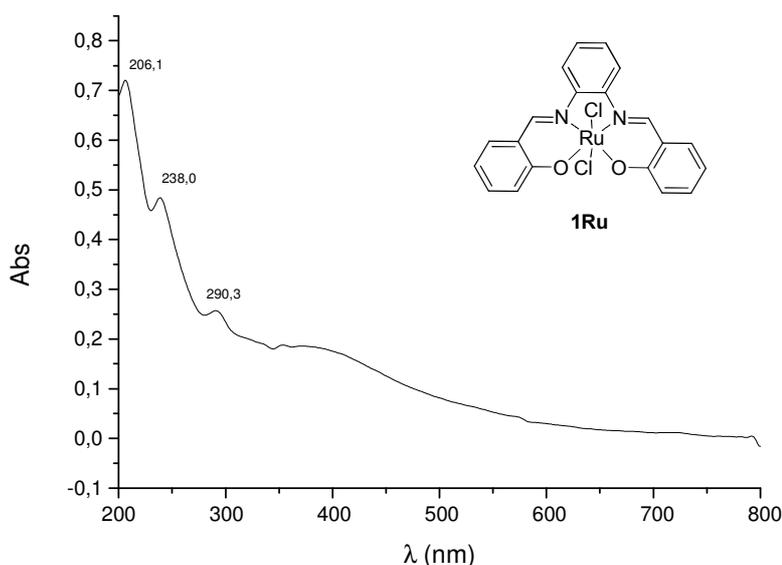
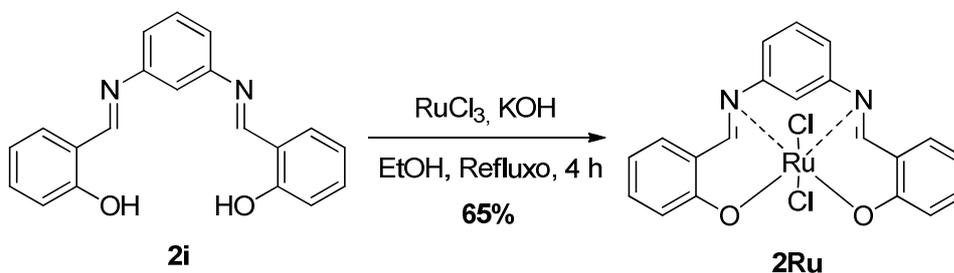


Figura 23. Espectro de UV-vis do composto **1Ru** em metanol.

3.3.1.2 Complexo de rutênio **2Ru**



Esquema 9. Formação do complexo **2Ru**.

No espectro de infravermelho do complexo **2Ru**, Figura 24, destacam-se as bandas em 1604 e 1306 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento C=N e C-O, respectivamente. Comparando essas bandas com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de -24 cm^{-1} para a ligação C=N e 20 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio aos átomos de nitrogênio da imina e oxigênio da hidroxila.

Uma banda bem evidente neste espectro é em 3368 cm^{-1} , que foi atribuída à água de hidratação do complexo **2Ru**, observado na análise de termogravimetria (Figura 25, pg. 37) com a perda de 2,34% da massa entre 25-66°C.

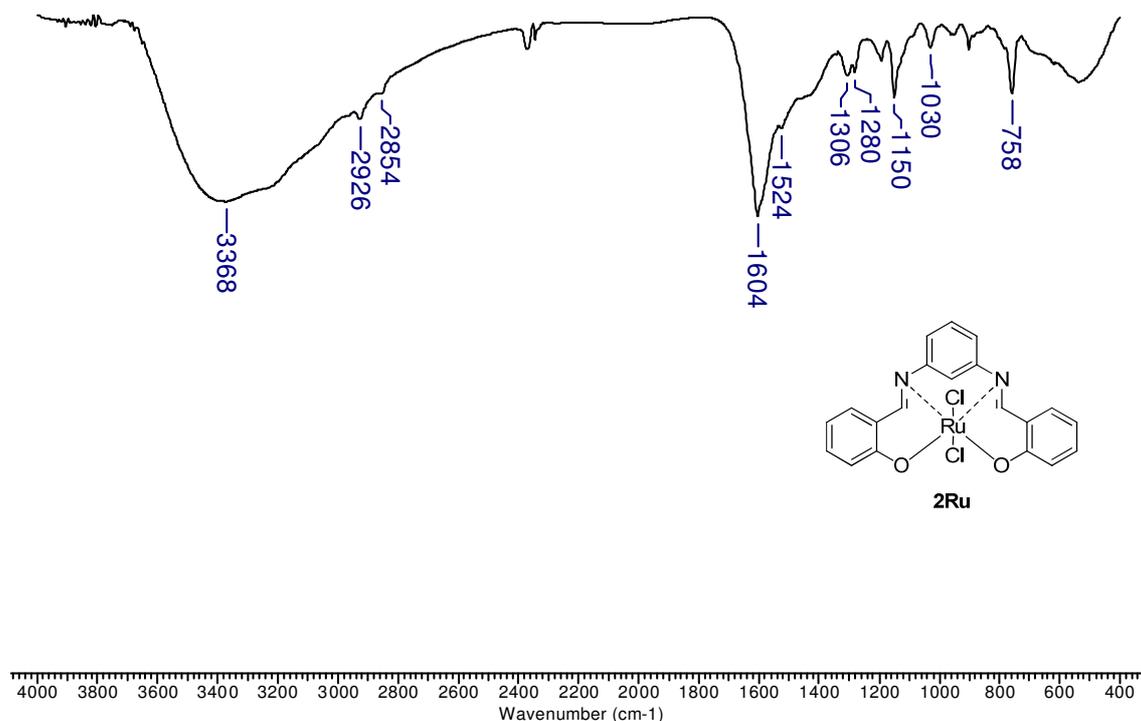


Figura 24. Espectro na região do infravermelho para o complexo **2Ru** pastilhado em KBr.

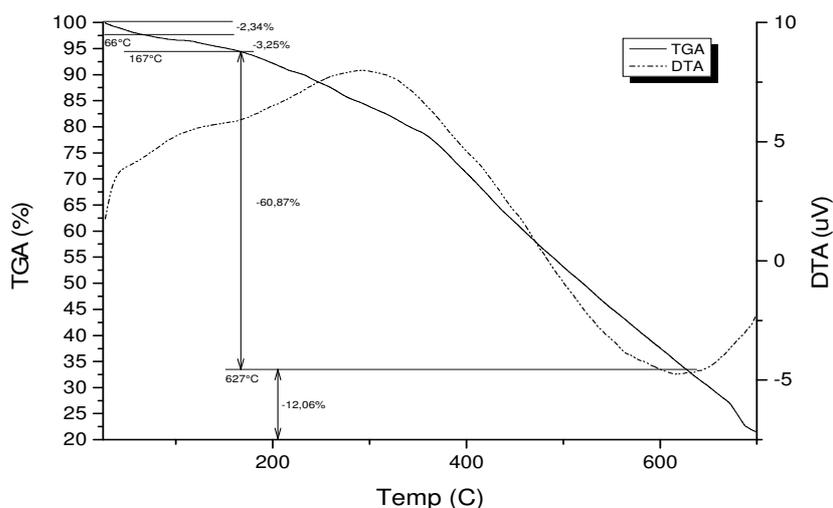


Figura 25. Análise termogravimétrica do complexo **2Ru**.

No espectro de UV-vis do composto **2Ru** (Figura 26) observam-se três bandas: as bandas em 212 e 247 nm são atribuídos à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos e a banda em 340 nm foi atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla C=N. Nota-se que a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos pares de elétrons do grupamento imino presente no ligante **2i** não aparece no espectro, reforçando a ideia de que houve a formação do complexo esperado.

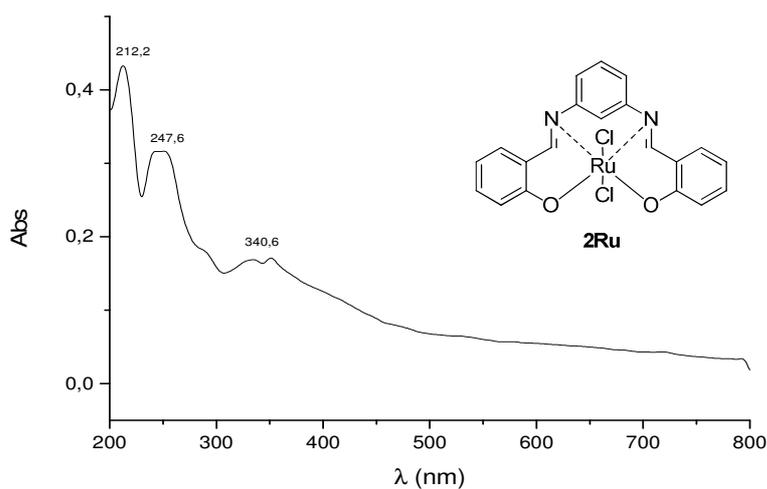
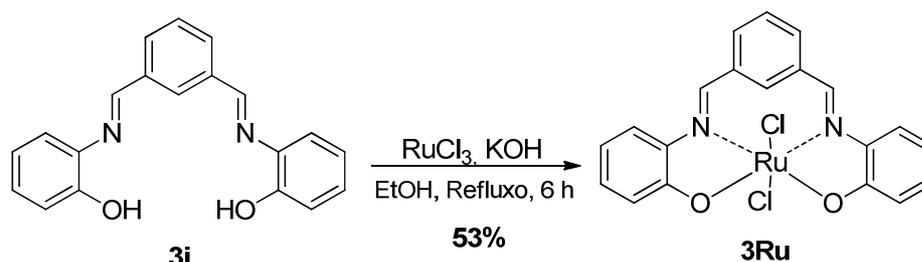


Figura 26. Espectro de UV-vis do complexo **2Ru** em metanol.

3.3.1.3 Complexo de rutênio 3Ru



Esquema 10. Formação do complexo 3Ru.

No espectro de infravermelho do complexo **3Ru** (Figura 27) destacam-se as bandas em 1586 e 1258 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento C=N e C-O, respectivamente. Comparando essas bandas com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de 40 cm^{-1} para a ligação C=N e 8 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta

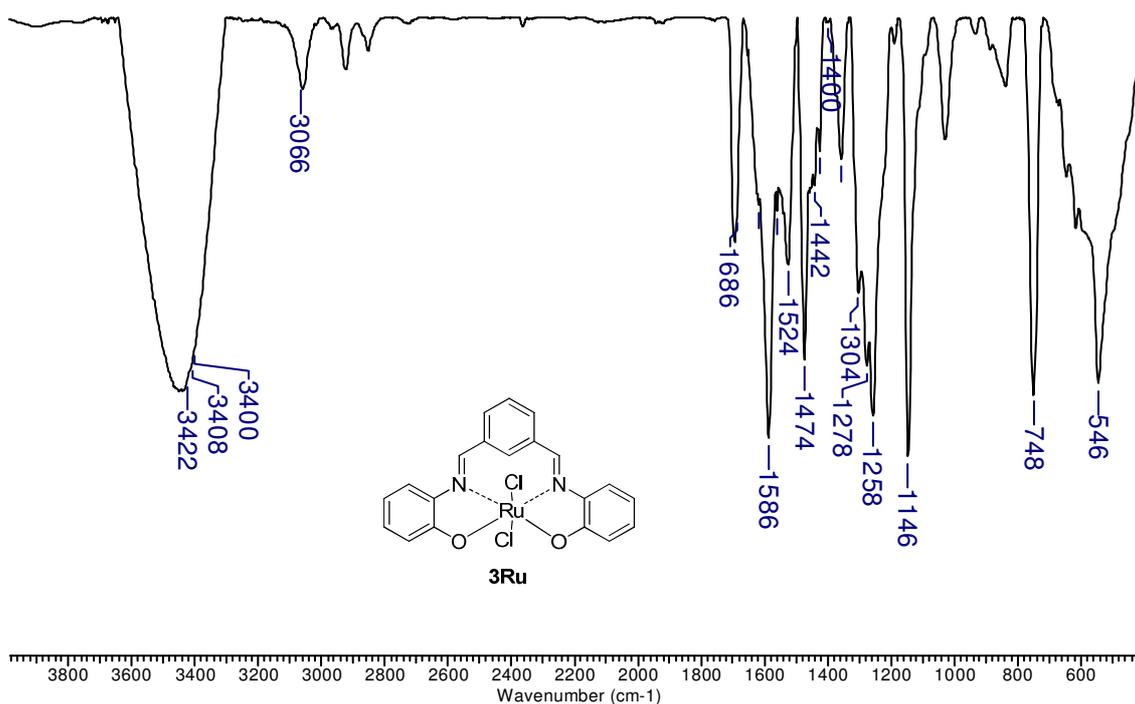


Figura 27. Espectro na região do infravermelho do complexo 3Ru pastilhado em KBr.

estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio nos átomos de nitrogênio da imina e oxigênio da hidroxila.

Uma banda bem evidente neste espectro é em 3422 cm^{-1} , que foi atribuída à água de hidratação do complexo **3Ru**, observado na análise de termogravimetria, Figura 28, com a perda de 1,93% da massa entre 25-66°C.

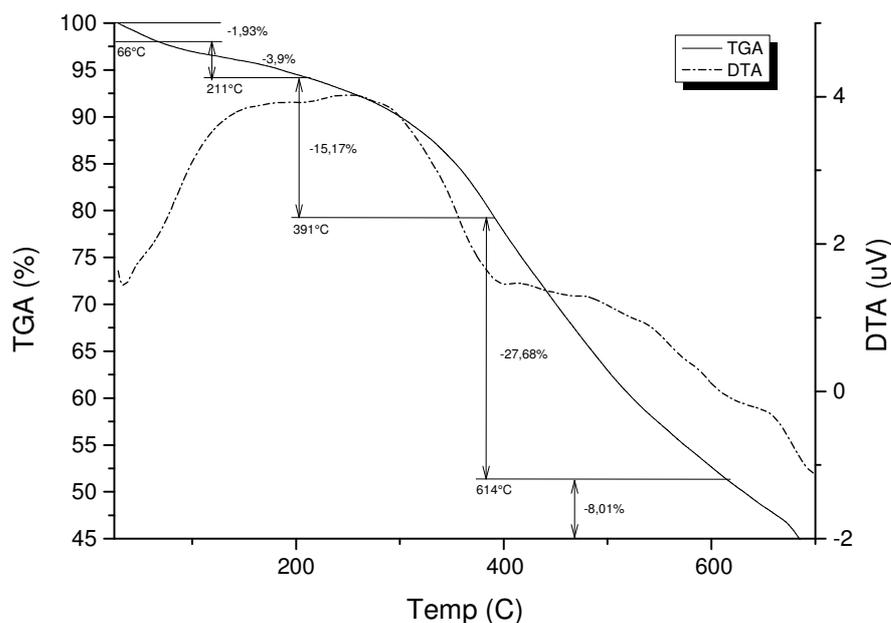


Figura 28. Análise termogravimétrica do complexo **3Ru**.

No espectro de UV-vis do composto **3Ru** (Figura 27, pg. 38) observam-se três bandas: as bandas em 206 e 242 nm são atribuídos à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos e a banda em 290 nm foi atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla C=N. Nota-se que a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos pares de elétrons do grupamento imino presente no ligante **3i** não aparece no espectro, reforçando a ideia de que houve a formação do complexo esperado.

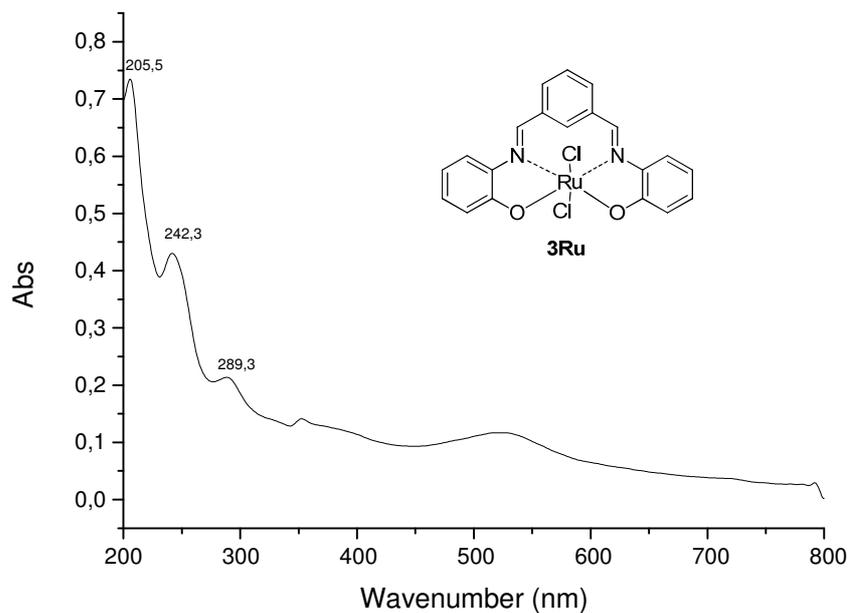


Figura 29. Espectro de UV-vis do complexo 3Ru em metanol.

