

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE SÍNTESE INORGÂNICA E BIOINORGÂNICA

**Estudo da reação de complexos de cobre(I) com
agentes complexantes multidentados do tipo
escorpionatos**

Carla Caroline Vieira de Medeiros

Orientador

Sebastião de Souza Lemos

Brasília – DF

Junho – 2013

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
QUÍMICA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(I) COM
AGENTES COMPLEXANTES MULTIDENTADOS DO TIPO
ESCORPIONATOS**

**CARLA CAROLINE VIEIRA DE MEDEIROS
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA**

JUNHO – 2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) aluno(a) **Carla Caroline Vieira de Medeiros**, intitulada “**Estudo da Reação de Complexos de Cobre(I) com agentes complexantes Multidentados do tipo Escorpionatos**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 04 de junho de 2013.

Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos
Presidente (IQ - UnB)

Prof.ª Dr.ª Maryene Alves Camargo
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Membro Titular (IQ - UnB)

Brasília, 04 de junho de 2013.

*Dedico esse trabalho a um colega especial,
que, mais que amigo, fez-se irmão durante
essa “nossa caminhada”.*

Sérgio M. Soares, muito obrigada.

*Ao meu orientador, Prof. Sebastião, por
reforçar a minha convicção de que os
princípios da probidade acompanham os
nobres de espírito.*

Ao senhor, os meus agradecimentos e o meu apreço.

AGRADECIMENTOS

Aos professores membros da Banca Examinadora: Dr. José Dias, Dr. Julio Macedo e Dr^a. Maryene Camargo, pelas importantes contribuições para este trabalho.

Aos colegas de laboratório Viner Lima e Ernani Viana, por todos os momentos de apoio intelectual e também pelos de amizade e descontração. Suas contribuições, certamente, vão além dos domínios acadêmicos.

Aos meus amigos e familiares, pelo estímulo e suporte espiritual, principalmente nos momentos mais difíceis de minha trajetória acadêmica e pessoal. Vinicius Lemos, Maninho Araújo, Danne Silva, Everaldo Júnio e Karlla Mayanna: obrigada pela paciência, nos momentos de minha ausência, e pelo apoio e amizade incondicionais. Vocês merecem o melhor, meus amigos.

À minha mãe, a razão e a motivação dessa longa caminhada e o maior exemplo de fé, esforço e honestidade que já conheci. Não haveria espaço suficiente nas páginas dessa obra para agradecer todos seus feitos e todas as suas renúncias, por amor a mim.

Ao meu pai, pelo exemplo de bondade e compreensão. Pelo incentivo e pela confiança. E pelos vários dons que, por parte dele, vieram a mim.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, que contribuíram para a minha formação durante todo o tempo que permaneci nessa instituição.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos que direta, ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho e que aqui não foram citados.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

| | |
|-------------------|---|
| δ | Deslocamento Químico (ppm) |
| Bz | Benzil |
| BzCN | Cianeto de Benzila (ou fenilacetoneitrila) |
| CcO | Citocromo c Oxidase |
| CDCl ₃ | Clorofórmio deuterado |
| DMAP | 4-dimetilaminopiridina |
| dmpymtH | 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tione |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DRX | Difração de raios X de monocristal |
| EPH | Eletrodo Padrão de Hidrogênio |
| Et ₃ N | Trietilamina |
| F | Banda de intensidade forte no infravermelho |
| f | Banda de intensidade fraca no infravermelho |
| GRE | Grupo Retirador de Elétrons |
| Hc | Hemocianina |
| het | Composto heterocíclico |
| IV | Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho |
| lb | Line broadening |
| M | Banda de intensidade média no infravermelho |
| Me | Metil |
| MeCN | Acetonitrila |
| MMO | Metano Monooxigenase |
| N _{ox} | Número de oxidação |
| o | Banda ombro no infravermelho |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot |

| | |
|------|--|
| P.F. | Ponto de fusão |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| Ph | Fenil |
| pmtH | 2-mercaptopirimidina |
| Pn | piridazina-3-tiona |
| PTBA | Perclorato de Tetrabutílamônio |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| RPE | Ressonância Paramagnética Eletrônica |
| SOD | Superóxido Dismutase |
| TA | Temperatura Ambiente |
| tBu | terc-butil |
| bztH | Benzotiazol-2-(1H)-tiona |
| TCLM | Transferência de carga do ligante para o metal |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TMS | Tetrametilsilano |
| Tpp | trifenilfosfina |
| Ty | Tirosinase |
| tzH | Tiazolina-2-(1H)-tiona |
| VC | Voltametria Cíclica |

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Alguns potenciais de redução de metaloproteínas de ferro e cobre em pH = 7,0 (relativo ao EPH).

FIGURA 2. Estrutura da metano monooxigenase de membrana (pMMO).

FIGURA 3. Perspectiva do cluster $[\text{Cu}_4(\text{Tz})_4(\text{TzH})_2]$.

FIGURA 4. Vista esquemática do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$.

FIGURA 5. Representação ORTEP do cluster $[\text{Cu}_4(\text{Tz}^{4\text{Bz}})_4]$ obtido em condições reacionais mais brandas que as convencionais (eletroquímicas).

FIGURA 6. Alguns modos de coordenação do O_2 obtidos em complexos de cobre reportados na literatura.

FIGURA 7. Coordenação do oxigênio na forma $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$.

FIGURA 8. Representação ORTEP do complexo $[\{\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3)_2(\text{O}_2)\}]$ do tipo $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$.

FIGURA 9. Imagem do escorpião – utilizada para se visualizar pictoricamente a forma de coordenação tripodal dos ligantes poli(pirazolil)boratos.

FIGURA 10. Algumas variações estruturais em ligantes tripodais do tipo escorpionato.

FIGURA 11. Rota de síntese para obtenção do dihidrobis(tiazolil-2-tiona)borato de sódio e representação ORTEP do complexo de rênio(I) $\text{fac-}[\text{Re}\{\kappa^3\text{-H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{tiaz})_2\}(\text{CO})_3]$ obtido com esse ligante.

FIGURA 12. Representação ORTEP do complexo de tálio(I) $[\text{Tl}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

FIGURA 13. Representação ORTEP do complexo $[\text{Cu}(\text{Bm}^{\text{Me}})]_3\cdot 0,77\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

FIGURA 14. Espectros de IV: (A) do ligante heterocíclico dmpymtH e (B) do ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$. Ambos em matriz KBr.

FIGURA 15. RMN de ^{11}B (DMSO-d_6) do sólido obtido na tentativa de preparação do $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$.

Figura 16. Espectros de infravermelho: **A)** do ligante heterocíclico tiazolina-2-(1H)-tiona; **B)** do reagente de partida KBH_4 ; Das tentativas de preparação do ligante escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ em refluxo em THF, a $65\text{ }^\circ\text{C}$ **C)** por 4 h; **D)** por 20 h.

FIGURA 17. Decomposição do ligante tzH em condições mais extremas de reação.

FIGURA 18. Espectros de infravermelho para o ligante $K[\{H_2B(tz)_2\}]$ obtido por diferentes metodologias: **A)** Reação fundida, a 110 °C (sem solvente); **B)** Refluxo de 4 h em THF, a 65 °C.

FIGURA 19. Espectros de infravermelho **A)** do ligante heterocíclico benzotiazol-2-(1H)-tiona; da tentativa de obtenção do ligante $K[\{H_2B(bt)_2\}]$ obtido por diferentes metodologias: **B)** Refluxo de 4 h em MeCN, a 81 °C. **C)** Reação fundida, a 190 °C (sem solvente).

FIGURA 20. Estrutura molecular não refinada do complexo $[Re(HB(bt)_3)(CO)_3]$.

FIGURA 21. Espectros de infravermelho: **A)** da *dmpymtH* livre; **B)** do ligante escorpionato de partida $K[\{H_2B(dmpymt)_2\}]$. **C)** do produto de complexação entre o ligante $K[\{H_2B(dmpymt)_2\}]$ e o precursor de cobre(I) $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$.

FIGURA 22. Espectros de RMN ^{11}B : **A)** do ligante escorpionato de partida $K[\{H_2B(dmpymt)_2\}]$; **B)** do produto de complexação entre o ligante $K[\{H_2B(dmpymt)_2\}]$ e o precursor de cobre(I) $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$; **C)** do KBF_4 .

FIGURA 23. Espectro de infravermelho de cristais de ácido bórico posteriormente precipitados da água-mãe do cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$.

FIGURA 24. Estrutura molecular do complexo $[Cu_6(dmpymt)_6]$, resolvida por difração de raios X de monocristal.