3.3.2 Complexos de rutênio (III) derivados das *bis*-aminas

Os compostos **1r**, **2r** e **3r** foram aplicados como ligantes para a obtenção dos complexos **1rRu**, **2rRu** e **3rRu** utilizando como fonte metálica o cloreto de rutênio, fornecendo rendimentos de 42 a 57%, Figura 18.

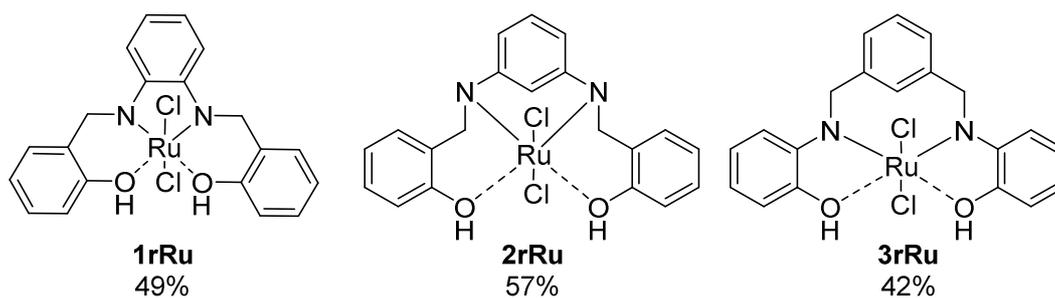
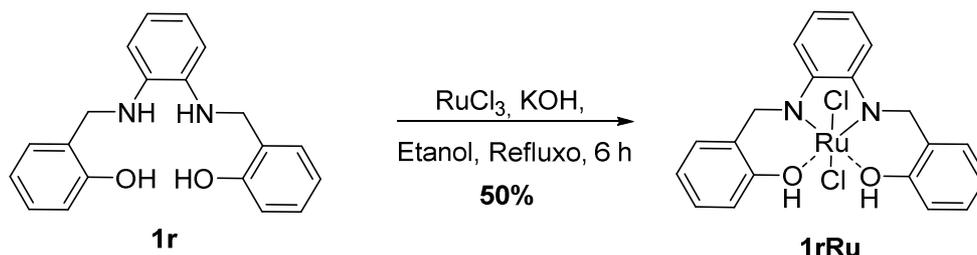


Figura 30. Complexos de rutênio derivados das *bis*-aminas.

3.3.2.1 Complexo de rutênio 1rRu



Esquema 11. Formação do complexo 1rRu.

No espectro de infravermelho do complexo **1rRu** (Figura 31) destaca-se a banda em 1306 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação C-O. Comparando essa banda com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de 50 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio nos átomos de oxigênio do ligante. Uma banda bem evidente neste espectro é em 3404 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento da ligação O-H presente na molécula, que comparado com o espectro do precursor **1r**, houve

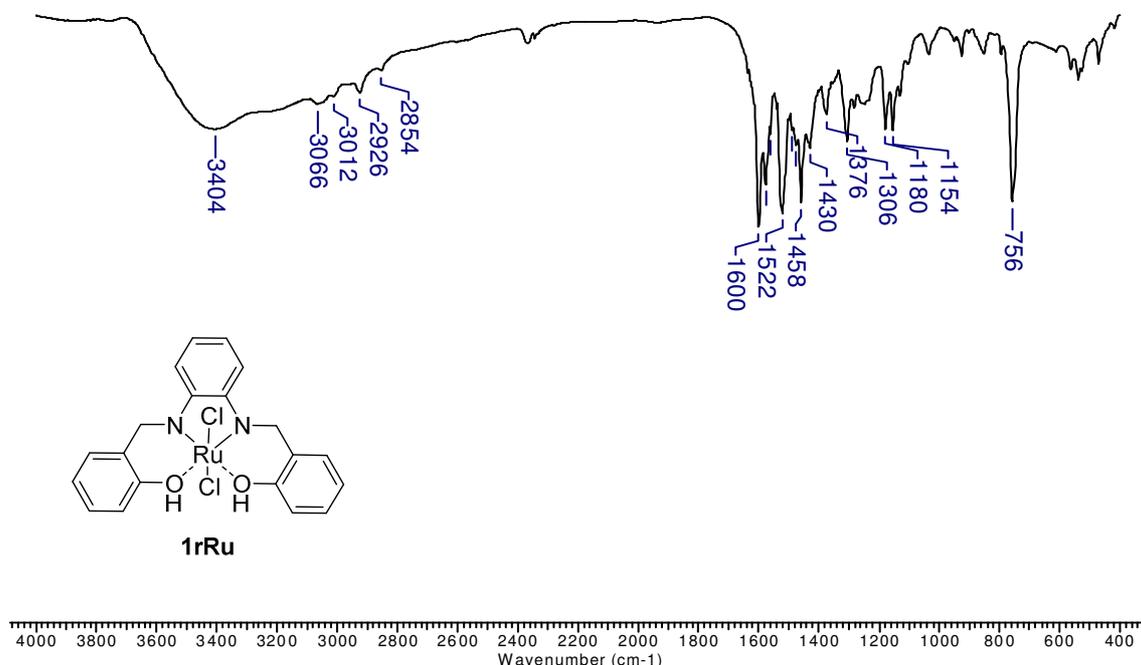
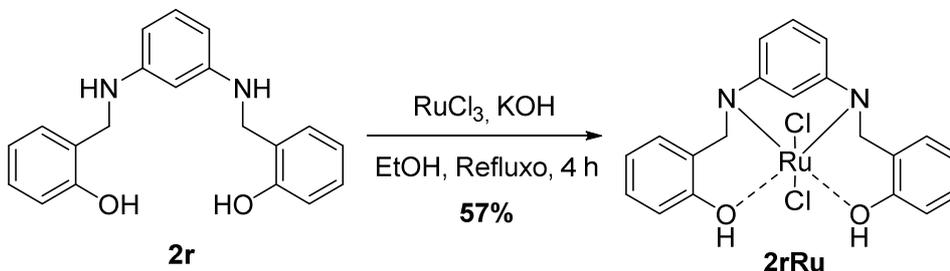


Figura 31. Espectro na região do infravermelho do complexo 1rRu pastilhado em KBr.

um deslocamento de -28 cm^{-1} devido a proposta do rutênio estar coordenado ao grupo hidroxila.

3.3.2.2 Complexo de rutênio 2rRu



Esquema 12. Formação do complexo 2rRu.

No espectro de infravermelho do complexo **2rRu** (Figura 32) destaca-se a banda em 1286 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação C-O. Comparando essa banda com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de 40 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio nos átomos de oxigênio do ligante.

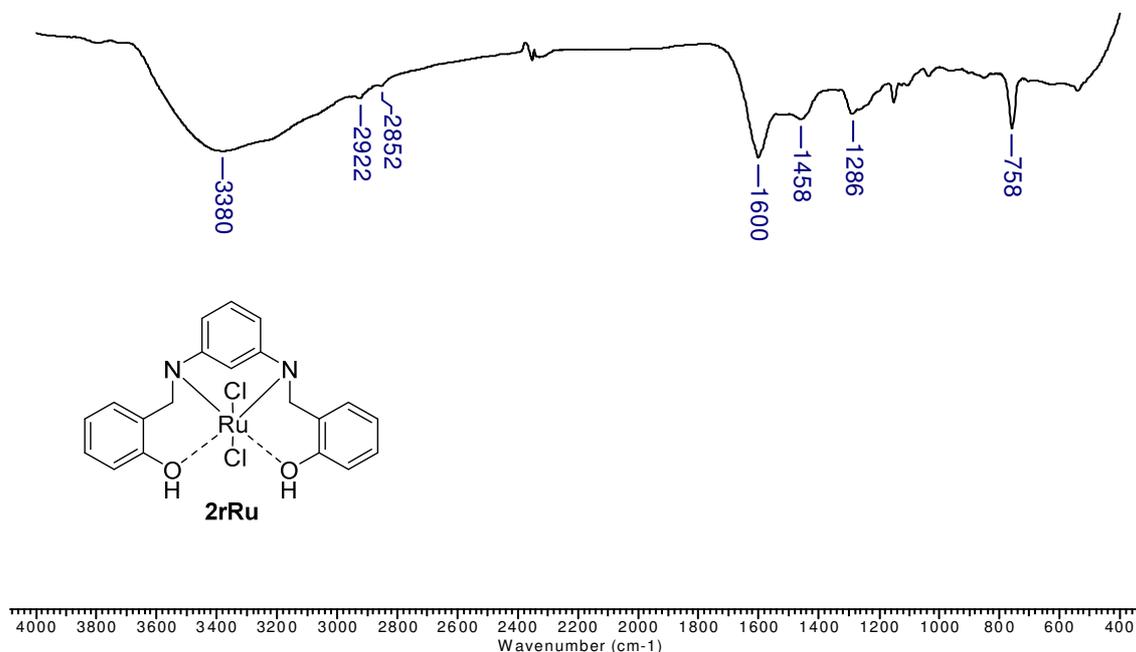
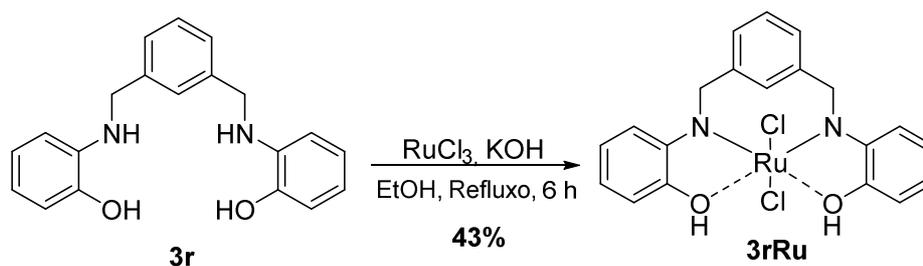


Figura 32. Espectro na região do infravermelho do complexo 2rRu pastilhado em KBr.

Uma banda bem evidente neste espectro é em 3380 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento da ligação O-H presente na molécula, que comparado com o espectro do precursor **2r**, houve um deslocamento de -32 cm^{-1} devido a proposta do rutênio estar coordenado no grupo hidroxila.

3.3.2.3 Complexo de rutênio 3rRu



Esquema 13. Formação do complexo 3rRu.

No espectro de infravermelho do complexo **1rRu** (Figura 31, pg. 41) destaca-se a banda em 1310 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação C-O. Comparando essa banda com a encontrada para o ligante correspondente, houve um deslocamento de 70 cm^{-1} para a ligação C-O. Esse tipo de comportamento foi esperado, pois a proposta estrutural para esse complexo é a ligação do rutênio nos átomos de oxigênio do ligante. Uma banda bem evidente neste espectro é em 3402 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento da ligação O-H presente na molécula, que comparado com o espectro do precursor **1r**, houve um deslocamento de -40 cm^{-1} devido a proposta do rutênio estar coordenado no grupo hidroxila.

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III)

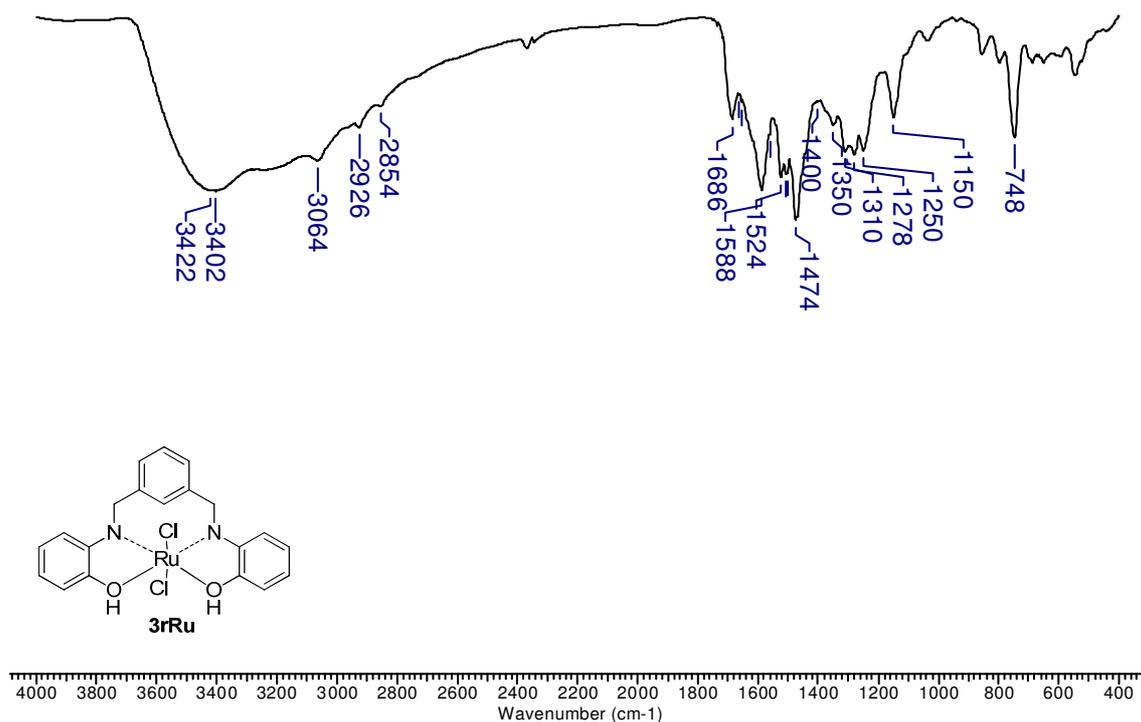


Figura 33. Espectro na região do infravermelho para o complexo 3rRu pastilhado em KBr.

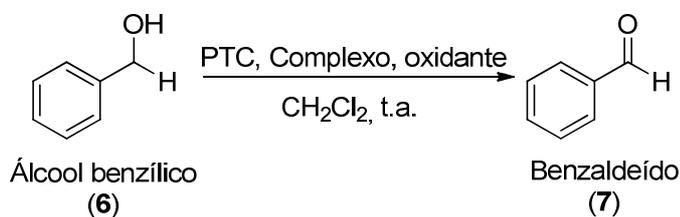
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS

Após a síntese e caracterização dos complexos de rutênio (**1Ru**, **2Ru**, **3Ru**, **1rRu**, **2rRu** e **3rRu**), a etapa seguinte foi avaliá-los como catalisadores para a oxidação de alcoóis.

Na literatura, os complexos de rutênio são amplamente utilizados como catalisador para oxidação.^{38,39,40} Um trabalho em particular¹⁵ utilizou complexos de rutênio com salofen na presença de *tert*-butilidroperóxido (TBHP) para a oxidação de alcoóis. Baseando-se nesse estudo, a etapa seguinte desse trabalho foi avaliar a eficiência dos complexos sintetizados nesse tipo de oxidação, avaliando a reatividade dos complexos com os ligantes imina/amina, utilizando uma quantidade 10 vezes menor de catalisador em relação ao relatado na literatura.

4.1 Otimização

O primeiro passo foi selecionar o álcool benzílico (**6**) como substrato modelo para reproduzir essa metodologia utilizando o complexo **1Ru**, diclorometano como solvente e o cloreto de benziltriethylamônio, um sal de amina quaternária, que desempenha o papel de catalisador de transferência de fase (PTC) (Esquema 14).



Esquema 14. Oxidação do álcool benzílico (6) a benzaldeído (7).

O desenvolvimento da reação foi monitorado em um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas, mediante a quantificação do reagente

e produto por curvas de calibração com as concentrações de 50%, 75%, 100%, 125% e 150% do esperado para a reação. Utilizou-se também o dodecano como padrão interno para o corrigir efeito de solvente e concentração.

No início dessa parte de oxidação, começou-se reproduzindo as condições da literatura, mas utilizando peróxido de hidrogênio ao invés de TBHP, pois a água oxigenada tem um custo bem mais baixo e é bem mais acessível. Infelizmente, os testes preliminares com os complexos de rutênio e o cloreto de rutênio (III) não mostraram uma eficiência na reação, com conversão de 16,7% de benzaldeído para o cloreto de rutênio e 3% para o complexo **1Ru**, Figura 34. Comparando esse valor com o encontrado na literatura, o autor consegue 48% de rendimento para o mesmo complexo testado, mas utilizado o TBHP como oxidante.

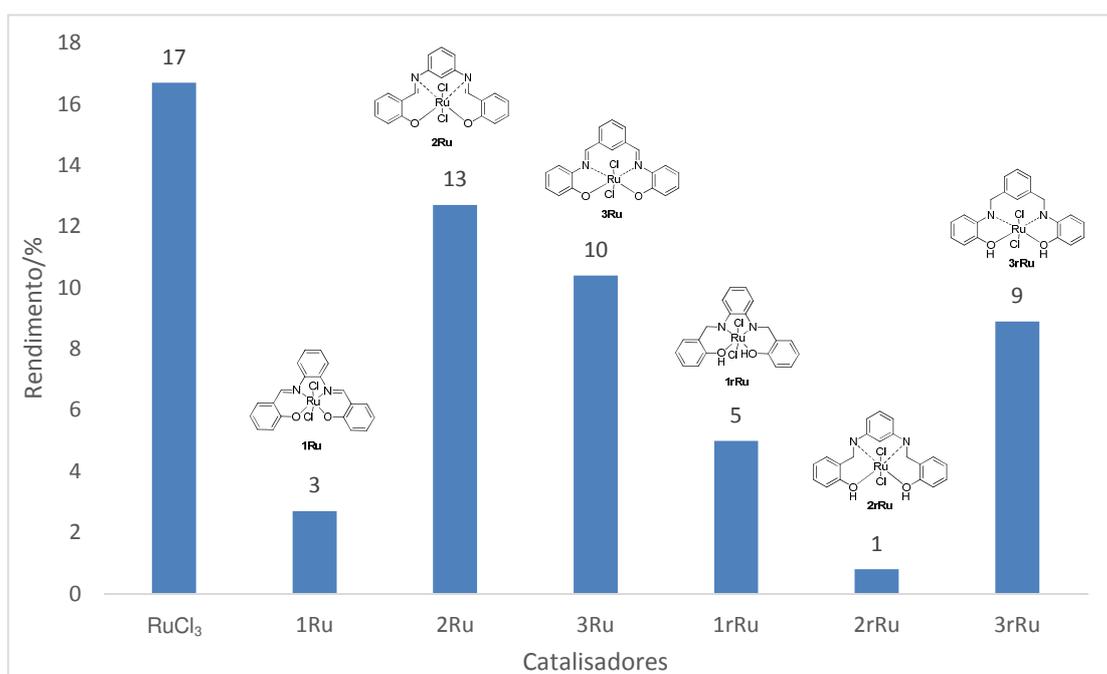


Figura 34. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com H₂O₂.

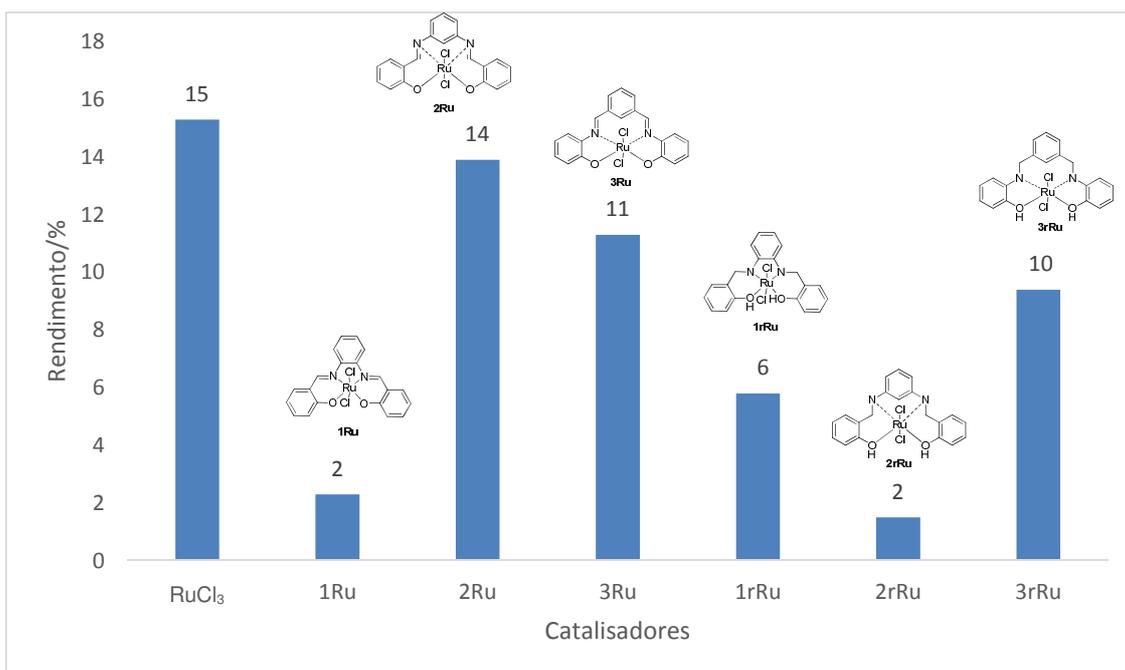


Figura 35. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com 6 equivalentes de H₂O₂.

Ainda insistindo em utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidante, tentou-se mudar a quantidade de oxidante, aumentando em seis vezes a quantidade utilizada anteriormente. Mais uma vez, os resultados (Figura 35) não foram animadores com 2,3% de formação do benzaldeído para o complexo **1Ru**, muito abaixo do 48% da literatura.

Com o intuito de formar o TBHP *in situ*, foi feito um teste com a adição de 1 equivalente de *tert*-butanol na reação com o peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos (Figura 36, pg. 48) foram piores que o testes somente com a água oxigenada.

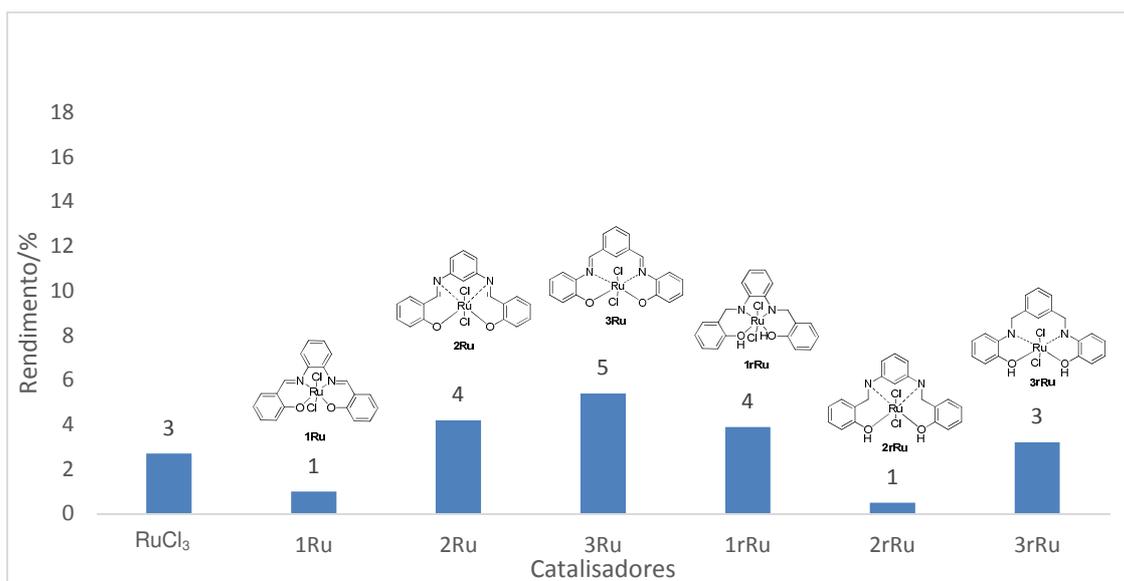


Figura 36. Rendimentos obtidos com a aplicação dos complexos na oxidação do álcool benzílico, com H₂O₂+tBuOH.

Diante desses resultados, resolveu-se direcionar o estudo para o uso do TBHP como oxidante. Testando o TBHP como oxidante, Figura 37, notou-se que a oxidação foi muito mais eficiente, fornecendo 44% de rendimento do produto utilizando o **1Ru** como catalisador. Observou-se que comparado ao rendimento obtido pela literatura, 48%, o resultado mostrou-se promissor, uma vez que neste trabalho, utilizou-se uma quantidade bem menor de catalisador. Também foi possível pelos testes com o cloreto de rutênio e sem catalisador que a presença de rutênio na reação é importante para a oxidação.

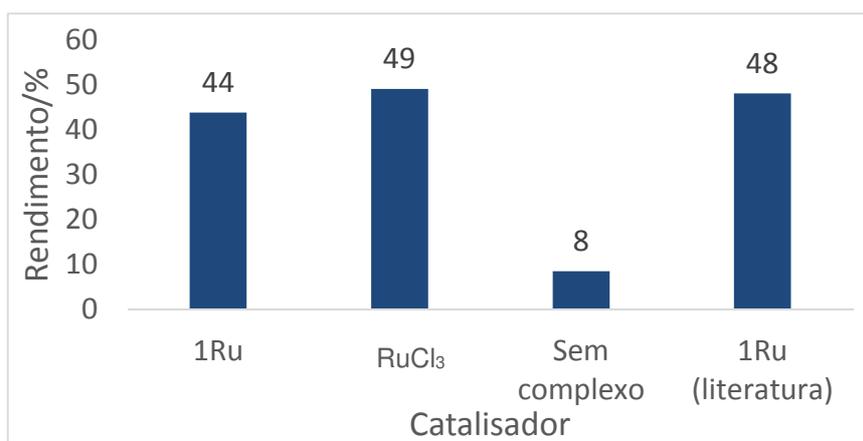


Figura 37. Rendimentos obtidos com a aplicação de TBHP como oxidante.

4.1.1 Otimização dos complexos na oxidação do álcool benzílico

A etapa seguinte foi o teste da atividade catalítica com os demais complexos, utilizando o TBHP como oxidante, para encontrar o catalisador mais ativo. Observou-se que os testes com a maioria dos complexos forneciam rendimentos entre 42% a 50%, exceto pelo complexo **2Ru** que forneceu 67,8%. Nota-se que esse complexo apresentou resultados superiores aos obtidos com o cloreto de rutênio, concluindo-se que, de alguma forma, o ligante está influenciando a atividade da espécie.

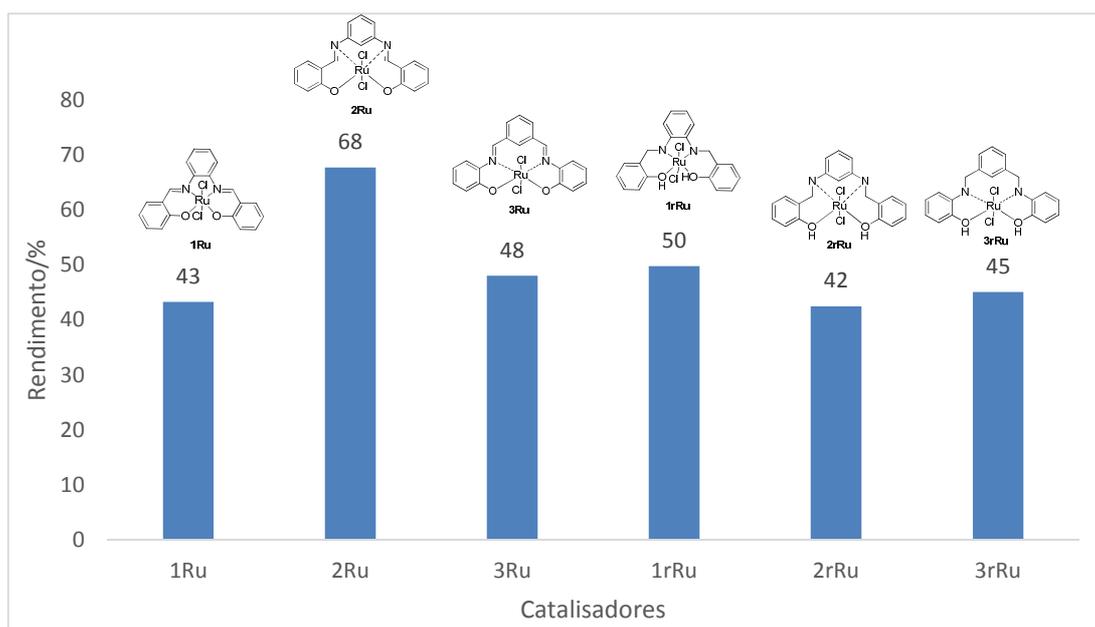


Figura 38. Rendimentos obtidos na aplicação dos complexos sintetizados na catálise.

Outro ponto importante a ser testada foi a presença do cloreto de benziltriethylamônio, representado no Esquema 14 com a sigla PTC (*phase transfer catalyst*). Esse tipo de composto normalmente é utilizado em catálise heterogênea com duas ou mais fases, sendo uma delas fase aquosa e, o catalisador utilizado seja mais solúvel em água e insolúvel na fase orgânica. Então, esse tipo de composto facilitaria a solubilização o catalisador na fase orgânica e a reação se processaria com mais eficiência.

4.1.2 Otimização do catalisador de transferência de fase na oxidação do álcool benzílico

Como o sistema investigado não possui fase aquosa, cogitou-se que a presença ou não do catalisador de transferência de fase não afetaria a reação. Portanto, foi feito um teste com a retirada desse sal na reação, utilizando apenas o complexo **2Ru** como catalisador, que apresentou os melhores resultados. Surpreendentemente, a reação não foi tão eficiente quanto o esperado: 46% de rendimento em 8 horas, comparado a 67% com a presença do catalisador de transferência de fase. De alguma forma, a presença desse tipo de composto favorece para que a reação aconteça de forma eficiente.

Para tentar entender melhor o papel do catalisador de transferência de fase na reação, foram feitos testes adicionando-se ao sistema um pouco de água. Foram feitos experimentos adicionando 10 e 30% de água ao solvente de reação. Notou-se que a presença de água na reação não é favorável: quando foi acrescido 10% de água, o rendimento caiu para 57% e com 30% de água foi para 40%. Comparando esses resultados com os 67% de rendimento da reação padrão, conclui-se que a presença de água é desfavorável ao processo.

Uma hipótese para explicar a necessidade de um catalisador de transferência de fase pode ser o fato de que os complexos serem pouco solúveis em diclorometano. Uma proposta estrutural para os complexos seria a coordenação do rutênio nos quatro sítios disponíveis do ligante (N, N, O, O) e dois átomos de cloro, formando um complexo de geometria octaédrica. Como a fonte de rutênio utilizada tem o estado de oxidação 3+, o complexo tem carga formal negativa com o contra-íon potássio. Portanto, o papel do PTC seria trocar o potássio pelo grupo orgânico catiônico e esse novo sal seria mais solúvel no solvente orgânico.

4.1.3 Otimização dos solventes na oxidação do álcool benzílico

A próxima etapa da otimização foi o teste de solventes. Selecionou-se diversos solventes, Figura 39, todos devidamente tratados. Nessa parte do

trabalho foi possível perceber que solventes polares como *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido e *tert*-butanol apresentaram os piores resultados, após 8 h de reação, com rendimentos de 2,8%, 1,3% e 2,4%, respectivamente. Por outro lado, solventes de média e baixa polaridade mostraram melhor desempenho na reação, sendo o tolueno, o melhor de todos, fornecendo o benzaldeído em 76% de rendimento, após 8h de reação, Figura 39.

Uma teoria para explicar o efeito do solvente é baseado nas interações intermoleculares entre o solvente e o substrato. Nos solventes de baixa polaridade, a interação predominante são as forças de dispersão, uma interação fraca. Logo, as moléculas do substrato, que são mais polares, tendem a interagir entre si e promover um maior número de choques efetivos entre elas. Nos solventes mais polares, como os precursores estão solvatados, isso não ocorre. Um outro fator que pode explicar o baixo rendimento ao utilizar solventes polares é a possibilidade dos mesmo estarem coordenados com o rutênio, desativando a espécie cataliticamente ativa.