FIGURA 25. Estrutura proposta do complexo $[Cu\{H_2B(dmpymt)_2\}(BzCN)_2]$.

FIGURA 26. Mecanismos de clivagem **(A)** SIMÉTRICA e **(B)** ASSIMÉTRICA de diboranos.

FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos: **a)** do complexo de partida $[Cu(MeCN)_4][BF_4]$; **b)** do complexo de partida $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$. **c)** do cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$.

FIGURA 28. Espectros de infravermelho: **A)** do ligante 2-tiazolina-2-(1H)-tiona (*tzH*) livre; **B)** Do ligante escorpionato $K[\{H_2B(tz)_2\}]$ isolado; Das tentativas de obtenção do complexo $[Cu(BzCN)_n][H_2B(tz)_2]$ pelas metodologias **C)** tradicional e **D)** *in situ*.

FIGURA 29. Estrutura cristalográfica do complexo $[Cu_4(tz)_4]$ preparado por metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado.

FIGURA 30. Espectros de infravermelho das tentativas de síntese do complexo escorpionato de cobre(I) $[Cu\{HB(bt)_3\}(BzCN)_n]$.

FIGURA 31. Espectro de RMN ^{11}B do sólido obtido na reação de preparação do $[Cu\{HB(bt)_3\}(BzCN)_n]$ por metodologia *in situ* e em refluxo em cianeto de benzila.

FIGURA 32. RMN ^{11}B do produto precipitado da reação de tentativa de obtenção do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$ via complexação *in situ* por metodologia exclusivamente fundida.

FIGURA 33. Espectro de RMN ^{11}B da água-mãe da reação de tentativa de obtenção do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$ via complexação *in situ* por metodologia exclusivamente fundida.

FIGURA 34. Espectro de RMN ^{11}B do sólido obtido da reação [ligante escorpionato previamente preparado + material de partida de cobre(I)] (ligante preparado por síntese fundida).

FIGURA 35. Espectro de RMN ^{11}B da água-mãe da reação [ligante previamente preparado + material de partida de cobre(I)] (ligante preparado por síntese fundida).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Correspondência entre metaloproteínas de ferro e cobre.

TABELA 2. Resumo das reações envolvidas na síntese dos clusters tetranucleares e hexanucleares de cobre(I).

TABELA 3. Principais características dos sítios das metaloproteínas de cobre.

TABELA 4. Alguns complexos escorpionatos macios de cobre(I).

TABELA 5. Resultados de Infravermelho para o ligante escorpionato $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$, comparados aos materiais de partida.

TABELA 6. Resultados de Infravermelho para o ligante escorpionato $K\{H_2B(tz)_2\}$, comparados aos materiais de partida.

TABELA 7. Resumo das reações de complexação via metodologia tradicional discutidas no texto que levaram à formação do cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$.

TABELA 8. Comparativo de absorções entre os complexos escorpionatos de cobre(I) sintetizados por diferentes metodologias.

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Esquema reacional para a obtenção do cluster $[\text{Cu}_4(\text{BzTz})_4]$.

ESQUEMA 2. Tentativa de reação com o ligante tiazolina-2-tiona e material de partida de cobre(I).

ESQUEMA 3. Ação da tirosinase nas etapas de ortohidroxilação da tirosina – para gerar o catecol dopa – e sequencial oxidação do dopa para obtenção da dopaquinona, precursor da melanina.

ESQUEMA 4. Ciclo catalítico da tirosinase.

ESQUEMA 5. Síntese genérica do dihidrobis(1-metilimidazolil)borato.

ESQUEMA 6. Formação do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{Tn}^{\text{tBu}}\}]_2$ a partir do ligante $\text{K}[\text{Tn}^{\text{tBu}}]$.

ESQUEMA 7. Etapas de síntese do complexo escorpionato trinuclear de cobre(I) $[\text{Cu}(\text{Bm}^{\text{Me}})]_3 \cdot 0.77\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

ESQUEMA 8. Esquema geral de preparação dos ligantes escorpionatos macios derivados dos precursores do tipo mercapto, LH.

ESQUEMA 9. Mecanismo da reação ácido-base entre o ânion borohidreto e os ligantes ácidos LH.

ESQUEMA 10. Esquema reacional de obtenção do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2\}(\text{RCN})_n]$ via metodologia de complexação com os ligantes previamente preparados.

ESQUEMA 11. Esquema reacional de obtenção do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2\}(\text{RCN})_n]$ via metodologia *in situ*. Neste caso, R = Me ou Bz e L = dmpymt^- , tz^- ou btz^- .

ESQUEMA 12. Mecanismo proposto de decomposição do produto cinético $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_2]$, para formação cluster hexanuclear $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ e do ácido bórico (H_3BO_3).

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados três diferentes ligantes heterocíclicos multidentados derivados de boro, nos quais os átomos de enxofre podem atuar como sítios nucleofílicos. Essas espécies têm recebido a denominação *escorpionatos*, uma alusão à sua forma de coordenação, que lembra as pinças e a cauda de um escorpião atacando sua presa quando o ligante apresenta coordenação tridentada. Tais ligantes, de fórmula geral $K[\{H_2B(L)_2\}]$ foram preparados em solventes polares apróticos e também em condições de fusão, a partir da reação entre o borohidreto de potássio (KBH_4) e os compostos heterocíclicos de partida 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (dmpymtH), tiazolina-2-(1H)-tiona (tzH) e benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH). Explorou-se a dinâmica reacional entre esses agentes complexantes e compostos de coordenação de cobre(I) de fórmula geral $[Cu(RCN)_4][BF_4]$ (onde R = Me ou Bz) por duas diferentes metodologias: (a) complexação do cobre(I) via ligantes escorpionatos previamente preparados e (b) complexação *in situ*. Para o ligante dmpymtH, obteve-se, por ambas as metodologias, o cluster hexanuclear $[Cu_6(dmpymt)_6]$ e, pela metodologia (a), o cluster tetranuclear $[Cu_4(tz)_4]$ foi sintetizado a partir do ligante tzH. Não há relatos da preparação dessas espécies polinucleares por essa rota sintética, até então, nos textos científicos. Os estudos de reação de complexação do cobre(I) com o ligante escorpionato estericamente mais impedido $K[\{H_2B(btz)_2\}]$ sugerem a não formação de espécie do tipo cluster. As análises de RMN ^{11}B e IV de todas as reações de complexação comprovaram a forte tendência desses produtos em sofrer decomposição/hidrólise, originando ácido bórico e complexos de cobre(I) termodinamicamente mais estáveis. Os ligantes escorpionatos e os complexos de cobre(I) foram caracterizados por ponto de fusão, infravermelho e RMN ^{11}B . Os clusters $[Cu_6(dmpymt)_6]$ e $[Cu_4(tz)_4]$ tiveram a estrutura elucidada por difração de raios X de monocristal. Realizou-se um estudo de voltametria cíclica (VC) para o cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$, que comprovou sua elevada estabilidade, refletida em processos eletródicos de baixa velocidade de transferência de elétrons.