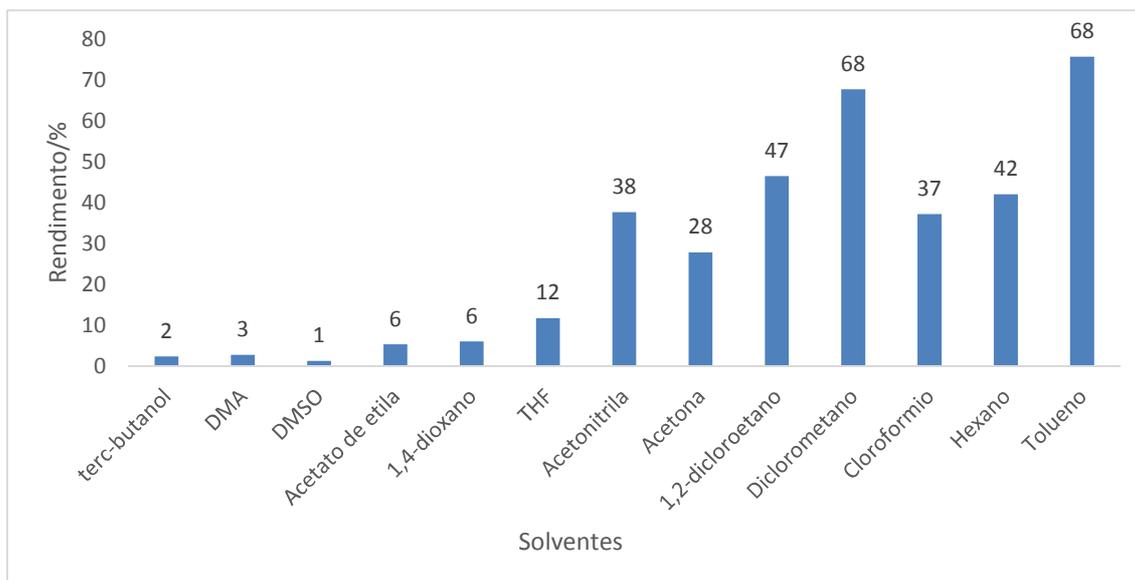


Figura 39. Teste de otimização de solventes.

4.1.4 Otimização da temperatura na oxidação do álcool benzílico

Após a otimização do solvente, a temperatura foi o próximo parâmetro a ser avaliado. Testaram-se três temperaturas: 40, 80 e 100 °C, além da reação sem aquecimento, ou seja, a temperatura ambiente (t.a), condição inicial. Notou-se que o rendimento final, em 8 h de reação, não sofreu mudanças drásticas, variando entre 75% e 77%, Figura 40.

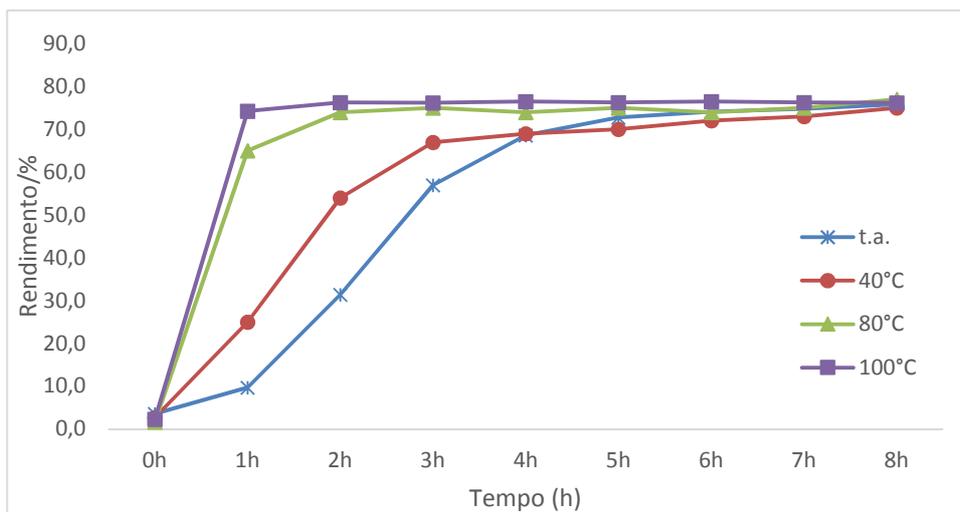


Figura 40. Variação da temperatura da reação em tolueno.

Porém, o que mais chamou atenção nesse teste foi a mudança na cinética de reação. A temperaturas mais elevadas, o produto se formou mais rapidamente. Para o teste a 100 °C, observou-se que a reação atingiu a formação máxima do produto, 76%, em 20 min. No entanto, isso pode estar relacionado com a estequiometria entre álcool de partida e TBHP, mas esse parâmetro não foi avaliado nessa etapa do trabalho.

4.2 Oxidação em alcoóis.

Após a otimização dos parâmetros para essa reação, ou seja, o TBHP como oxidante, o complexo **2Ru** como catalisador, tolueno como solvente e temperatura de 100°C, a etapa seguinte foi a aplicação dessa condição em outros alcoóis, com o objetivo de ampliar a metodologia e entender melhor esse processo de oxidação.

Sendo assim, foram feitos os testes de oxidação com os alcoóis: 3-metóxi-benzílico, 4-metóxi-benzílico, 3-nitro-benzílico, 4-nitro-benzílico e o cicloexanol, segundo disponibilidade no laboratório. Em todas as reações, o consumo do material de partida e a formação do produto foi monitorado por CG-EM, montando-se um perfil cinético com o rendimento de 10 em 10 min. Vale ressaltar que foram feitas curvas de calibração para cada par de álcool/aldeído (ou cetona).

4.2.1 Álcool benzílico

Na seção anterior já foi demonstrado um pouco sobre essa reação, uma vez que esse álcool foi usado para a otimização do processo por ser um álcool simples e sem substituintes que podem influenciar na reação de oxidação. Como os outros alcoóis, exceto o cicloexanol, são derivados do álcool benzílico, é pertinente um tópico com uma discussão mais a fundo sobre esse substrato para que esses resultados sejam comparados com os demais.

Os tempos de retenção de cada composto, nesse método utilizado foram: 3,29 minutos para o benzaldeído (7); 4,69 min para o álcool benzílico (6) e 11,31 min para o dodecano. Em 4,56 min, aparece um pico que corresponde ao decano, pois o TBHP utilizado está em solução com esse composto. Todos os picos no cromatograma foram identificados por comparação do espectro de massas com a biblioteca interna do software. Os cromatogramas relacionados ao monitoramento no início e no final da reação, após 20 min, estão ilustrados na Figura 41, pg. 54.

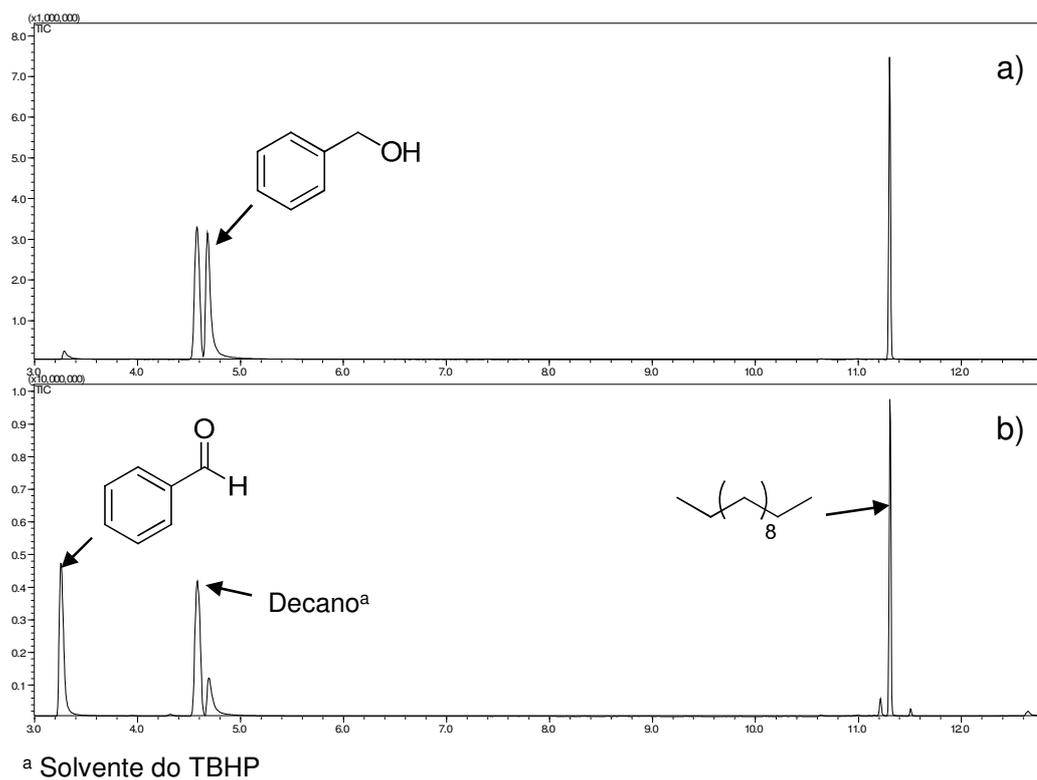


Figura 41. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool benzílico: a) no início b) após 20 min.

Para a oxidação do álcool benzílico, o fim da reação foi determinado a partir do momento em que a formação do produto se manteve constante ou seja, não houve mais formação de produto nem consumo do substrato. Com os resultados encontrados nesse estudo construiu-se um gráfico, Figura 42.

Observando a Figura 42, pg. 55, nota-se que a reação é bem rápida, logo no início, há a formação de 6% de benzaldeído. Com vinte minutos de reação, há a formação máxima de 76% de produto.

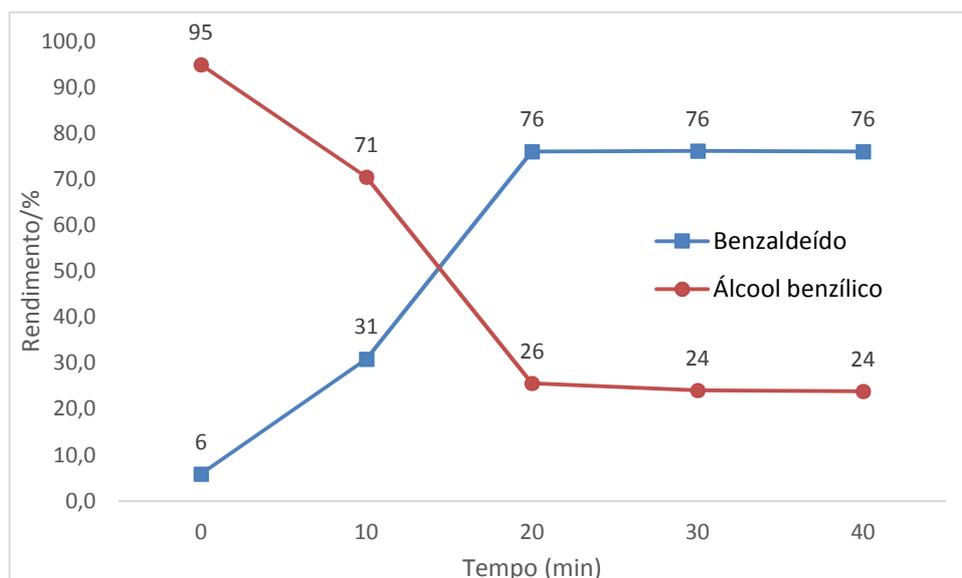
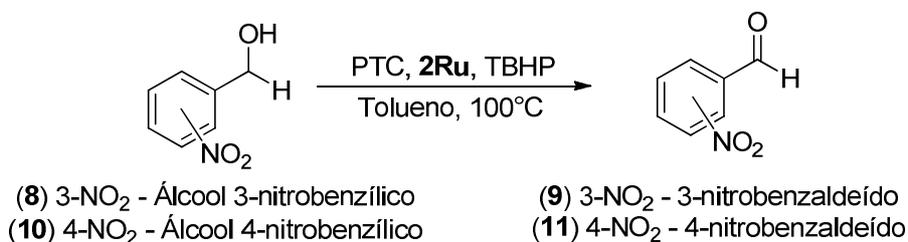


Figura 42. Monitoramento da reação de oxidação do álcool benzílico

4.2.2 Álcool 3-nitrobenzílico e álcool 4-nitrobenzílico

Foram escolhidos esses álcoois que possuem um grupo nitro em *meta* e *para*, resultando em um anel aromático mais deficiente de elétrons, com o intuito de avaliar se essa deficiência eletrônica influenciará na formação do produto.



Esquema 15. Reação de oxidação dos álcoois *meta* e *para* nitrobenzílicos.

Os tempos de retenção para o par *meta*-substituído (álcool/aldeído) foram: 6,56 min para o 3-nitrobenzaldeído (9); 7,65 min para o álcool 3-nitrobenzílico (8) e 5,90 min para o dodecano. Os tempos de retenção para os compostos *para*-substituídos foram: 6,56 min para o 4-nitrobenzaldeído (11); 7,67 min para o álcool 4-nitrobenzílico (10) e 5,92 min para o dodecano.

As substâncias referentes aos picos do cromatograma foram identificadas por comparação do espectro de massas com a biblioteca interna do software. Abaixo, Figura 44, mostra-se os cromatogramas obtidos no início da reação e após dez minutos (final da reação).

Nesses álcoois, observou-se o consumo total do álcool e formação de 99,5% e 99,6% dos respectivos aldeídos. Comparando-se com o álcool benzílico, pode-se afirmar que grupos retiradores de elétrons ligados ao anel aromático favorecem a reação de oxidação dos álcoois, tanto em termos de rendimento quanto tempos menores de reação. Aparentemente não houve diferença significativa na reatividade com o grupo nitro em *orto* ou *para* do anel aromático dos álcoois (8) e (10).

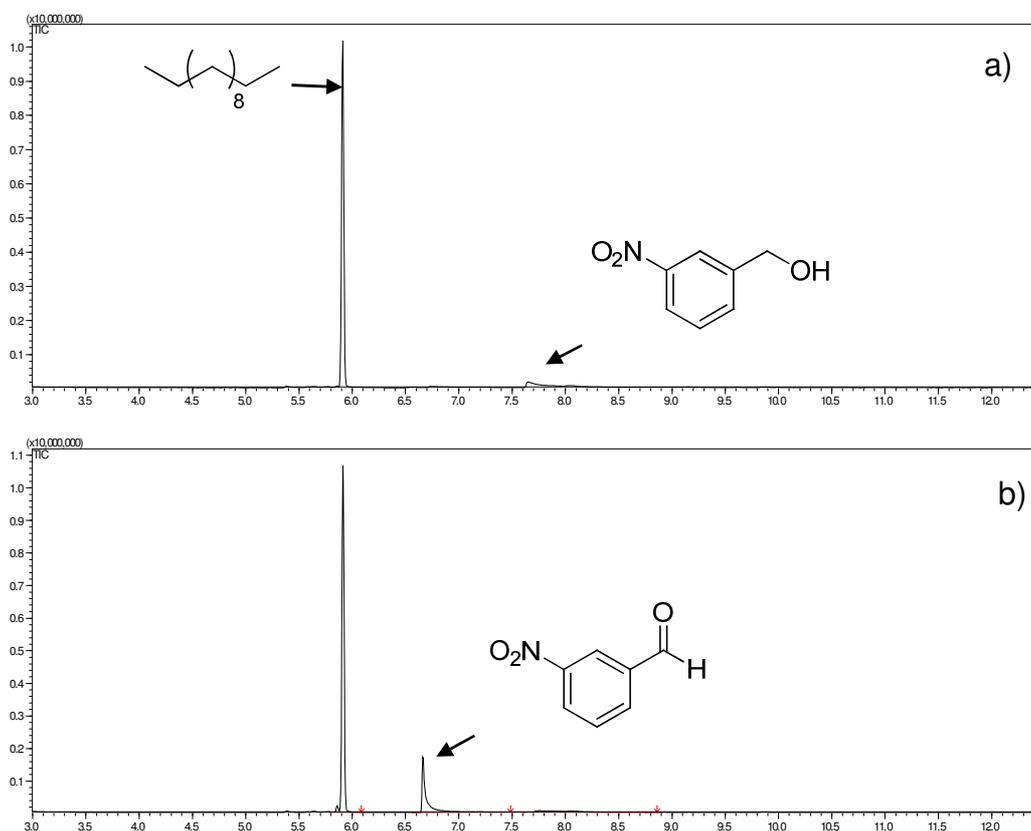


Figura 43. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 3-nitrobenzílico: a) no início e b) após 10 min (final da reação).

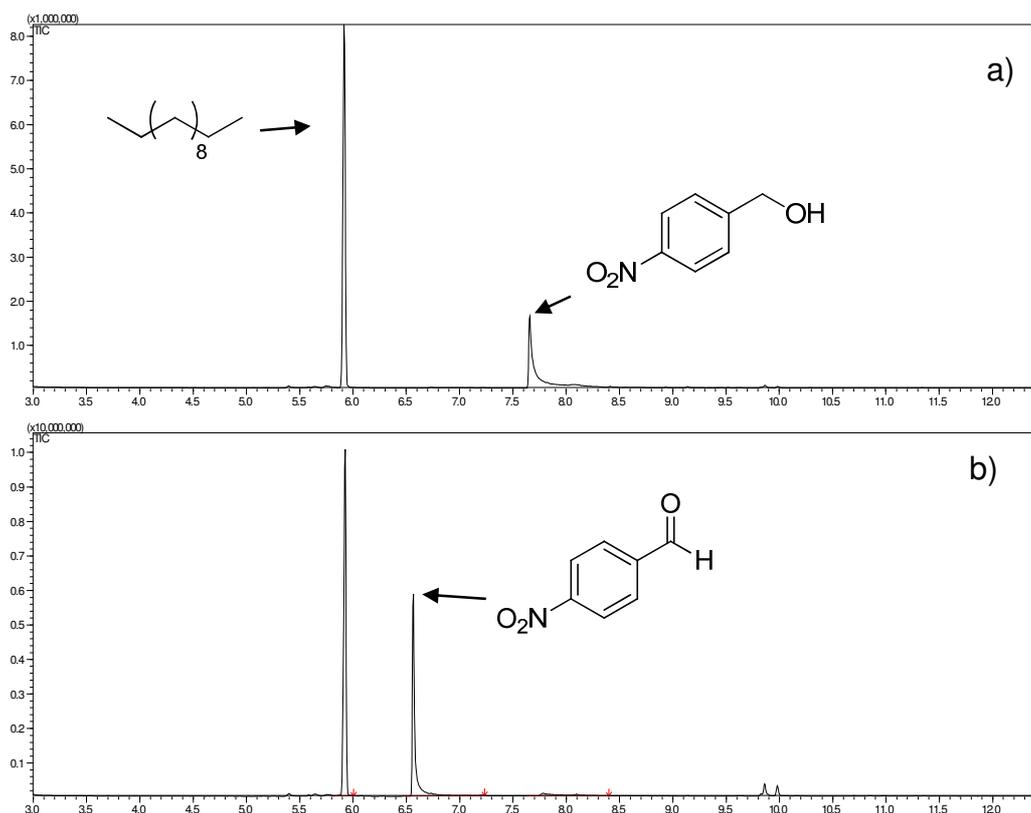


Figura 44. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 4-nitrobenzílico: a) no início e b) após 10 min (final da reação).

Como nesses álcoois a reação foi muito rápida, não foi possível traçar um perfil cinético.

4.2.3 Alcoóis 3-metoxibenzílico e 4-metoxibenzílico

Esses álcoois foram escolhidos por possuírem um grupo metoxila em *meta* e *para*, resultando em um anel aromático mais rico em elétrons, com o objetivo de avaliar a influência de grupos doadores na reação de oxidação (Esquema 16, pg. 58).



Esquema 16. Reação de oxidação de álcoois metoxibenzílicos.

Os tempos de retenção para o par *meta*-substituído (álcool/aldeído) foram: 5,50 min para o 3-anisaldeído (13); 6,34 min para o álcool 3-metoxibenzílico (12) e 5,92 min para o dodecano. Os tempos de retenção para os compostos *para*-substituídos foram: 5,90 min para o 4-anisaldeído (14); 6,33 min para o álcool 4-metoxibenzílico (13) e 6,06 min para o dodecano.

As substâncias referentes aos picos do cromatograma foram identificados por comparação do espectro de massas com a biblioteca interna do software. Nas Figura 45 e 46, pg. 59, são mostrados os cromatogramas obtidos no início da reação e após 30 min (final da reação).

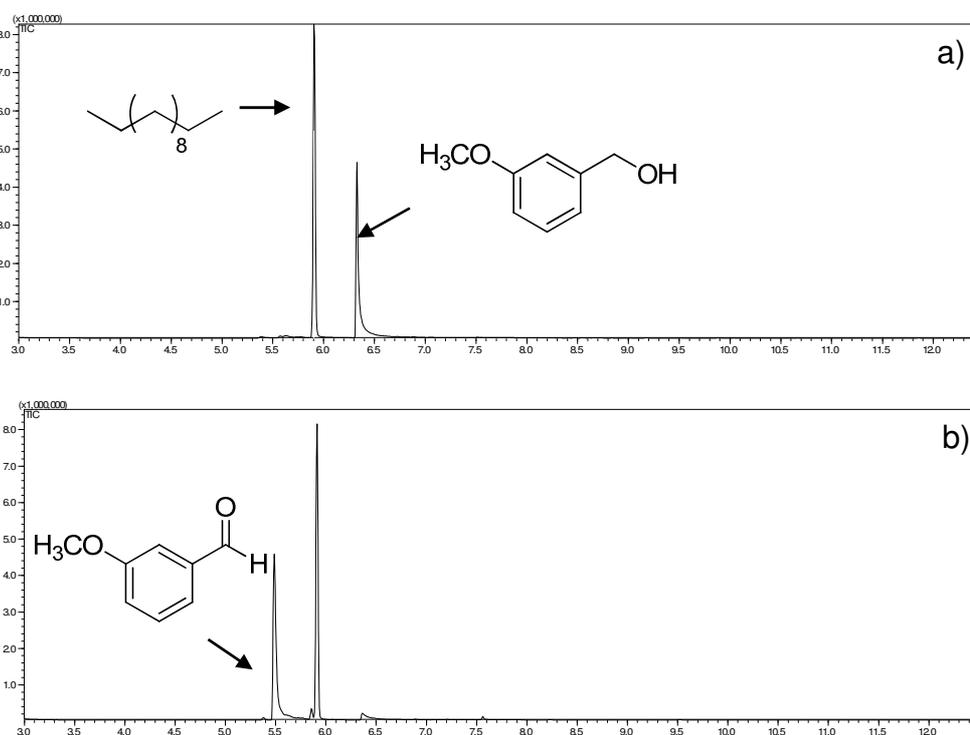


Figura 45. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 3-metoxibenzílico: a) no início e b) após 30 min (final da reação).

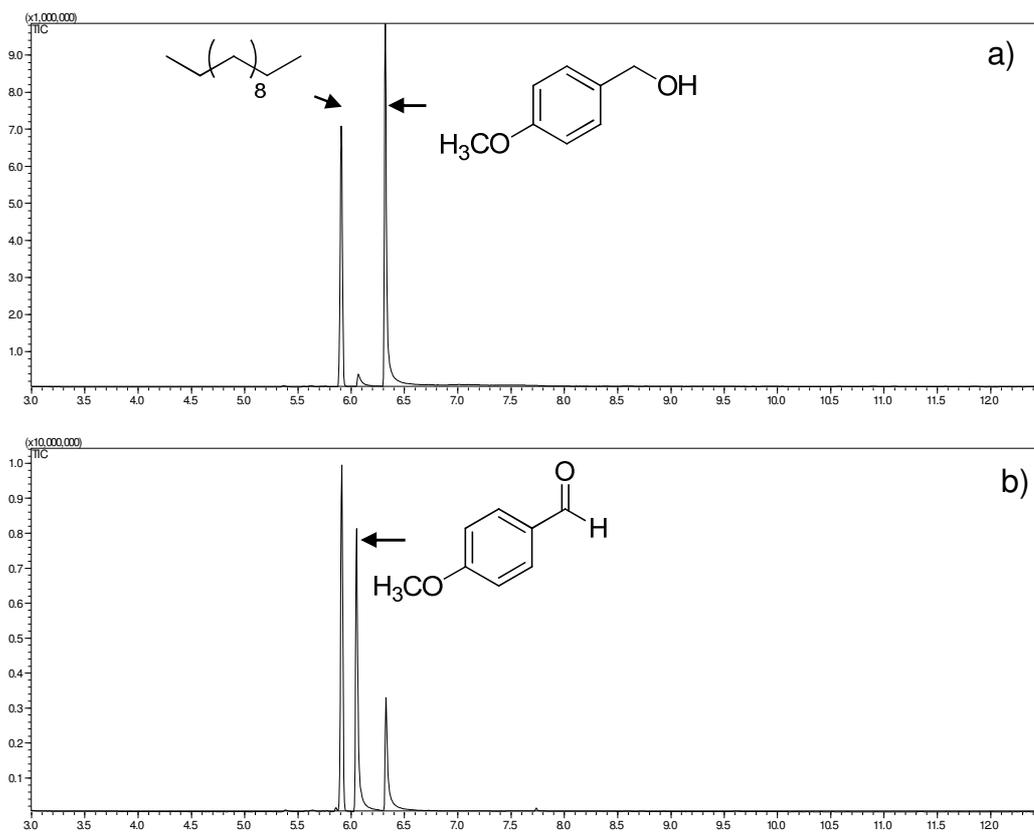


Figura 46. Cromatogramas da reação de oxidação do álcool 4-metoxibenzílico: a) no início e b) após 30 min (final da reação).

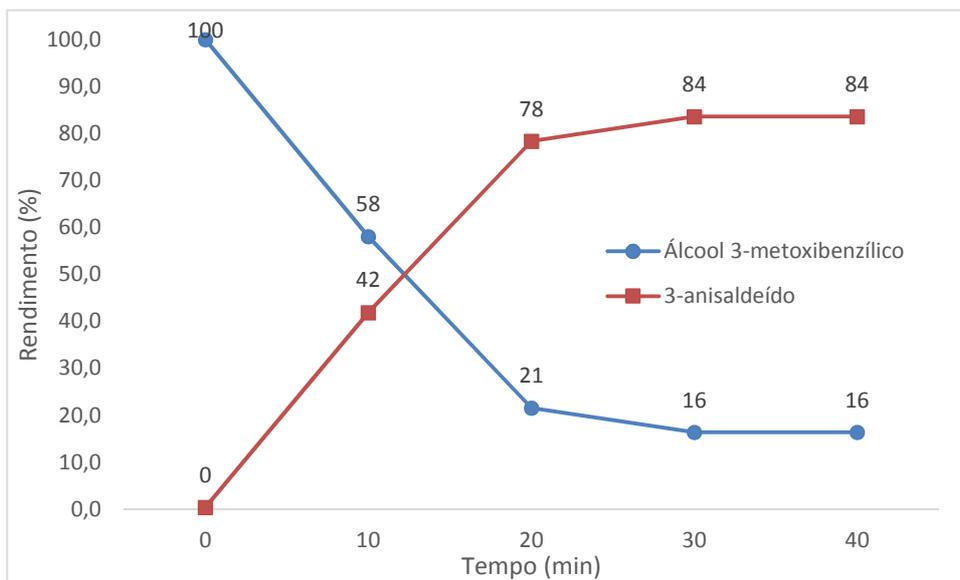


Figura 47. Monitoramento da reação de oxidação do álcool 3-metoxibenzílico.

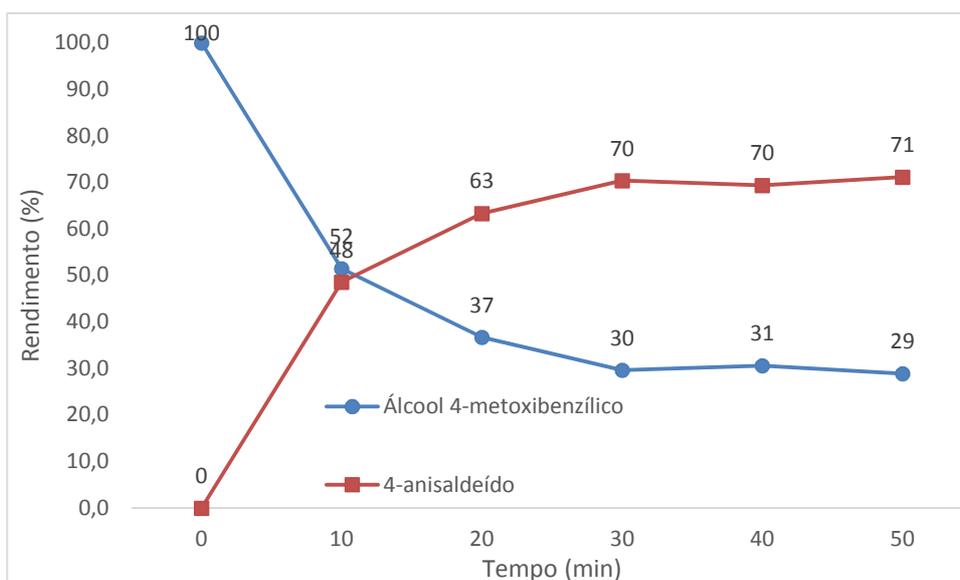
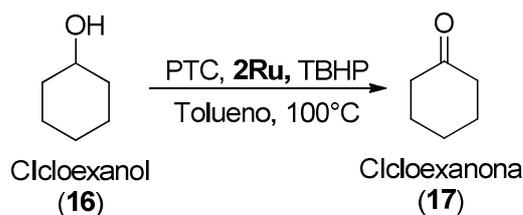


Figura 48. Monitoramento da reação de oxidação do álcool 4-metoxibenzílico.

Os resultados obtidos nessa parte do estudo foram contrários aos resultados obtidos para os álcoois nitrados. A reação se processou de forma mais lenta, Figura 47 (pg. 59) Figura 48, com rendimentos um pouco mais baixos, concluindo-se que grupos doadores não favorecem a reação de oxidação. Também foi possível notar que apesar do tempo final de reação serem iguais para os dois álcoois metoxilados (*meta* e *para*), o rendimento obtido para a formação do 3-anisaldeído foi maior que para o 4-anisaldeído. Por ressonância, a posição *meta* em relação ao grupo metoxila tem uma menor densidade eletrônica comparado à posição *para* do anel aromático.

4.2.4 Cicloexanol

Por fim, selecionou-se o cicloexanol, um álcool secundário alifático para avaliar a atividade catalítica da metodologia desenvolvida, Esquema 17 (pg. 61).



Esquema 17. Reação de oxidação do cicloexanol.

Os tempos de retenção para os compostos foram: 7,16 min para a cicloexanona (17); 7,43 min para o cicloexanol (16) e 13,31 min para o dodecano.

As substâncias referentes aos picos cromatográficos foram identificados por comparação do espectro de massas com a biblioteca interna do software. Abaixo, Figura 49, mostra-se os cromatogramas obtidos no início da reação e após 20 min (final da reação).

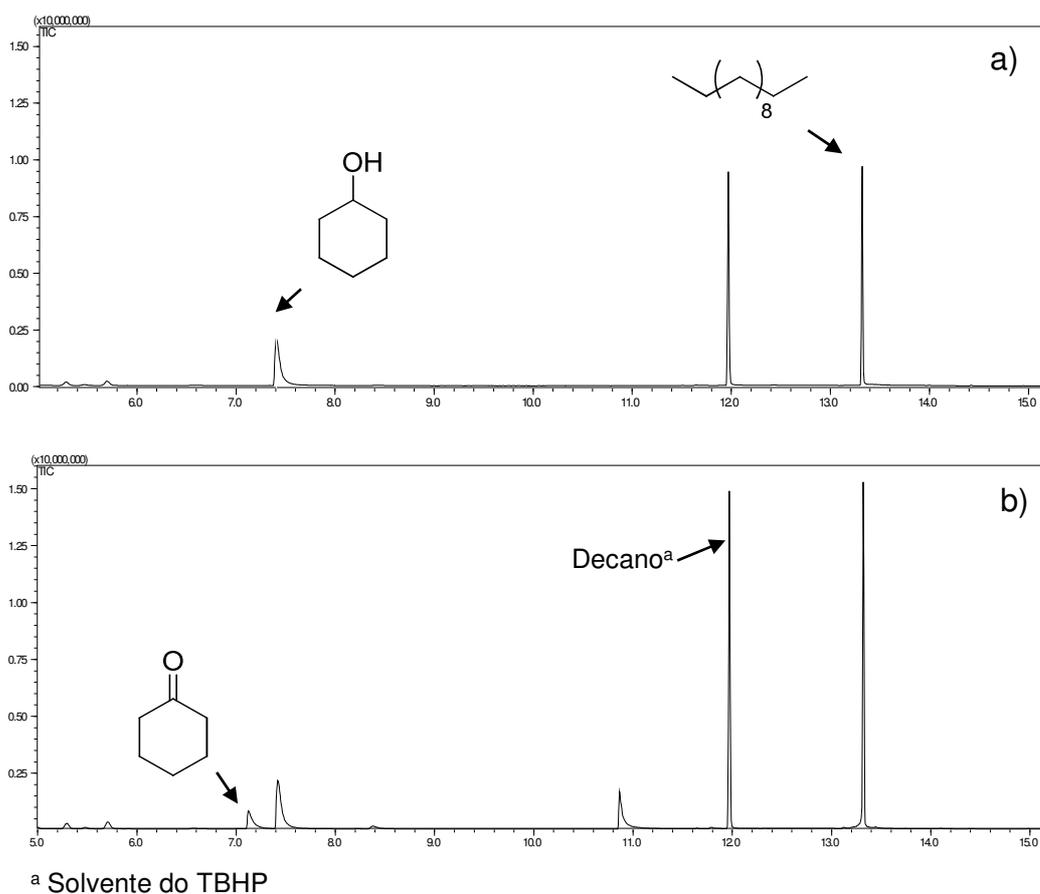


Figura 49. Cromatogramas da reação de oxidação do cicloexanol: a) no início e b) após 20 min. (final da reação).