ABSTRACT

In this study, we synthesized and characterized three different heterocyclic multidentate ligands derived from boron, where the sulfur atoms can act as nucleophilic sites. These species have received the designation *escorpionates*, an allusion to its form of coordination, which resembles the gripper and tail of a scorpion attacking its prey when the ligand shows tridentate coordination. Such ligands of general formula $K[\{H_2B(L)\}_2]$ were prepared in polar aprotic solvents and in melting conditions, from the reaction between potassium borohydride (KBH_4) and the starting heterocyclic compounds 4,6-dimethylpyrimidine-2-(1H)-thione (dmpymtH), thiazoline-2-(1H)-thione (tzH) and benzothiazole-2-(1H)-thione (btzH). The dynamics of the reaction between those complexing agents and copper(I) coordination compounds of general formula $[Cu(RCN)_4][BF_4]$ (where R = Me or Bz) was studied by two different methods: (a) complexation of copper(I) *escorpionates* using previously prepared ligands and (b) *in situ* complexation. For the ligand dmpymtH, the hexanuclear cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$ was obtained by both methods, and by the method (a) the cluster tetranuclear $[Cu_4(tz)_4]$ was synthesized from the ligand tzH. Until then, there are no reports of the preparation of these polynuclear species by this synthetic route in the literature. Studies of the complexation reaction of copper(I) with the more sterically hindered *escorpionate* ligand $K[\{H_2B(btz)_2\}]$ do not suggest the formation of cluster species. The IR and ^{11}B NMR analyses of all complexation reactions have shown the strong tendency of these products to undergo decomposition/hydrolysis, yielding boric acid and thermodynamically more stable copper(I) complexes. The *escorpionates* ligands and copper(I) complexes were characterized by melting point, IR and ^{11}B NMR. The molecular structures of clusters $[Cu_6(dmpymt)_6]$ and $[Cu_4(tz)_4]$ were determined by single crystal X-ray diffraction. A cyclic voltammetry (CV) study was performed for the cluster $[Cu_6(dmpymt)_6]$, which has proven its high stability, by the low observed electron transfer rates in the electrodic processes.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 – INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 – Complexos polimetálicos: estruturas do tipo cluster em metaloproteínas | 03 |
| 1.2 – Metaloproteínas de cobre: estados de oxidação, natureza dos ligantes e atividade..... | 08 |
| 1.3 – Modelação de sistemas complexos no estudo das metaloproteínas de cobre | 10 |
| 1.3.1 – Utilização de ligantes do tipo poli(pirazolil)borato na modelação de metaloproteínas de cobre tipo 3..... | 12 |
| 1.3.2 – Outros ligantes derivados de boro como candidatos na síntese de compostos modelo de cobre | 16 |
| 1.4 – Obtenção de ligantes derivados de boro em reações sem solvente (em condição de fusão)..... | 19 |
| 1.5 – Complexos de cobre(i) com ligantes derivados de boro e heterocíclicos contendo enxofre e nitrogênio..... | 21 |
| 2 – OBJETIVOS | 27 |
| 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 28 |
| 3.1 – Síntese dos ligantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol (escorpionatos macios) | 28 |
| 3.1.1 – Metodologia A – reação em solventes apróticos..... | 28 |
| 3.1.1.1 – Tentativa de preparação do $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$ | 29 |
| 3.1.1.2 – Tentativa de preparação do $K\{H_2B(tz)_2\}$ | 32 |
| 3.1.1.3 – Tentativa de preparação do $K\{H_2B(btz)_2\}$ | 35 |
| 3.1.2 – Metodologia B – reação em condições de fusão..... | 36 |
| 3.1.2.1 – Tentativa de preparação do $K\{H_2B(tz)_2\}$ | 36 |
| 3.1.2.2 – Tentativa de preparação do $K\{H_2B(btz)_2\}$ | 37 |
| 3.2 – Síntese de complexos de cobre(I) a partir de ligantes escorpionatos macios..... | 39 |
| 3.2.1 – Tentativa de preparação do $[Cu\{H_2B(dmpymt)_2\}(RCN)_n]$ | 40 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1.1 – Metodologia <i>i</i> (<i>complexação com os ligantes escorpionatos previamente preparados</i>) | 40 |
| 3.2.1.2 – Metodologia <i>in situ</i> | 44 |
| 3.2.2 – Tentativa de preparação do $[Cu\{H_2B(tz)_2\}(RCN)_n]$ | 53 |
| 3.2.2.1 – Metodologias: ligante previamente preparado e <i>in situ</i> | 54 |
| 3.2.3 – Tentativa de preparação do $[Cu\{H_2B(btz)_2\}(RCN)_n]$ | 57 |
| 3.2.3.1 – Metodologia <i>in situ</i> em solvente | 58 |
| 3.2.3.2 – Metodologia <i>in situ</i> sem solvente (fundida) | 60 |
| 3.2.3.3 – Metodologia: ligante previamente preparado + material de partida de cobre(i) (ligante preparado por síntese fundida) | 62 |
| 4. CONCLUSÕES | 65 |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL..... | 68 |
| 5.1 – Reagentes e solventes..... | 68 |
| 5.2 – Instrumentação e técnicas experimentais | 68 |
| 5.2.1 – Ponto de fusão | 68 |
| 5.2.2 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) | 68 |
| 5.2.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear | 69 |
| 5.2.4 – Voltametria Cíclica | 69 |
| 5.2.5 – Difração de raios X em monocristais..... | 69 |
| 5.3 – Preparação dos materiais de partida | 70 |
| 5.3.1 – Ligantes não comerciais..... | 70 |
| 5.3.2 – Materiais de partida de cobre(I) | 71 |
| 5.3.3 – Ligantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol (escorpionatos macios)..... | 72 |

| | |
|--|----|
| 5.3.3.1 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$.. | 73 |
| 5.3.3.2 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $K\{H_2B(tz)_2\}$ | 73 |
| 5.3.3.3 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $K\{H_2B(btz)_2\}$ | 75 |
| 5.4 – Preparação dos Complexos de cobre(I) com os ligantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol | 76 |
| 5.4.1 – Tentativa de preparação do $[Cu\{H_2B(dmpymt)_2\}(RCN)_n]$ – onde R = Bz..... | 77 |
| 5.4.2 – Tentativa de preparação do $[Cu\{H_2B(tz)_2\}(RCN)_n]$ – onde R = Bz.... | 80 |
| 5.4.3 – Tentativa de preparação do $[Cu\{HB(btz)_3\}(RCN)_n]$ – onde R = Bz... | 81 |
| 6. REFERÊNCIAS..... | 85 |
| 7. ANEXOS | 88 |

1. INTRODUÇÃO

Os metais de transição apresentam importante papel em sistemas biológicos e, quando associados a proteínas, estão envolvidos na configuração geométrica dos sítios ativos enzimáticos, na reatividade destes e como facilitadores biológicos em reações redox.¹ O cobre, particularmente, apresenta importante papel em organismos vivos e observa-se a ocorrência de um paralelismo funcional entre metaloproteínas de cobre e determinadas proteínas que contêm ferro em seus sítios ativos,² conforme ilustrado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Correspondência entre metaloproteínas de ferro e cobre^[2]

| Função | Proteína de Fe | Proteína de Cu |
|------------------------------|--|--|
| Transporte de O ₂ | Hemoglobina (h) Hemerritrina (nh) | Hemocianina |
| Oxigenação | Citocromo P-450 (h) Metano monooxigenase (nh) Catecol dioxigenase (nh) | Tirosinase Quercetinase (dioxigenase) |
| Atividade Oxidativa | Peroxidases (h) Peroxidases (nh) | Amina oxidases Lacase |
| Transferência de elétrons | Citocromos (h) | Proteínas azuis de Cu |
| Antioxidante | Peroxidases (h) Superóxido dismutase bacteriana (nh) | Superóxido dismutase de eritrócitos (Cu, Zn) |

* onde h = heme e nh = não-heme, em referência ao grupo prostético heme.

A utilização do metal cobre pela natureza para o *design* de metaloproteínas é posterior à utilização do ferro e está diretamente associada à evolução do planeta em termos da biodisponibilidade desses metais.³ Enquanto no período pré-biótico havia intensa disponibilidade da espécie solúvel ferro(II), o cobre, em seu estado de oxidação +I, apresentava-se basicamente na forma de sulfetos altamente insolúveis. Com o surgimento de uma atmosfera oxidante, há uma inversão na biodisponibilidade aquática desses metais: o ferro(III) insolúvel necessita de novos mecanismos para ser utilizado pela natureza, enquanto a mobilização da espécie solúvel cobre(II) surge como alternativa para o advento de uma nova bioquímica dos organismos.⁴

A mobilização mais tardia do cobre na Terra faz com que a maioria de suas proteínas seja encontrada em meio extracelular – à exceção da Citocromo c Oxidase (CcO) e da Superóxido Dismutase (SOD) –, enquanto as metaloproteínas de ferro são encontradas, principalmente, em meio intracelular, associadas a agentes quelantes que lhes garantam funcionalidade, a exemplo do grupo heme. A importância da utilização do cobre pela natureza na síntese de metaloproteínas está vinculada, principalmente, com a possibilidade desse metal de atuar em faixas de potencial redox mais elevadas.⁴ Nesse contexto, as propriedades eletroquímicas do cobre propiciam uma bioquímica aeróbica na qual a associação desse metal com o oxigênio molecular e seus subprodutos (como o ânion radical superóxido e o ânion peróxido) é termodinamicamente factível. De fato, as faixas de potencial redox das enzimas de cobre são geralmente mais elevadas que as de ferro, como pode ser observado nos dados ilustrados na **Figura 1**.

| | | | |
|---|--------|-----------|---|
| Phen ₃ Fe | + 1.1 | | |
| Fe ^{II} /Fe ^{III} (aq.) | + 0.77 | + 0.8 (?) | Hemocianina |
| | | + 0.77 | Lacase |
| | | | |
| | | + 0.37 | Plastocianina |
| | | + 0.33 | Azurina |
| Fe (SOD) | + 0.27 | + 0.32 | Cu-Zn-SOD |
| Hemoglobina | + 0.14 | + 0.16 | Cu ^I /Cu ^{II} (aq.) |
| | 0 | | |
| | | | |
| <i>Horseradish</i> Peroxidase | -0.27 | | |
| Ferredoxina | - 0.40 | | |
| | - 0.52 | | |
| Enterobactina | -0.75 | | |

Figura 1. Alguns potenciais de redução de metaloproteínas de ferro e cobre em pH = 7,0 (relativo ao EPH). Adaptado de [4].