Para a oxidação do cicloexanol, o fim da reação foi determinado a partir do momento em que a formação do produto se manteve constante, ou seja, não houve mais formação de produto nem consumo do substrato. Os resultados encontrados nesse estudo foram utilizados para a construção do gráfico, Figura 50.

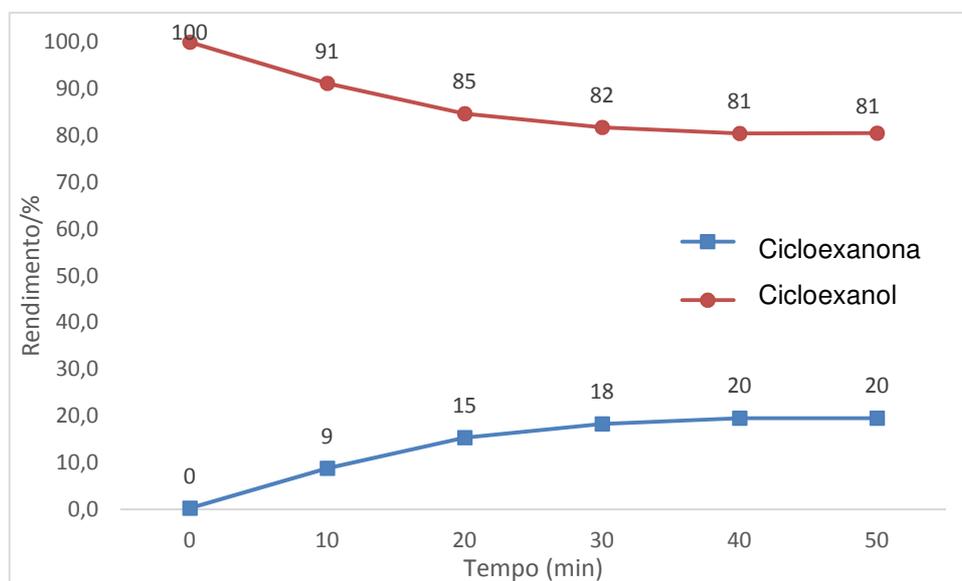


Figura 50. Monitoramento da reação de oxidação do cicloexanol.

Com esses resultados, nota-se que essa metodologia não é tão eficiente para álcoois secundários alifáticos.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados três *bis*-iminas hidroxiladas (**1i**, **2i** e **3i**) com bons rendimentos entre 70% e 90%, Figura 51. Essas *bis*-iminas sintetizadas foram reduzidas a *bis*-aminas (**1r**, **2r** e **3r**), com o uso de boridreto de sódio e o aditivo cloreto de cério em rendimentos entre 75% e 89%, utilizando o procedimento desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.

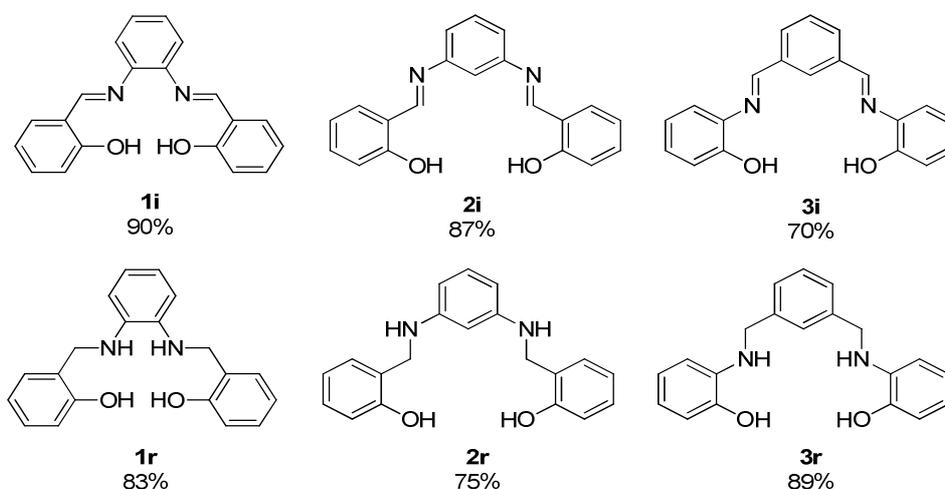


Figura 51. *Bis*-iminas e *bis*-aminas hidroxiladas sintetizadas.

Foram sintetizados seis complexos de rutênio (**1Ru**, **2Ru**, **3Ru**, **1rRu**, **2rRu** e **3rRu**) com rendimento entre 57% e 78%, Figura 52, sendo três derivados das *bis*-iminas (**1Ru**, **2Ru** e **3Ru**) e três derivados das *bis*-aminas (**1rRu**, **2rRu** e **3rRu**), sendo cinco inéditos na literatura (**2Ru**, **3Ru**, **1rRu**, **2rRu** e **3rRu**), Figura 52 (pg. 64).

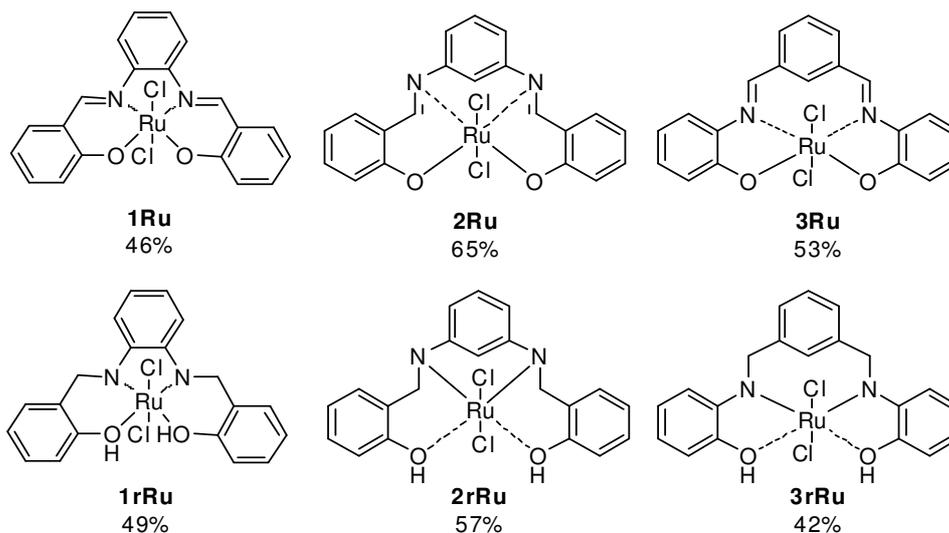


Figura 52. Complexos de rutênio (III) derivados das *bis*-iminas e *bis*-aminas.

Esses complexos sintetizados foram aplicados na oxidação de alcoóis. Inicialmente, otimizaram-se alguns parâmetros de uma metodologia descrita na literatura como oxidante, solvente e temperatura, usando o álcool benzílico como reação modelo. A melhor condição encontrada foi utilizando o TBHP como oxidante, tolueno como solvente, temperatura de 100 °C e o complexo de rutênio **2Ru** sintetizado nesse trabalho. As tentativas de usar H₂O₂ no lugar de TBHP como oxidante forneceram resultados ruins.

Após a otimização desses parâmetros, foram selecionados alguns alcoóis disponíveis no laboratório para avaliar essa metodologia: álcool 3-metóxi-benzílico, álcool 4-metóxi-benzílico, álcool 3-nitro-benzílico, álcool 4-nitro-benzílico e o cicloexanol, Figura 53 (pg. 65).

Observou-se que alcoóis aromáticos com substituinte retirador de elétrons são mais reativos que os substituídos com grupos doadores de densidade eletrônica. Os resultados da oxidação com o cicloexanol não foram satisfatórios, levando a crer que essa metodologia desenvolvida não seja favorável para alcoóis alifáticos secundários.

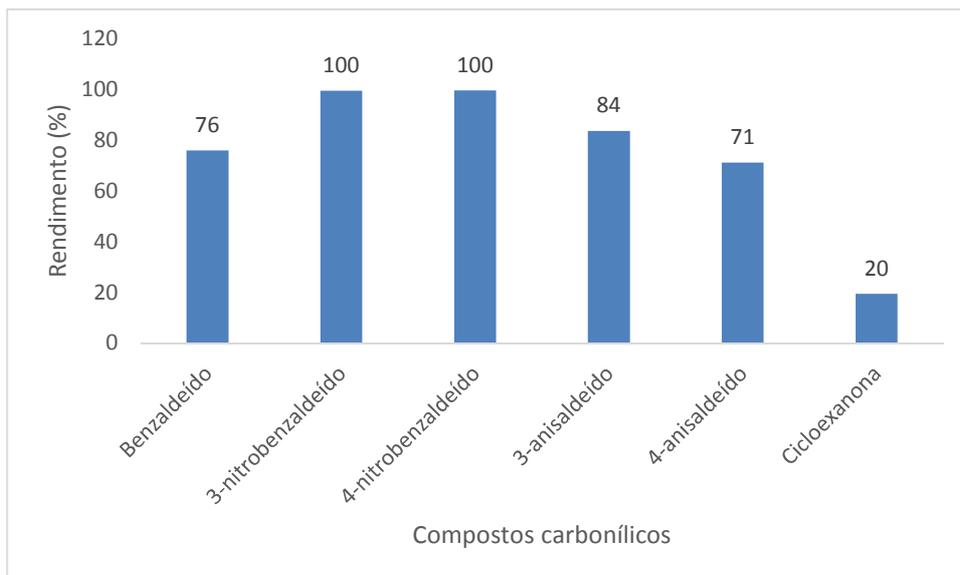


Figura 53. Rendimento da formação dos compostos carbonílicos.

A parte de investigação mecanística dessa reação já está em andamento, mas os resultados ainda são preliminares e incipientes, mas os achados obtidos nesse trabalho tem direcionado esse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ SCHIFF, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Untersuchungen ü das Chinolin. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, 131, 118-119, 1864.

² da SILVA, C. M., DA SILVA, D. L., MODOLO, L. V., ALVES, R. B., de RESENDE, M. A., MARTINS, C. V., de FÁTIMA, Â. Schiff bases: a short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced research**, 2, 1-8, 2011.

³ PRAKASH, C. R., RAJA, S. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity of some novel 5-substituted Schiff and Mannich base of isatin derivatives. **Journal of Saudi Chemical Society**, 17, 337-344, 2013.

⁴ THOMAS, A. B., NANDA, R. K., KOTHAPALLI, L. P., HAMANE, S. C. Synthesis and biological evaluation of Schiff's bases and 2-azetidinones of isonocotinyll hydrazone as potential antidepressant and nootropic agents. **Arabian Journal of Chemistry**, 2011.

⁵ CREAVER, B. S., DUFF, B., EGAN, D. A., KAVANAGH, K., ROSAIR, G., THANGELLA, V. R., WALSH, M. Anticancer and antifungal activity of copper (II) complexes of quinolin-2 (1H)-one-derived Schiff bases. **Inorganica Chimica Acta**, 363, 4048-4058, 2010.

⁶ KALLURAYA, B., AAMIR, S., SHABARAYA, A. R. Regioselective reaction: synthesis, characterization and pharmacological activity of some new Mannich and Schiff bases containing sydnone. **European journal of medicinal chemistry**, 54, 597-604, 2012.

⁷ BALA, S., UPPAL, G., KAMBOJ, S., SAINI, V., PRASAD, D. N. Design, characterization, computational studies, and pharmacological evaluation of

substituted-N'-[(1E) substituted-phenylmethylidene] benzohydrazide analogs. **Medicinal Chemistry Research**, 22, 2755-2767, 2013.

⁸ BHARTI, S. K., NATH, G., TILAK, R., SINGH, S. K. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2, 4-disubstituted thiazole ring. **European journal of medicinal chemistry**, 45, 651-660, 2010.

⁹ COZZI, P. G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, 33, 410-421, 2004.

¹⁰ AMINI, M. K., KHORASANI, J. H., KHALOO, S. S., TANGESTANINEJAD, S. Cobalt (II) salophen-modified carbon-paste electrode for potentiometric and voltammetric determination of cysteine. **Analytical biochemistry**, 320, 32-38, 2003.

¹¹ SALAVATI-NIASARI, M., SHAKOURI-ARANI, M., DAVAR, F. Flexible ligand synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane with host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of tetrahydro-salophen) nanocomposite materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, 116, 77-85, 2008.

¹² YOON, I., NARITA, M., SHIMIZU, T., ASAKAWA, M. Threading-followed-by-shrinking protocol for the synthesis of a [2] rotaxane incorporating a Pd (II)-salophen moiety. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 16740-16741, 2004.

¹³ ANDRADE, A. P., ARANTES, L. M., KADOOCA, J. Y., CARVALHO, R. L., de FÁTIMA, A., SABINO, A. A. Palladium Complexes with Tetradentate Schiff Bases or their Corresponding Amines: Synthesis and Application in Heck Reactions. **Chemistry Select**, 1, 886-890, 2016.

¹⁴ HECK, Richard F.; NOLLEY JR, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. **The Journal of Organic Chemistry**, 37, 2320-2322, 1972.

¹⁵ CHATTERJEE, D., MITRA, A. Synthesis, characterization and reactivities of Schiff-base complexes of ruthenium (III). **Journal of Coordination Chemistry**, 57, 175-182, 2004.

¹⁶ ZSIGMOND, A., NOTHEISZ, F., CSJERNYIK, G., BÄCKVALL, J. E. Ruthenium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols on zeolite-encapsulated cobalt salophen catalyst. **Topics in catalysis**, 19, 119-124, 2002.

¹⁷ ANTONARAKIS, E. S., & EMADI, A. Ruthenium-based chemotherapeutics: are they ready for prime time? **Cancer chemotherapy and pharmacology**, 66, 1-9, 2010.

¹⁸ TROST, B. M., TOSTE, F. D., PINKERTON, A. B. Non-metathesis ruthenium-catalyzed C-C bond formation. **Chemical reviews**, 101, 2067-2096, 2001.

¹⁹ GRUBBS, R. H., CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis. **Tetrahedron**, 54, 4413-4450, 1998.

²⁰ Murahashi, S. I. **Ruthenium in organic synthesis**. John Wiley & Sons, 2006.

²¹ Larock, R. C. **Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations**, 1999.

²² SALJOUGHIAN, M. Synthesis of stabilized tritium-labelled 1, 3-dioxa-2-hydroxypropane derivatives for use as lymphatic absorption adjuvants. **Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals**, 21, 493-496, 1984.

²³ COREY, E. J., SUGGS, J. W. Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, 16(31), 2647-2650, 1975.

²⁴ WANG, L., SHANG, S., LI, G., REN, L., LV, Y., GAO, S. Iron/ABNO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones under Ambient Atmosphere. **The Journal of organic chemistry**, 81, 2189-2193, 2016.

²⁵ NADEALIAN, Z., MIRKHANI, V., YADOLLAHI, B., MOGHADAM, M., TANGESTANINEJAD, S., MOHAMMADPOOR-BALTORK, I. Green and efficient oxidation of benzylic alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by an inorganic-organic hybrid catalyst. **Journal of Coordination Chemistry**, 66, 1264-1275, 2013.

²⁶ ROUT, L., NATH, P., PUNNIYAMURTHY, T. Vanadium-Catalyzed Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones with tert-Butyl Hydroperoxide. **Advanced Synthesis & Catalysis**, 349(6), 846-848, 2007.

²⁷ ABDALLAH, S. M., MOHAMED, G. G., ZAYED, M. A., EL-ELA, M. S. A. Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 73, 833-840, 2009.

²⁸ LUCHE, J. L., RODRIGUEZ-HAHN, L., CRABBÉ, P. Reduction of natural enones in the presence of cerium trichloride. *Journal of the Chemical Society*, **Chemical Communications**, 14, 601-602, 1978.

²⁹ KHAN, M. T., KHAN, N. H., KURESHY, R. I., BORICHA, A. B., SHAIKH, Z. A. Synthesis, characterisation, oxygenation and carbonylation of ruthenium (III) schiff base complexes. **Inorganica chimica acta**, 170, 213-223, 1990.

³⁰ BAKER, A. W., SHULGIN, A. T. Intramolecular hydrogen bonding. II. The determination of Hammett sigma constants by intramolecular hydrogen bonding in Schiff's bases. **Journal of the American Chemical Society**, 81, 1523-1529, 1959.

³¹ ARAÚJO, D. P. Síntese de bis-íminas aromáticas e avaliação da atividade biológica contra fungos de interesse clínico. 2001. Dissertação (Mestrado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

³² ARANTES, L. M. Síntese de bis-íminas e bis-aminas funcionalizadas e avaliação de suas atividades contra células de câncer, fungos e como antioxidantes.

2014. Tese (Doutorado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

³³ MAGRO, A., CROCIANI, L., PRINZIVALLI, C., VIGATO, P. A., ZANONATO, P. L., & TAMBURINI, S. Coordination ability of free or silica immobilized Schiff bases towards Hg (II), Cd (II) and Pb (II) ions. **Inorganica Chimica Acta**, 410, 29-38, 2014.

³⁴ JIANG, G., WANG, C., LI, G., LI, S. Y., XIE, S. S., HUANG, M., KONG, L. Y. Design of a structural framework with potential use to develop balanced multifunctional agents against Alzheimer's disease. **RSC Advances sensors**, 1, 23-25, 2015.

³⁵ CHO, B. T., KANG, S. K. Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. **Tetrahedron**, 61, 5725-5734, 2005.

³⁶ CLINTON, F. Sodium cyanoborohydride—a highly selective reducing agent for organic functional groups. **Synthesis**, 3, 135-146, 1975.

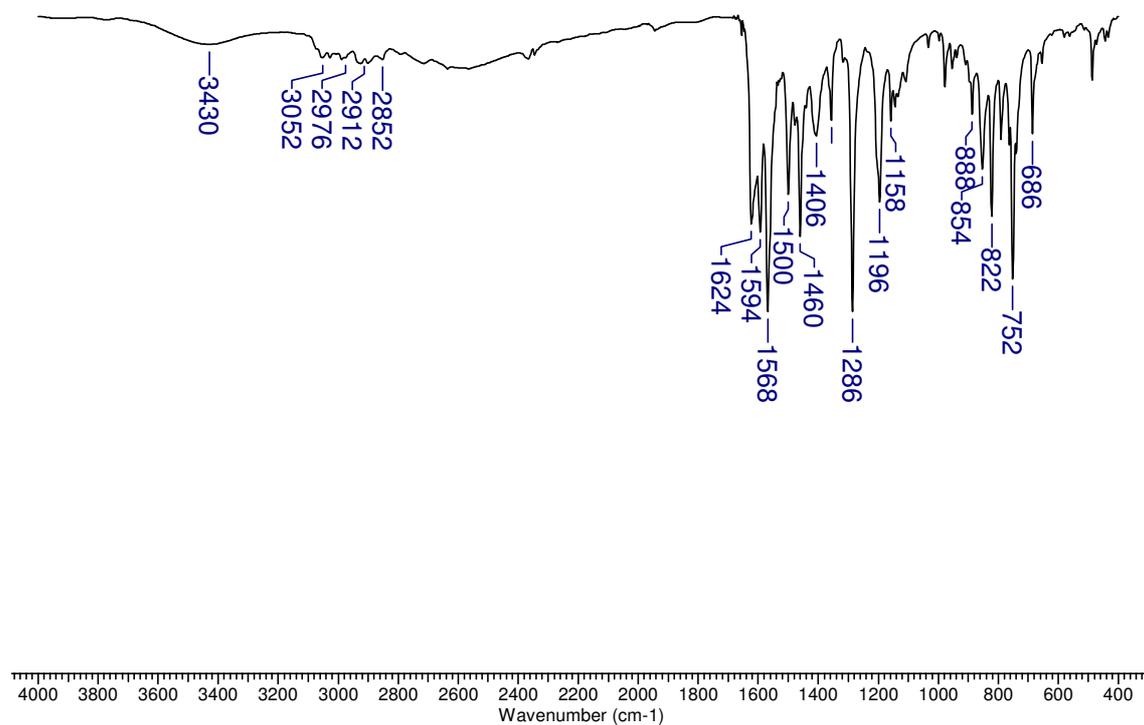
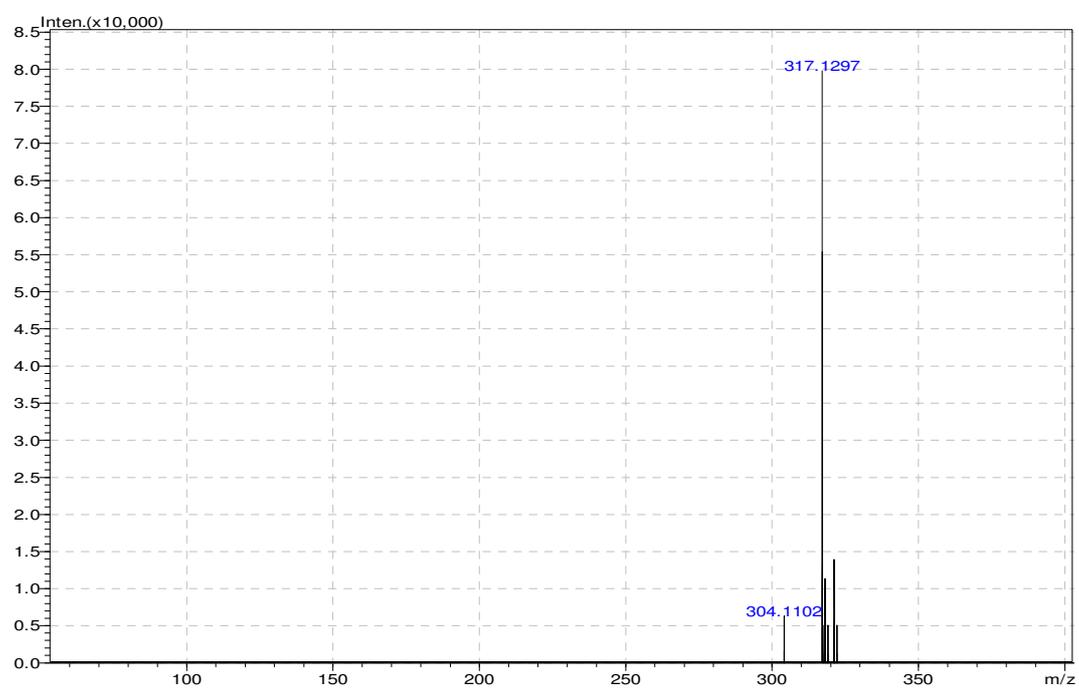
³⁷ KURTI, L., CZAKÓ, B. **Strategic applications of named reactions in organic synthesis**. Elsevier, 2005.

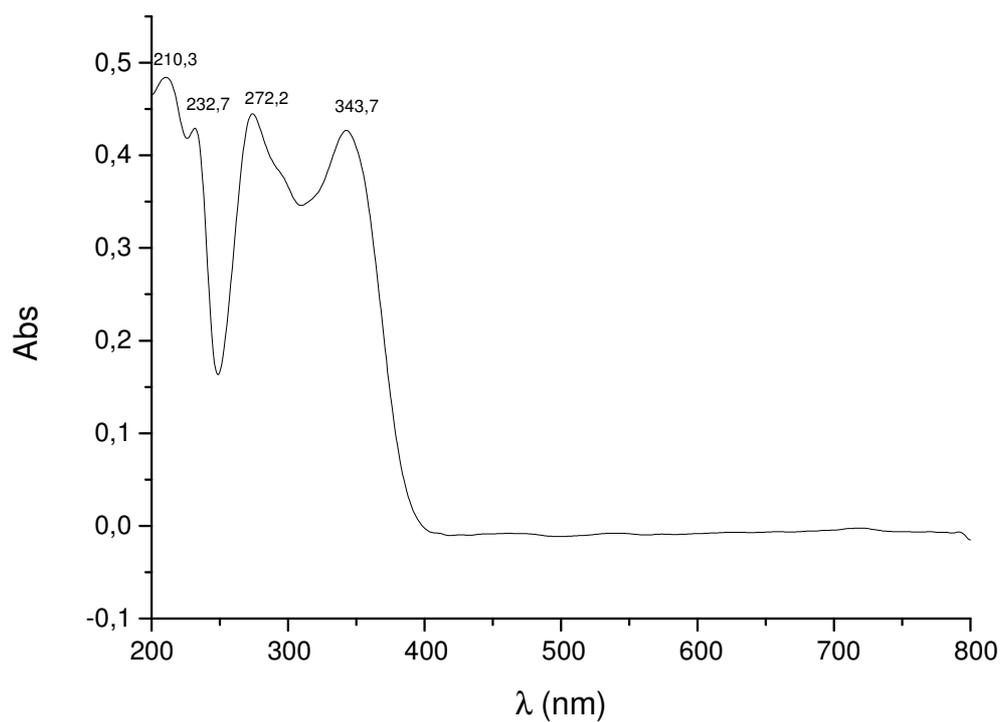
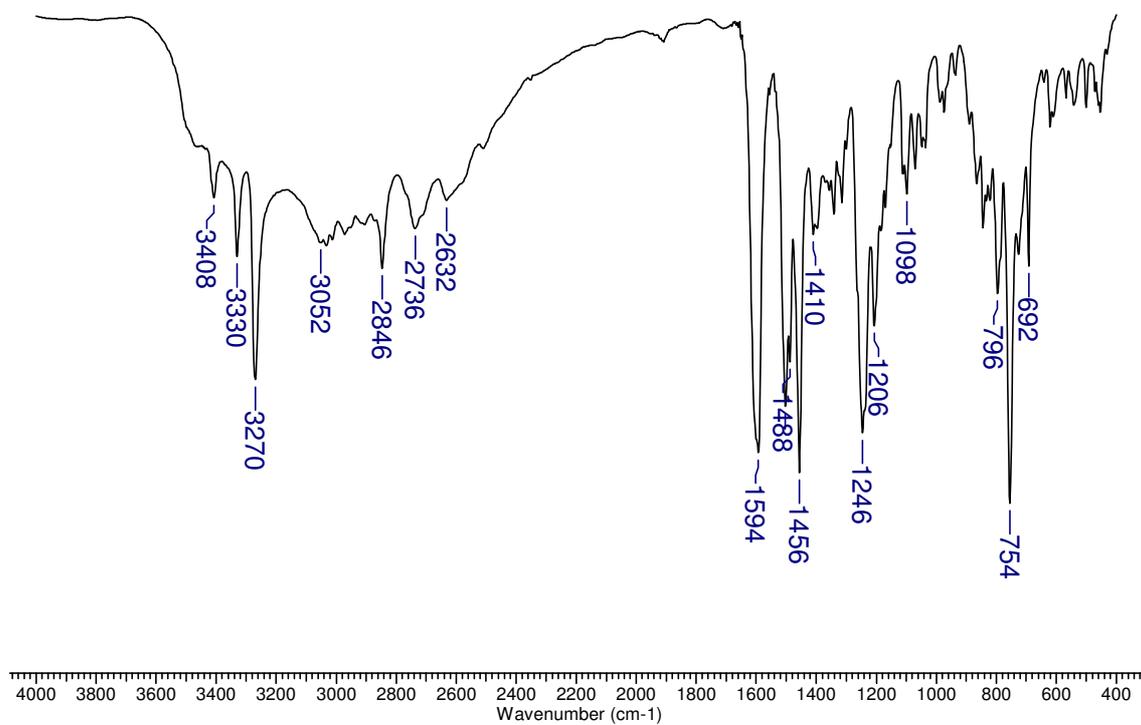
³⁸ YAMAGUCHI, K., MIZUNO, N. Supported ruthenium catalyst for the heterogeneous oxidation of alcohols with molecular oxygen. **Angewandte Chemie International Edition**, 41, 4538-4542, 2002.

³⁹ BILGRIEN, C., DAVIS, S., DRAGO, R. S. The selective oxidation of primary alcohols to aldehydes by oxygen employing a trinuclear ruthenium carboxylate catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, 109, 3786-3787, 1987.

⁴⁰ ADAIR, G. R., WILLIAMS, J. M. Oxidant-free oxidation: ruthenium catalysed dehydrogenation of alcohols. **Tetrahedron letters**, 46, 8233-8235, 2005.

ANEXOS

Figura 1. Espectro na região do infravermelho na pastilha de KBr do composto **2i**.Figura 2. Espectro de (+)-ESI-MS do composto **2i**.

Figura 3. Espectro no UV-vis do composto **2i**.Figura 4. Espectro na região do infravermelho na pastilha de KBr do composto **2r**.

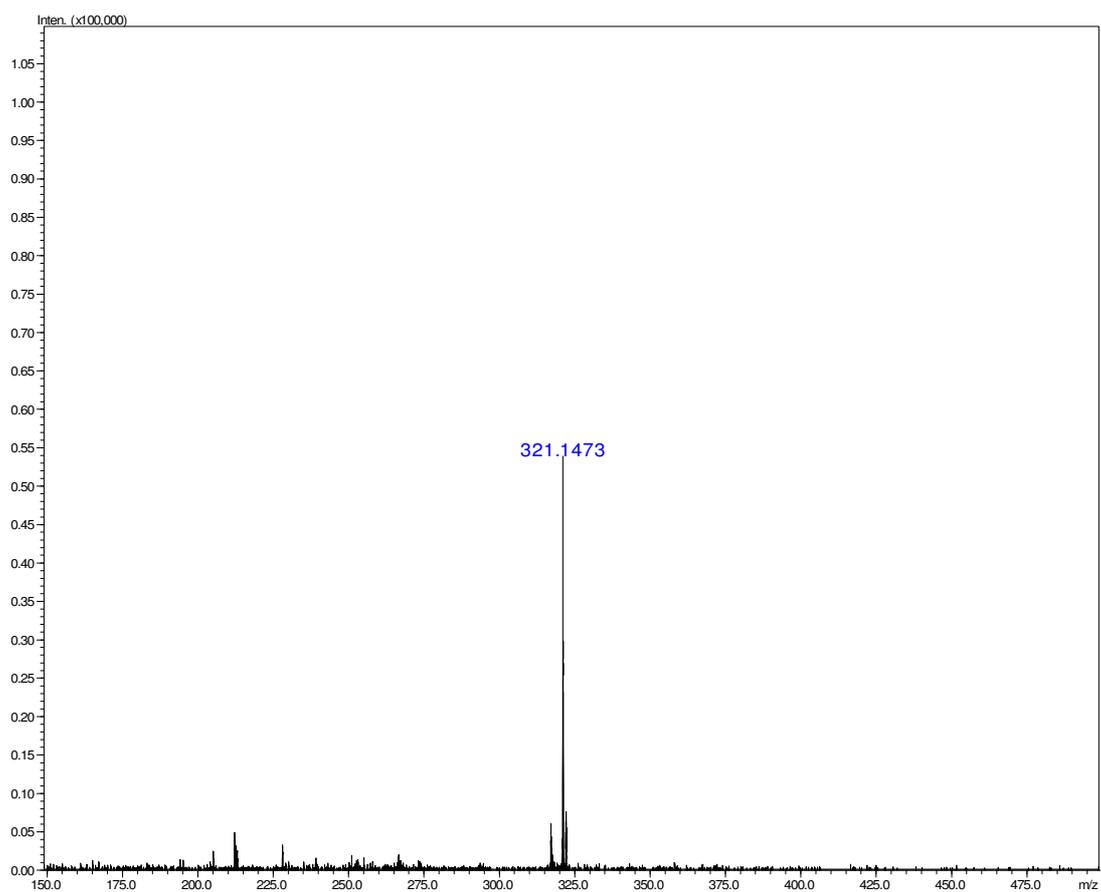


Figura 5. Espectro de (+)-ESI-MS do composto **2r**.

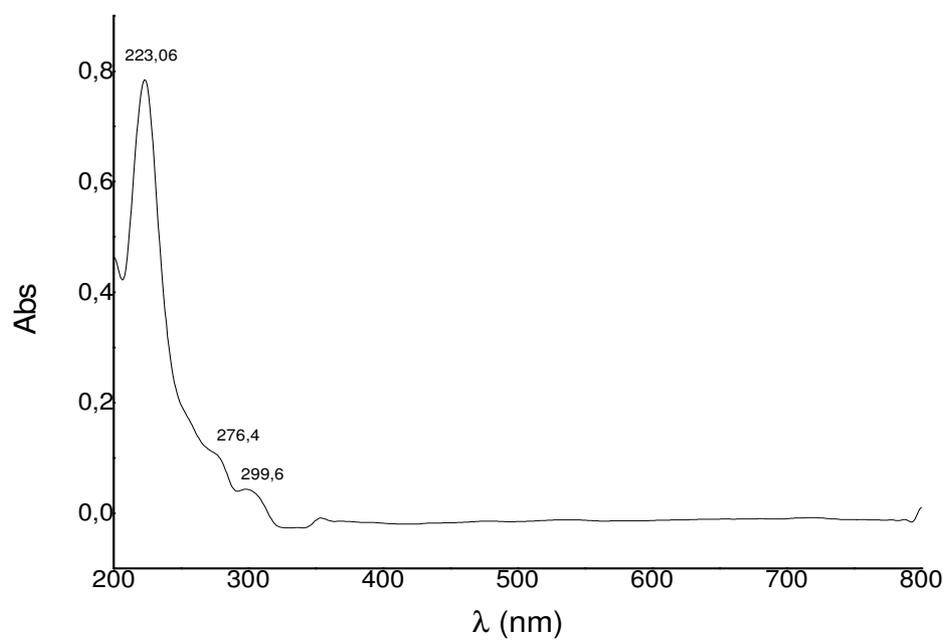


Figura 6. Espectro no UV-vis do composto **2r**.