1.1. COMPLEXOS POLIMETÁLICOS: ESTRUTURAS DO TIPO CLUSTER EM METALOPROTEÍNAS

A investigação de complexos multinucleares em sistemas *in vivo* tem demonstrado a importância destes em diversos mecanismos, tais como a regulação gênica, a formação de radicais e, eventualmente, no fornecimento de seus ligantes e/ou íons metálicos constituintes para a formação de outras biomoléculas. Além disso, servem como receptores para íons ferro, radicais superóxido e moléculas como o gás oxigênio,¹ podendo atuar em estudos mecanísticos nessas associações.

Em estudos recentes com a variedade particulada da enzima bacteriana metano monooxigenase (pMMO), Balasubramanian e colaboradores⁵ elucidaram seu mecanismo de oxidação do gás metano a metanol. Ficou demonstrado que o cluster dinuclear de cobre (Cu^{II}) (associado a três resíduos de histidina) da subunidade pmoB é o cofator responsável pela atividade da enzima, enquanto os clusters trinuclear de cobre (pmoA) e dinuclear de ferro (pmoC) e a unidade mononuclear de cobre (pmoB) não são sítios ativos no processo, como se acreditava anteriormente.^{6,7} A **Figura 2** ilustra as subunidades da metano monooxigenase de membrana (pMMO).

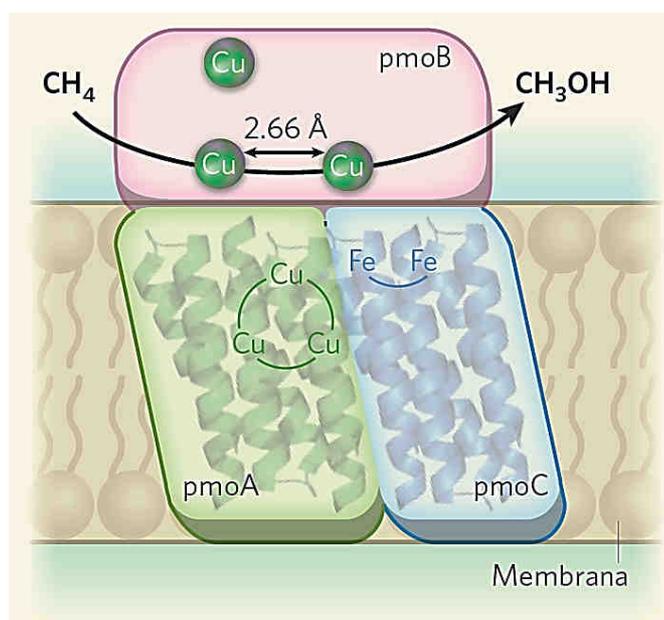


Figura 2. Estrutura da metano monooxigenase de membrana (pMMO). Adaptado de [31].

De fato, de forma antagônica ao exemplo da metano monooxigenase, também é conhecida a preparação de uma variedade de clusters metálicos com ligantes relativamente mais macios do que os que contêm nitrogênio na coordenação, os quais estão geralmente envolvidos em processos redox.¹ Textos científicos⁸ mencionam a existência de diversos tipos de clusters de cobre(I), como, por exemplo, do tipo dimérico, “cubano” e “cadeira”, de fórmula geral $[\text{CuXL}]_n$ (onde X = haleto e L = fosfina ou arsina), além de clusters de natureza $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{S}$, como o $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$. Para ligantes derivados de tiona, como o tiazolil-2-tionato (tz^-) e o 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tionato (dmpymt^-), foram preparados – a partir de sínteses eletroquímicas – os clusters de cobre(I) do tipo $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$ e $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, respectivamente.^{9,10}

Raper e colaboradores⁹ sintetizaram o complexo $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$ por meio da eletrólise da solução do ligante tiazolina-2-tiona em tolueno e a partir do $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ como eletrólito suporte. Próximo ao eletrodo de cobre (anodo), deposita-se um sólido cristalino de coloração amarela, cuja análise de difração de raios X de monocristal revelou tratar-se do complexo tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4(\text{tzH})_2]$, do tipo $\{[\text{Cu}(\text{het-S,N})]\}_4$, no qual cada núcleo Cu_4 possui um arranjo irregular do tipo “borboleta”, como pode ser observado na **Figura 3**, e se conecta polimericamente a outros núcleos iguais.

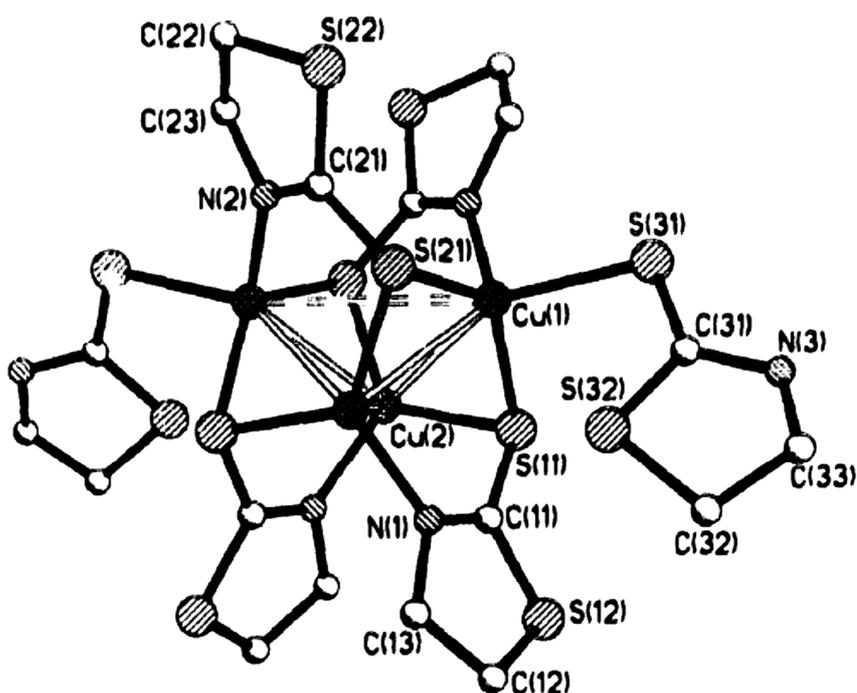


Figura 3. Perspectiva do cluster $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4(\text{tzH})_2]$. Extarido de [9].

Castro e colaboradores¹⁰ obtiveram o complexo amarelo $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ de forma análoga: pela oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em uma solução do ligante 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona em acetonitrila (eletrólito suporte: perclorato de tetrabutylamônio – PTBA). A análise do sólido cristalino por difração de raios X de monocristal revelou que os seis átomos de cobre(I) estão em um arranjo octaédrico distorcido, com cada ligante dmpymt^- coordenado a três diferentes íons cobre(I), definindo uma das faces desse poliedro. Nesse caso, um dos átomos de nitrogênio e o átomo de enxofre do ligante se coordenam, respectivamente, a um e a dois íons cobre(I), conforme ilustra a **Figura 4**.

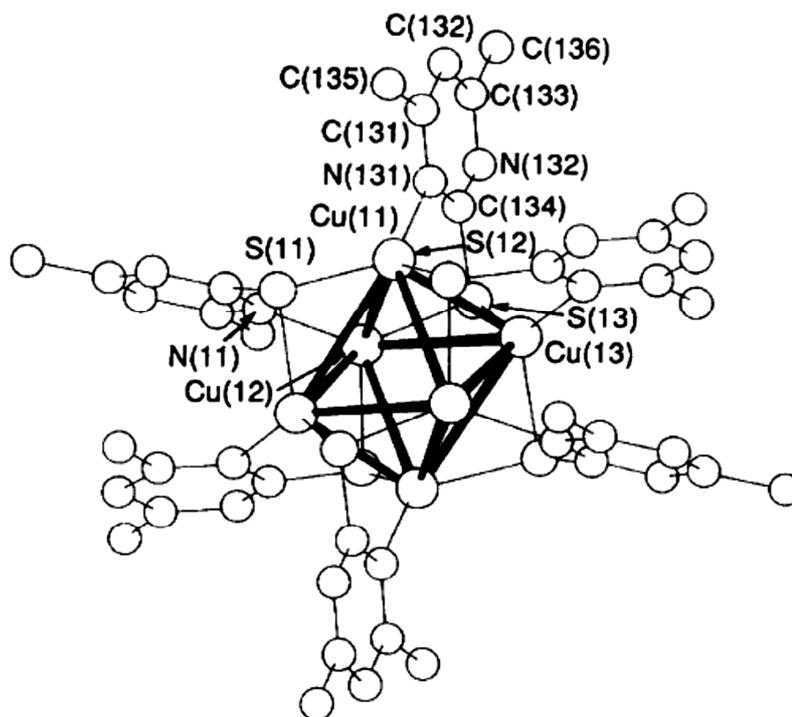


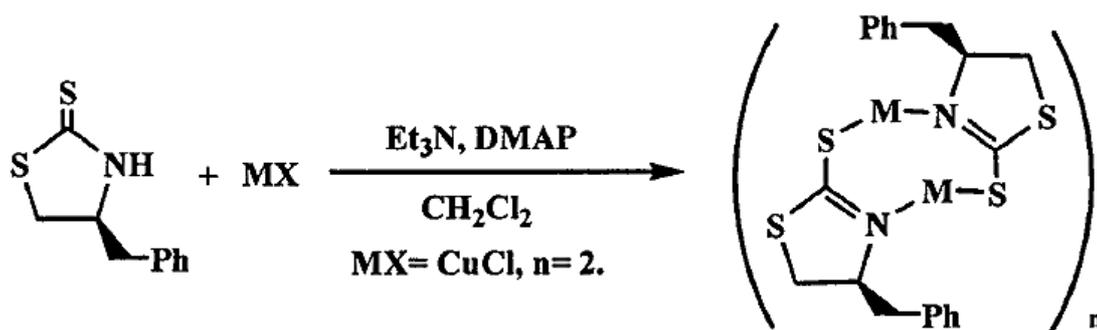
Figura 4. Vista esquemática do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$. Extraído de [10].

As reações eletroquímicas envolvidas nas sínteses de Raper (1998) e Castro (1992) estão resumidas na **Tabela 2** a seguir.

Tabela 2. Resumo das reações envolvidas na síntese dos clusters tetranucleares e hexanucleares de cobre(I)

| Clusters | Arranjo dos sítios metálicos | Reações |
|--|------------------------------|--|
| $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4(\text{tzH})_2]^{[9]}$ | “Borboleta” | Cela: Pt(-) (tolueno + tzH) Cu(+) Cátodo: $\text{tzH} + \text{e}^- \rightarrow \text{tz}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$ Ânodo: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ Ânodo: $\text{Cu}^+ + \text{tz}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{tz})](\text{s})$ |
| $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[10]}$ | Octaedro distorcido | Cela: Pt(-) (MeCN + dmpymtH) Cu(+) Cátodo: $\text{dmpymtH} + \text{e}^- \rightarrow \text{dmpymt}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$ Ânodo: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ Ânodo: $\text{Cu}^+ + \text{dmpymt}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{dmpymt})](\text{s})$ |

Shi e Jiang¹¹ sintetizaram o complexo do tipo *borboleta* $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$ (L = 4-benzil-1,3-tiazolina-2-tionato) a partir da reação entre o ligante neutro 4-benzil-1,3-tiazolina-2-tiona e o precursor de cobre(I) CuCl em diclorometano na presença de trietilamina (Et_3N) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP). É interessante observar a preparação desse cluster em condições relativamente mais brandas que as eletroquímicas: refluxo de 24h em temperatura ambiente e em atmosfera de Argônio. O **Esquema 1** mostra a rota de preparação desse cluster de cobre(I) e a **Figura 5** a representação ORTEP da estrutura *borboleta* observada para o cluster.



Esquema 1. Esquema reacional para a obtenção do cluster $[\text{Cu}_4(\text{tz}^{4\text{Bz}})_4]$. Adaptado de [11].

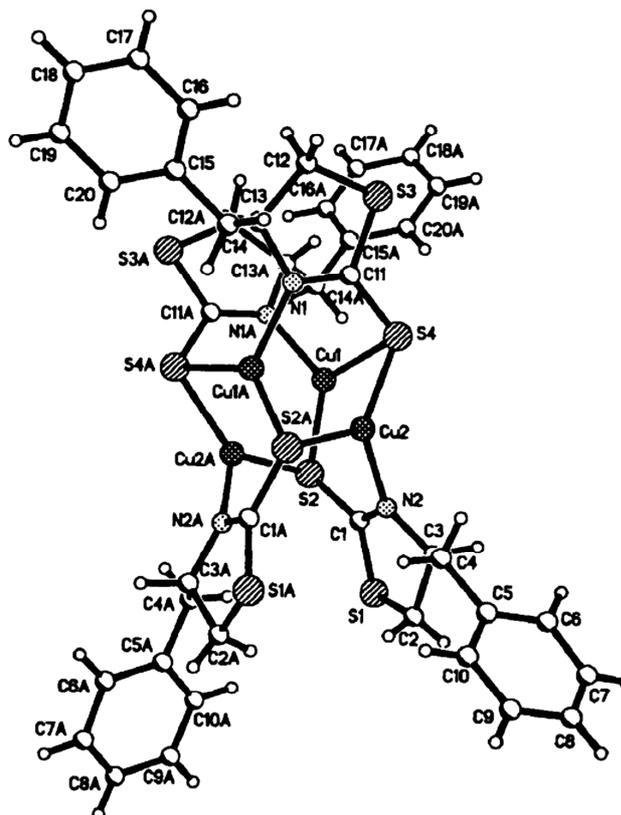
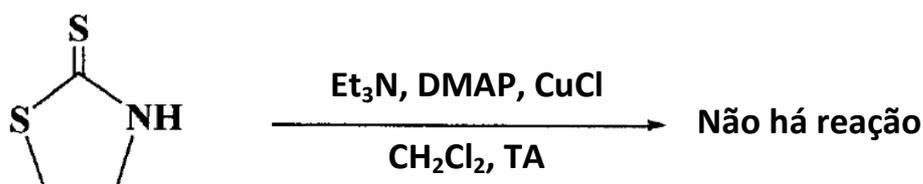


Figura 5. Representação ORTEP do cluster $[\text{Cu}_4(\text{tz}^{4\text{Bz}})_4]$ obtido em condições reacionais mais brandas que as convencionais (eletroquímicas). Adaptado de [11].

Shi e colaboradores¹¹ observaram, ainda, que, para as mesmas condições reacionais utilizadas para o ligante auxiliar quiral 4-benzil-1,3-tiazolina-2-tiona, não foi observada reação entre o precursor de cobre(I) e o ligante heterocíclico não substituído tiazolina-2-(1H)-tiona (tzH), o que reflete a baixa reatividade do tzH em condições mais brandas que a eletroquímica, como ilustra o **Esquema 2**.



Esquema 2. Tentativa de reação com o ligante tzH e material de partida de cobre(I). Não há formação de cluster, nem de complexo mais simples, a partir do da reação direta do ligante tiazolina-2-tiona com material de partida de cobre(I). Adaptado de [11].