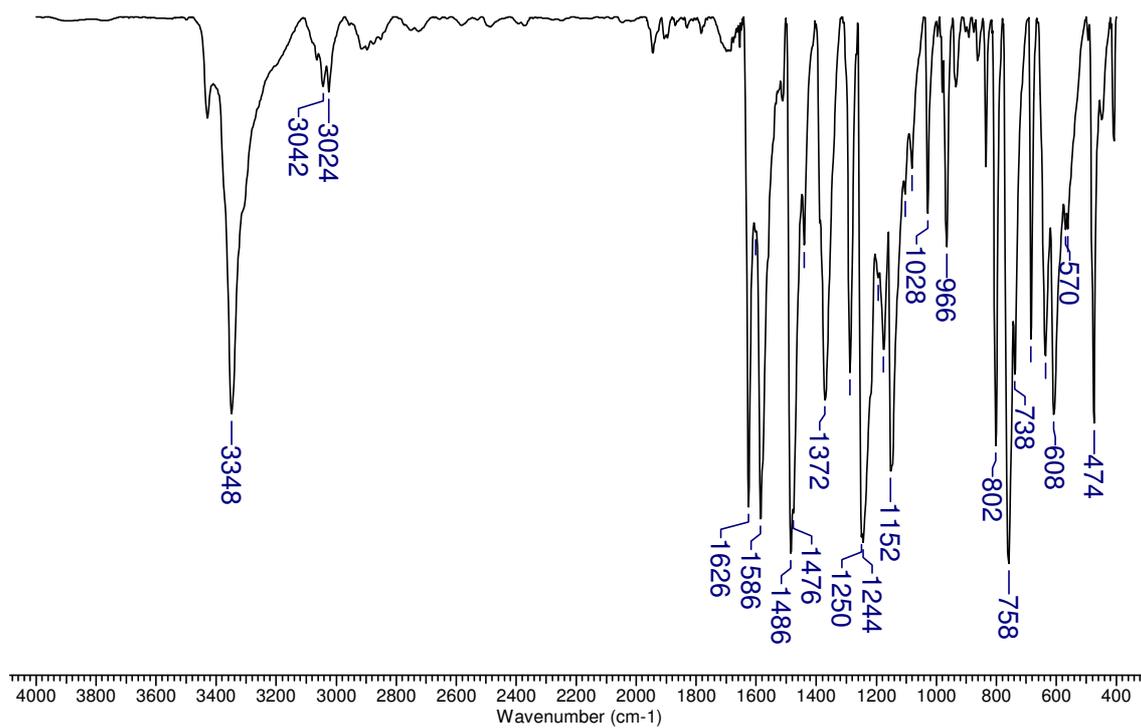


Figura 7. Espectro na região do infravermelho na pastilha de KBr do composto **3i**.

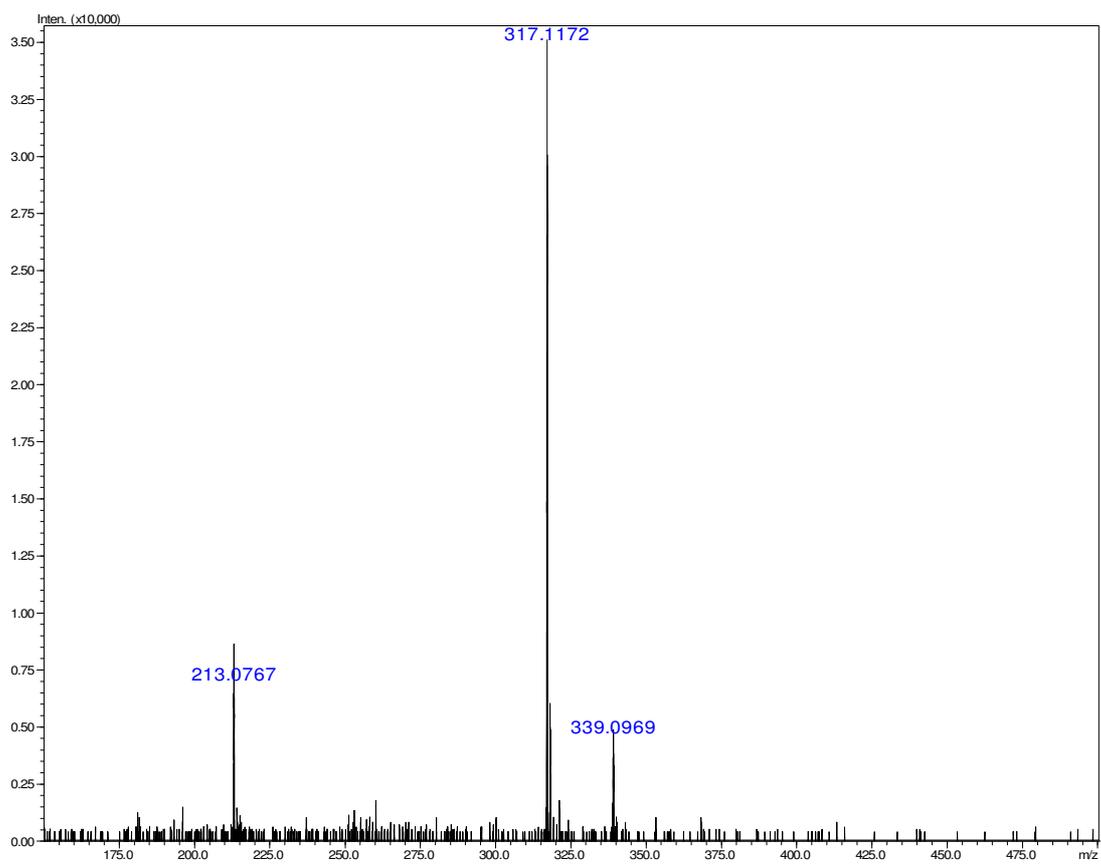
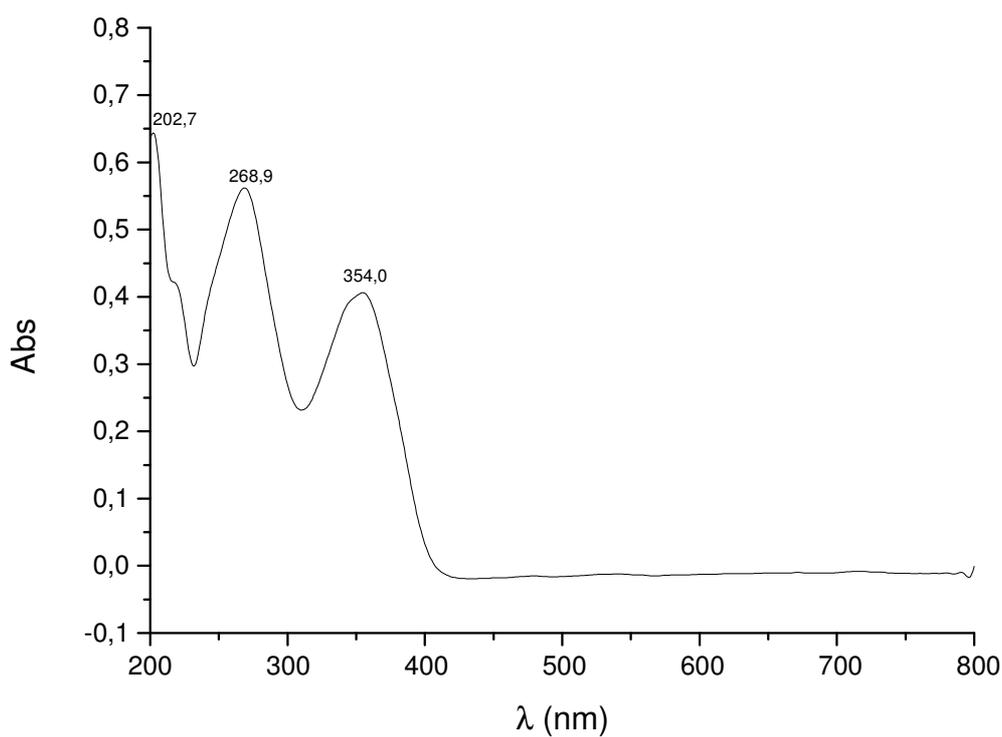
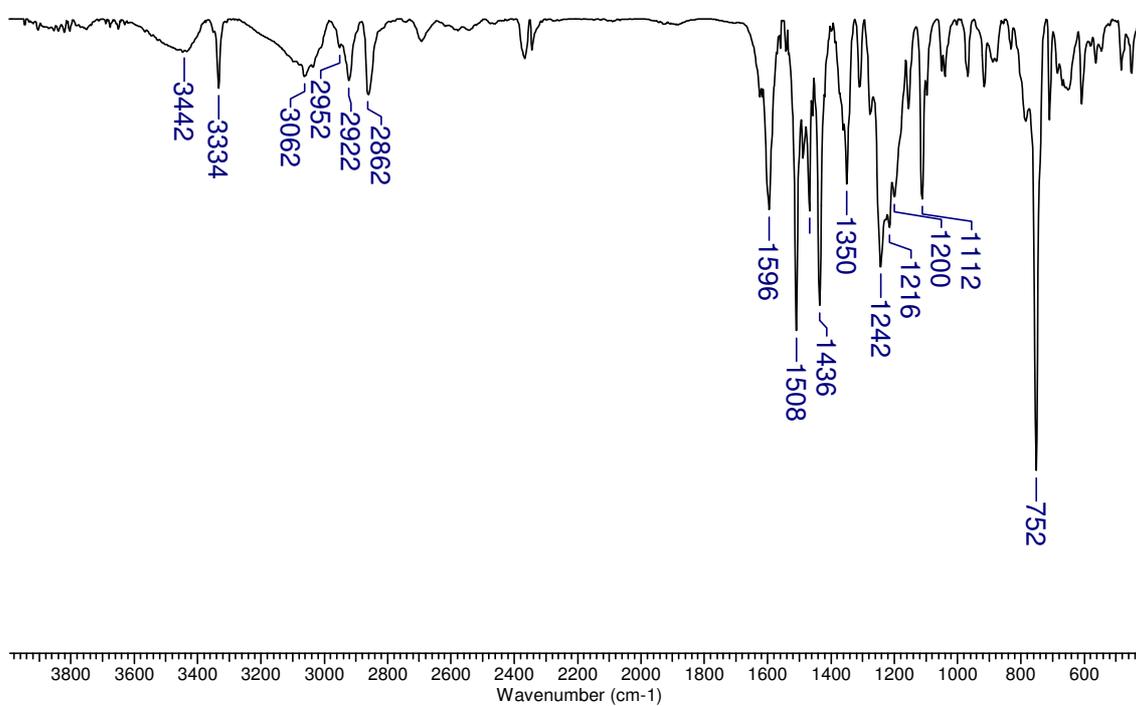


Figura 8. Espectro de (+)-ESI-MS do compost **3i**.

Figura 9. Espectro no UV-vis do composto **3i**.Figura 10. Espectro na região do infravermelho na pastilha de KBr do composto **3r**.

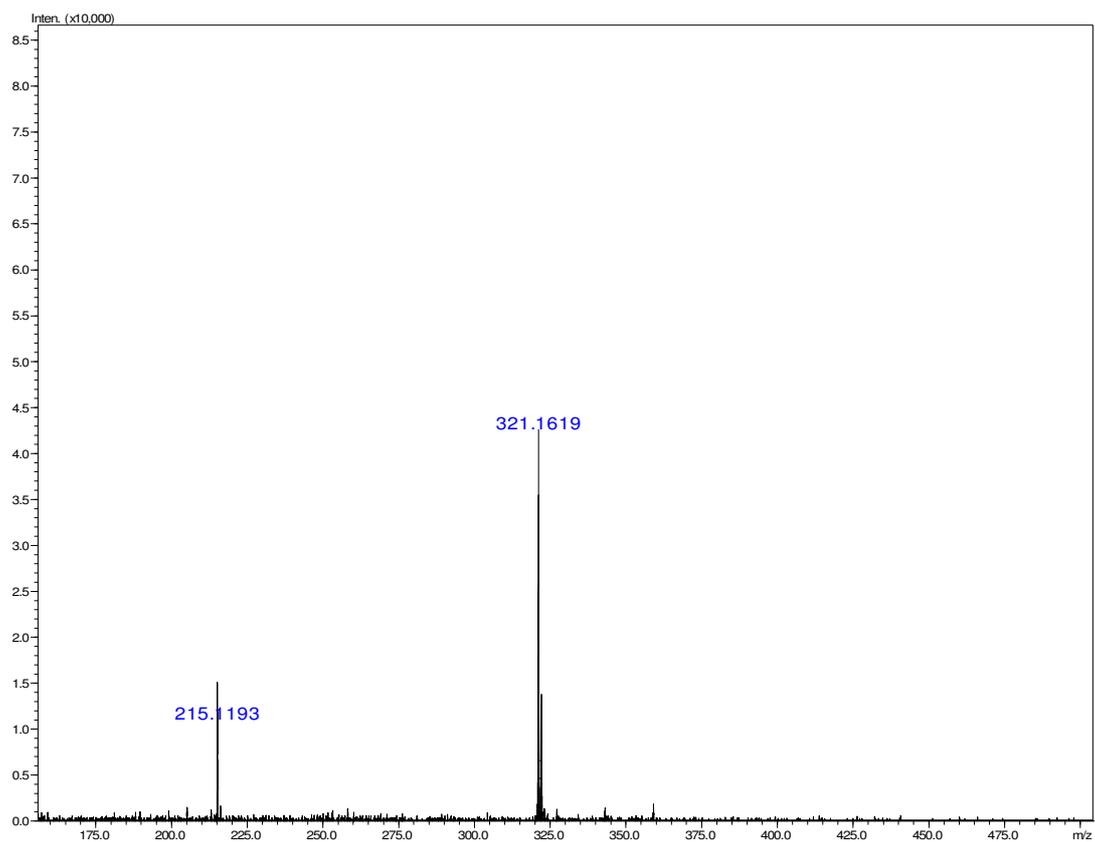


Figura 11. Espectro de (+)-ESI-MS do composto **3r**.

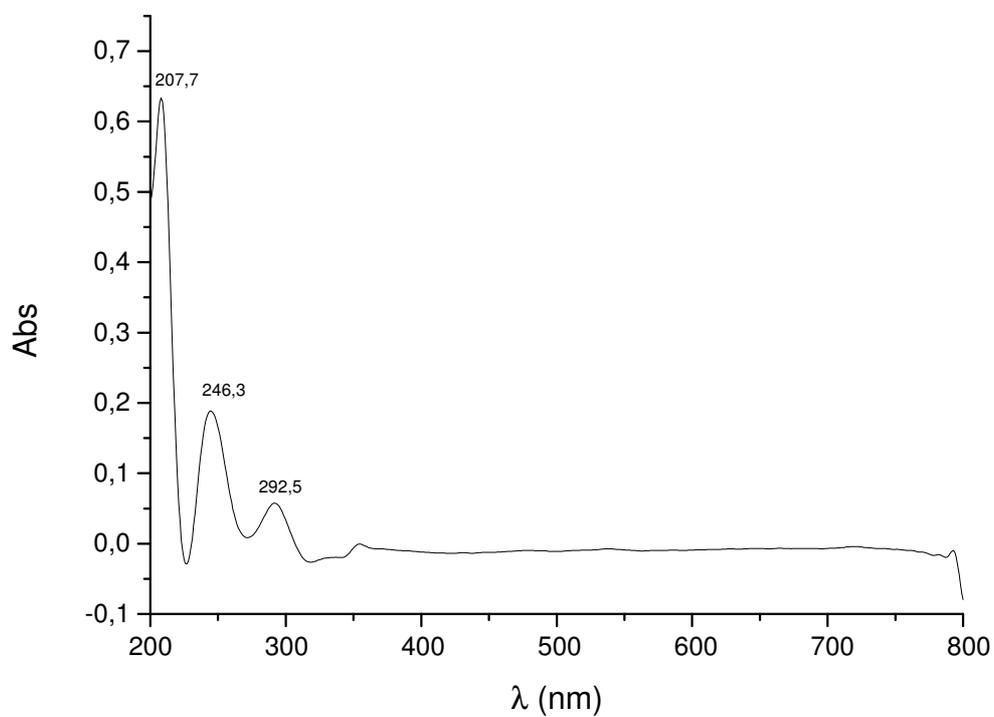


Figura 12. Espectro no UV-vis do composto **3r**.