1.2. METALOPROTEÍNAS DE COBRE: ESTADOS DE OXIDAÇÃO, NATUREZA DOS LIGANTES E ATIVIDADE

Nos sistemas *in vivo*, apenas os estados de oxidação +I e +II são conhecidos para o metal cobre em suas metaloproteínas ativas. O estado de oxidação +III não apresenta relevância biológica, dados os elevados potenciais redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ associados.⁴ De acordo com a Teoria de Pearson, o $\text{Cu}(\text{I})$, um ácido de Lewis macio, apresenta maior afinidade com ligantes derivados de enxofre, enquanto o ácido relativamente mais duro Cu^{II} , maior propensão a coordenar-se a ligantes que contenham nitrogênio.¹² Na prática, os sítios ativos das metaloproteínas de cobre associam-se tanto a resíduos de aminoácidos que contêm átomos duros quanto macios e podem, portanto, experimentar prontamente ambos estados de oxidação, o que corrobora sua atuação em processos redox.¹

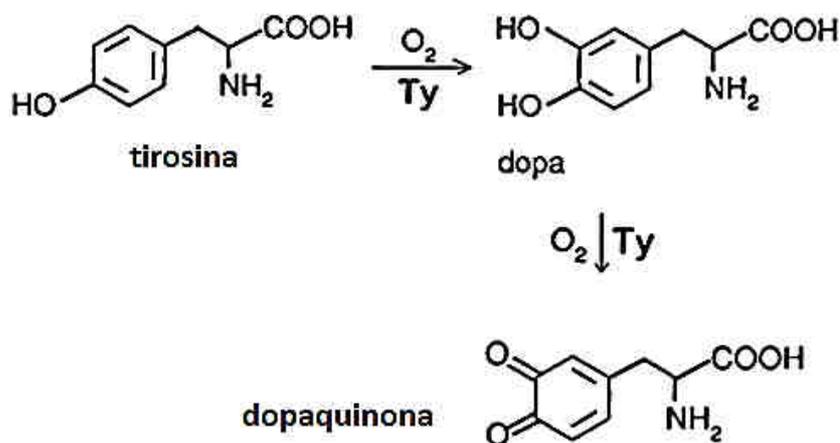
Dos pontos de vista estrutural e espectroscópico e, segundo convenção comumente aceita, os sítios ativos de cobre presentes nas metaloproteínas podem ser classificados em três principais tipos:² os centros de cobre Tipo 1, 2 e 3. A **Tabela 3** resume as principais características desses sítios.

Tabela 3. Principais características dos sítios das metaloproteínas de cobre

| Sítios | Estrutura geral | Características gerais |
|--|-----------------|--|
| <p>Tipo 1 “Proteínas Azuis”</p> <p>Função: transferência reversível de elétrons.</p> | | <p>Proteínas mononucleares de cobre. Apresentam forte absorção na região de 600 nm ($\epsilon > 2000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), resultante da transição de transferência de carga ligante-metal (TCLM) do resíduo de enxofre do cisteinato com o íon Cu^{II}.</p> <p>As formas de coordenação do sítio Cu^{II} mais conhecidas nesses centros são do tipo [3+1] (plastocianina) ou [3+1+1] (azurina).</p> <p>A geometria é fortemente distorcida, devido o estado entáxico associado às naturezas mistas dos ligantes (duros e macios) e dos estados de oxidação (Cu^{III} devido à TCLM) e do efeito Jahn-Teller para o Cu^{II}.</p> |
| <p>Tipo 2 “Proteínas não-azuis”</p> <p>Função: ativação do oxigênio molecular.</p> | | <p>Proteínas mononucleares, com absorções tipicamente fracas ($\epsilon < 1000 \text{ M mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) devido a elevada energia relacionada às transições proibidas por simetria e ausência de TCLM.</p> <p>Esses sítios atuam em cooperação com coenzimas orgânicas e podem estar combinados a outros centros de cobre (Tipos 1 e 3)^[1].</p> <p>A geometria quadrado planar resulta do caso limite do efeito Jahn-Teller para o Cu^{II}.</p> |
| <p>Tipo 3 “Dímeros de cobre”</p> <p>Função: captação do oxigênio molecular, para transporte ou ativação.</p> | | <p>Absorções intensas por volta de 350 e 600 nm ($\epsilon \approx 2000$ e $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) são observadas na forma oxi, devido à TCLM $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$.</p> <p>Sítios silenciosos em Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), também na forma oxi, devido ocorrência de acoplamento antiferromagnético das subunidades d^9, propiciado pela distância $\text{Cu}-\text{Cu}$ de aproximadamente $3,6 \text{ \AA}$^[13].</p> <p>A dinâmica desses sítios pode ser resumida como:</p> $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}} \xrightleftharpoons{\text{O}_2} \text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2)\text{Cu}^{\text{II}}$ |

Adaptado de Kaim, W.; Schwederski, B.; *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. Wiley, 1994, p. 189.

Dos três sítios de cobre, as proteínas de cobre Tipo 3 têm sido bastante exploradas devido a suas propriedades não usuais.¹³ A oxi-Hemocianina e a oxi-Tirosinase, ambas dímeros de cobre, por exemplo, possuem propriedades muito semelhantes, mas funções muito diferentes. Enquanto a hemocianina (Hc) transporta O₂ em artrópodes e moluscos – papel análogo ao da hemoglobina nos vertebrados –, a tirosinase (Ty) catalisa a oxidação aeróbica de fenóis a difenóis e quinonas, importantes metabólitos celulares.² A Ty tem recebido atenção por promover a oxidação de substratos orgânicos via oxigênio molecular em condições brandas – característica de grande interesse nos processos industriais, sob os pontos de vista econômico e da Química Verde.¹⁴ O **Esquema 3** sintetiza o mecanismo de catálise da Ty.



Esquema 3. Ação da tirosinase nas etapas de ortohidroxilação da tirosina – para gerar o catecol dopa – e sequencial oxidação do dopa para obtenção da dopaquinona, precursor da melanina. Adaptado de [2].

1.3. MODELAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOS NO ESTUDO DAS METALOPROTEÍNAS DE COBRE

A investigação sobre a forma de coordenação do O₂ aos sítios de cobre nas metaloproteínas Tipos 1, 2 e 3 foi um tópico corrente na química bioinorgânica até meados dos anos 90.^{13,15} Acreditava-se que a caracterização

estrutural dos sítios de cobre seria um importante avanço para o entendimento de suas funções, reatividades e dinâmicas de funcionamento.

Os sistemas nativos deoxi (Cu^{I}), particularmente, apresentavam a dificuldade de não poderem ser caracterizados pela relevante técnica de ressonância paramagnética eletrônica, enquanto que o acoplamento antiferromagnético inerente aos centros diméricos Tipo 3 tornava impraticável a caracterização desses sítios também na forma oxi (Cu^{II}) pela técnica de RPE. As limitações na caracterização espectroscópica também se estendiam à ressonância magnética nuclear dos núcleos de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), que se torna mais complexa à medida que sistemas maiores como proteínas são estudados.

Se por um lado as dificuldades na caracterização desses sistemas metaloprotéicos via RPE e RMN era um obstáculo, por outro, a consagrada ferramenta de elucidação estrutural mais potente – a difração de raios X de monocristal (DRX) – também se mostrava consideravelmente limitada. Além da complicação inerente em se obter os monocristais dessas metaloproteínas, a radiação incidente sobre as amostras demonstrava produzir o inconveniente fenômeno da foto-redução nos sítios metálicos: quando o feixe de raios X colide com o metal, o mesmo pode ser reduzido, dando uma resposta falsa quanto ao seu número de oxidação na metaloproteína.² De fato, nos centros Tipo 3, o que se observava era a decomposição do ligante “oxigênio” ponte coordenado, quando a radiação X sobre esse sítio era incidida, devido a mudança abrupta do estado de oxidação do metal – resultante da foto-redução do Cu^{II} , que implicava na saída do ligante da coordenação. Dessa forma, a DRX se mostrava a princípio uma técnica não efetiva para esses sistemas *in vivo*.

Nesse contexto, surge como alternativa o desenvolvimento de sistemas modelo que representem essas metalobiomoléculas, ao mimetizar suas estruturas e/ou reatividades e/ou propriedades espectroscópicas, a fim de que sua funcionalidade possa ser compreendida e/ou reproduzida.¹⁶ Esses miméticos possuem a vantagem de “imitar” apenas os sítios ativos de estruturas mais complexas, sendo, portanto, mais simples que os sistemas

nativos. Assim, possibilitam que a investigação da dinâmica dos sistemas originais seja mais fácil, pois a caracterização de estruturas menores pelas técnicas usualmente utilizadas torna-se mais acessível.¹⁷ A química de coordenação aparece, assim, na preparação de ligantes e complexos que figurem as propriedades conhecidas desses sistemas naturais de interesse.

1.3.1. UTILIZAÇÃO DE LIGANTES DO TIPO POLI(PIRAZOLIL)BORATO NA MODELAÇÃO DE METALOPROTEÍNAS DE COBRE TIPO 3

A síntese de modelos de proteínas de cobre Tipo 3 como a hemocianina (Hc) e a tirosinase (Ty) foi, durante muito tempo, um desafio na área da síntese bioinorgânica. A dificuldade de obtenção desses compostos sensíveis somava-se à complexidade de sua caracterização, pois inúmeros modos de coordenação da molécula de oxigênio aos sítios de cobre eram observados,^{1,13} conforme traz a **Figura 6**, mas as propriedades espectrais e a reatividade desses não eram condizentes com os dados das espécies nativas.

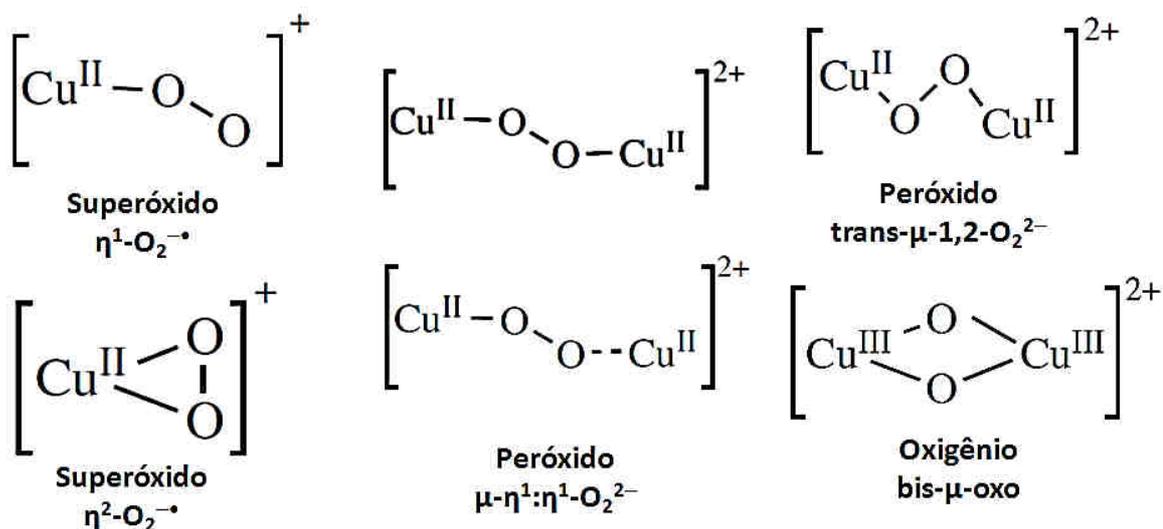


Figura 6. Alguns modos de coordenação do O_2 obtidos em complexos de cobre reportados na literatura. Esses miméticos não reproduziam as propriedades conhecidas dos sítios de cobre Tipo 3 nativos. Adaptado de [1].

O trabalho de Kitajima e colaboradores¹³ se destaca na síntese de miméticos com propriedades físico-químicas condizentes com as da oxi-Hc. Ao utilizar ligantes estericamente impedidos do tipo tris(pirazolil)borato, seus estudos mostraram que, nessas metaloproteínas, o oxigênio se coordena aos sítios de cobre na forma de ligante peróxido ponte-bilateral ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$),¹⁸ conforme a **Figura 7**.

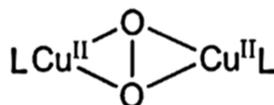


Figura 7. Coordenação do oxigênio na forma $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$. Adaptado de [18].

Até a publicação de Kitajima,¹³ complexos análogos com o íon peróxido não tinham sido obtidos de forma estável, ou sofriam decomposição durante a caracterização. Os complexos peroxo obtidos pelo grupo são diamagnéticos – dada a distância $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ de 3,6 Å que possibilita o acoplamento antiferromagnético dos sítios metálicos –, apresentam bandas de absorção intensas em 350 e 550 nm ($\epsilon \approx 20000$ e $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), e o mais importante: possuem coordenação simétrica do peróxido confirmada por Raman, assim como na oxi-Hc. A **Figura 8** mostra a estrutura do $[\{\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3)_2(\text{O}_2)\}]$, obtida por difração de raios X.

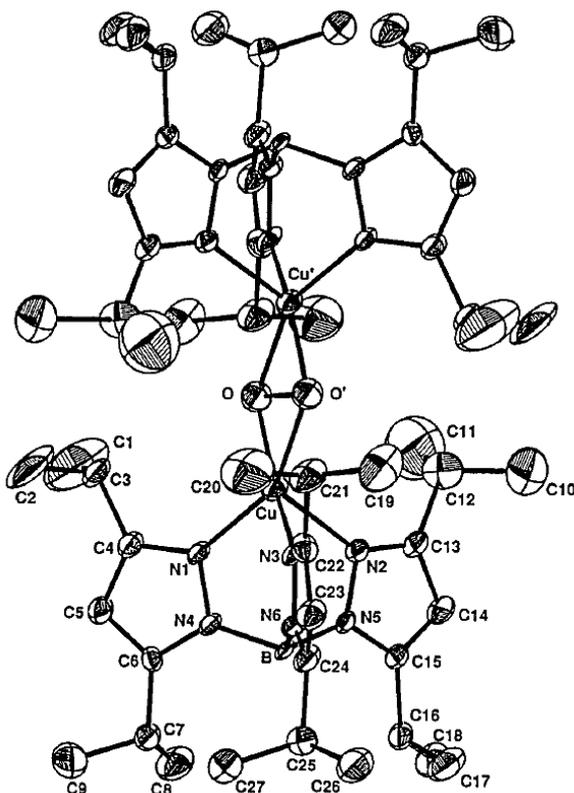
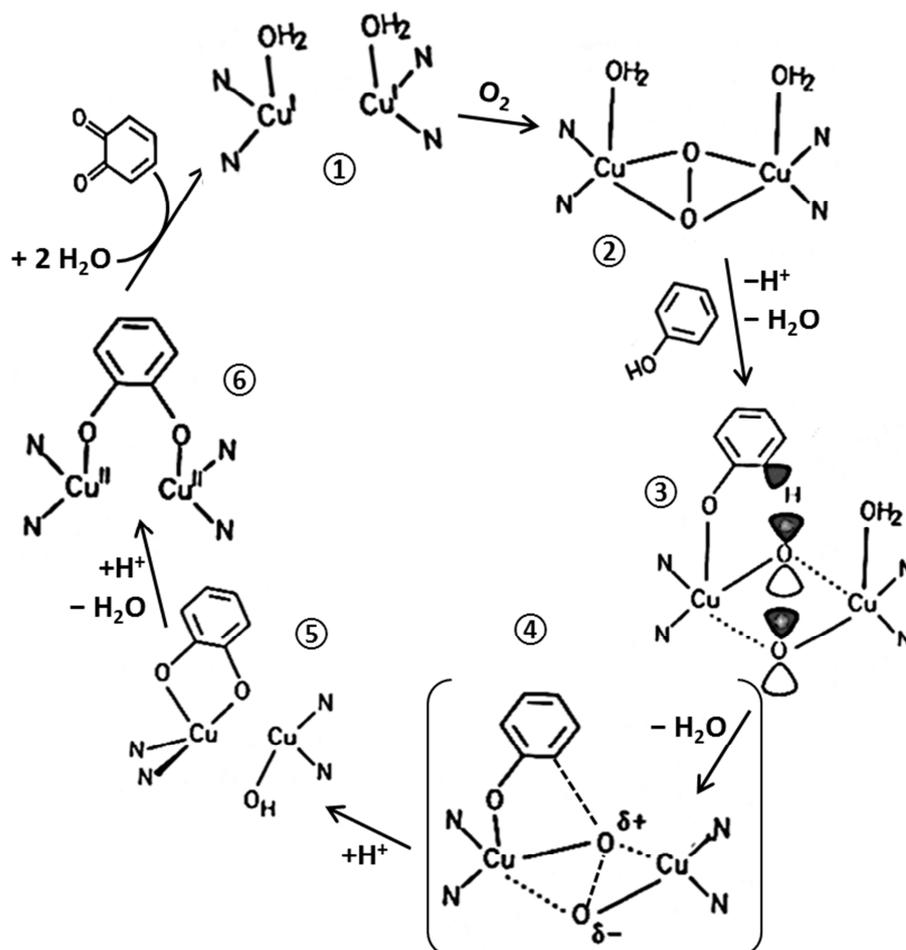


Figura 8. Representação ORTEP do complexo $[\{\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3)_2(\text{O}_2)\}]$ do tipo ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$) obtido por Kitajima *et al.* Extraído de [13].

O modo de coordenação (μ - η^2 : η^2 -peroxo) do ligante ponte aos sítios de cobre nessas metaloproteínas apoia a proposta de mecanismo catalítico da tirosinase (Ty) na obtenção de *o*-quinonas (já sumarizado no Esquema 3), ilustrado no **Esquema 4**.



Esquema 4. Ciclo catalítico da tirosinase. A etapa 3 ilustra a orientação favorável à interação dos orbitais ligante do substrato fenol e antiligante do peróxido ponte. Em 4, há a formação do estado de transição para a orto-ativação do oxigênio no substrato (etapa 5). Adaptado de [2].

Ligantes do tipo poli(pirazolil), como o $[\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3]^-$, utilizado por Kitajima e colaboradores, têm recebido atenção em síntese bioinorgânica devido a suas propriedades estéricas e eletrônicas singulares. A denominação “Escorpionatos” foi atribuída a esses ligantes por Trofimenko, em 1966, nomenclatura oriunda da forma de sua coordenação, que faz alusão às pinças

e à cauda de um escorpião atacando sua presa quando o ligante apresenta coordenação tridentada,¹⁹ como ilustrado na **Figura 9**.

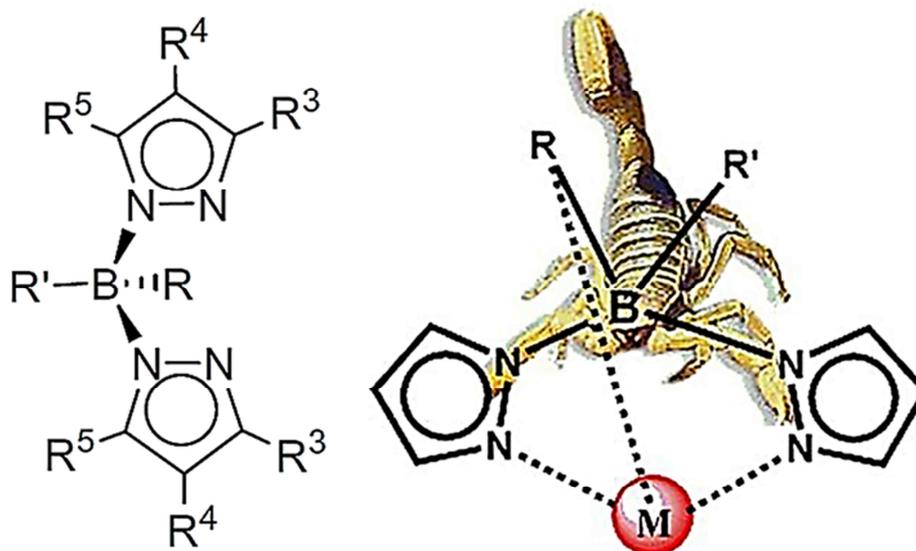


Figura 9. A imagem do escorpião é utilizada para se visualizar pictoricamente a forma de coordenação tripodal dos ligantes poli(pirazolil)boratos – os primeiros escorpionatos sintetizados por Trofimenko. Adaptado de [19].

As propriedades eletrônicas e estéricas desse ligante lhes dão versatilidade, e a literatura²⁰ relata a existência de seus complexos com quase todos os metais de transição. Dias e colaboradores têm explorado a variação dessas propriedades através da inserção de diferentes grupos R substituintes nos ligantes pirazolil.^{20–22} A inserção de grupos retiradores de elétrons (GRE) do tipo fluoroalquil (C_nF_{2n+1}) nos escorpionatos pirazolilboratos, por exemplo, tem mostrado aprimorar a volatilidade e a solubilidade dos complexos formados, além da resistência à oxidação – característica esta que beneficia a modelação de sistemas em baixo estado de oxidação.²¹ Itoh e Tachi¹⁸ analisaram sistemas do tipo $[Cu^I(L)]^+$ para uma série de ligantes L derivados de piridilalquilaminas, comparando a reatividade dos complexos frente à captação de oxigênio. De forma geral, seus estudos têm demonstrado que o efeito estérico de alguns ligantes provoca uma maior interação do sítio metálico com o O_2 , levando o metal a um N_{ox} mais alto, ao passo que interações muito fortes com o ligante implicam na perda de atividade do modelo, pois o complexo se torna altamente estável, ainda que em condições aeróbias.

1.3.2. OUTROS LIGANTES DERIVADOS DE BORO COMO CANDIDATOS NA SÍNTESE DE COMPOSTOS MODELO DE COBRE

Além dos ligantes do tipo pirazolilborato, outros ligantes derivados de boro podem, a princípio, atuar como ligantes do tipo escorpionatos. O fato das diversas proteínas de cobre possuírem ligantes naturais derivados de enxofre e nitrogênio (resíduos de histidina e cisteína, por exemplo) indica que ligantes que contenham esses átomos são possíveis candidatos para a síntese de complexos análogos. Além disso, o caráter eletrônico misto desses átomos poderia atuar na modificação das propriedades eletroquímicas do cobre em seus complexos.²³

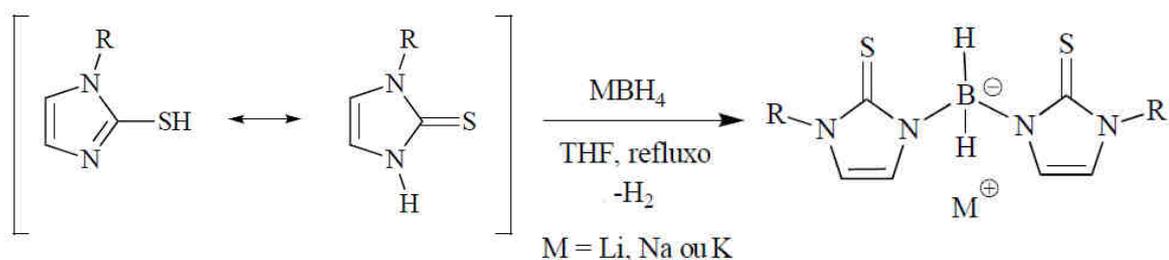
Uma variedade de ligantes heterocíclicos derivados de boro tem sido descritos na literatura.²⁴⁻²⁸ As formas genéricas $[R_2B(L)_2]^{-1}$ e $[RB(L)_3]^{-1}$ – onde L é um ligante heterocíclico e R = H ou grupo alquil – exemplificam uma série de compostos já catalogados na literatura. Para R = H, a obtenção do ligante complexo envolve a reação do precursor de boro $[BH_4]^{-}$ com o ligante heterocíclico de forma genérica LH, ou seja, que possua um átomo de hidrogênio ácido, passível de ser abstraído pela ação básica do hidreto, de forma análoga à preparação dos ligantes polipirazolilboratos sintetizados por Trofimenko.¹⁹ A depender da relação estequiométrica borohidreto:ligante utilizada, podem ser obtidos diferentes ligantes complexos*, conforme a **Equação 1** genérica abaixo:



Ligantes heterocíclicos que contêm átomos de nitrogênio e enxofre como pirimidinationas, tiazolinationas e imidazolitionas estão sujeitos a um equilíbrio tautomérico da forma tiol-tiona, mas estudos de RMN com esse tipo de ligante mostram que, em solventes apróticos, o tautômero tiona é predominante.²⁹

* Os escorpionatos podem ser considerados ligantes complexos, por serem obtidos a partir de ligantes de partida mais simples; seriam, nesse contexto, complexos com o átomo de boro, que podem, ainda, atuar como agentes complexantes de metais.

Assim, em solventes como o THF, por exemplo, o hidrogênio ácido de ligantes como a 1-metilimidazol-2-(3H)-tiona seria abstraído pelo hidreto do MBH_4 , promovendo a formação de uma nova ligação B–N e consequente evolução de hidrogênio, analogamente à dinâmica com os ligantes pirazol utilizados na rota tradicional de Trofimenko,³⁰ o que se ilustra no **Esquema 5**.



Esquema 5. Síntese genérica do hidrottris(1-metilimidazolil)borato. Adaptado de [30].

A utilização de ligantes do tipo poli(pirazolil)boratos (Tp) por Trofimenko¹⁹ e os estudos de grupos posteriores^{13,14,20–22} acerca das propriedades estéricas e eletrônicas desses ligantes e da sua utilização como modelos de metaloproteínas fez com que essa classe de ligantes ficasse bastante conhecida em síntese bioinorgânica. Um avanço nos estudos com esses tipos de ligantes foi o desenvolvimento de uma nova classe de escorpionatos, que possui caráter mais macio, à luz do Princípio de Pearson,¹² em comparação com os poli(pirazolil)boratos. Esses ligantes mais macios são derivados de enxofre e recebem a denominação de “escorpionatos macios”. Alguns exemplos²⁴ são o tris(mercaptopimidazolil)borato (Tm), o tris(tioxotriazolinil)borato (Tr), o tris(mercaptopiridinil)borato (Tmp) e o tris(mercaptopiridazinil)borato (Tn), além dos ligantes hidrottris(tiazolil-2-tiona)borato de sódio (NaTz) e hidrottris(benzotiazolil-2-tiona)borato sintetizados por Ojo.³² A **Figura 10** traz um comparativo estrutural entre essas classes de ligantes.

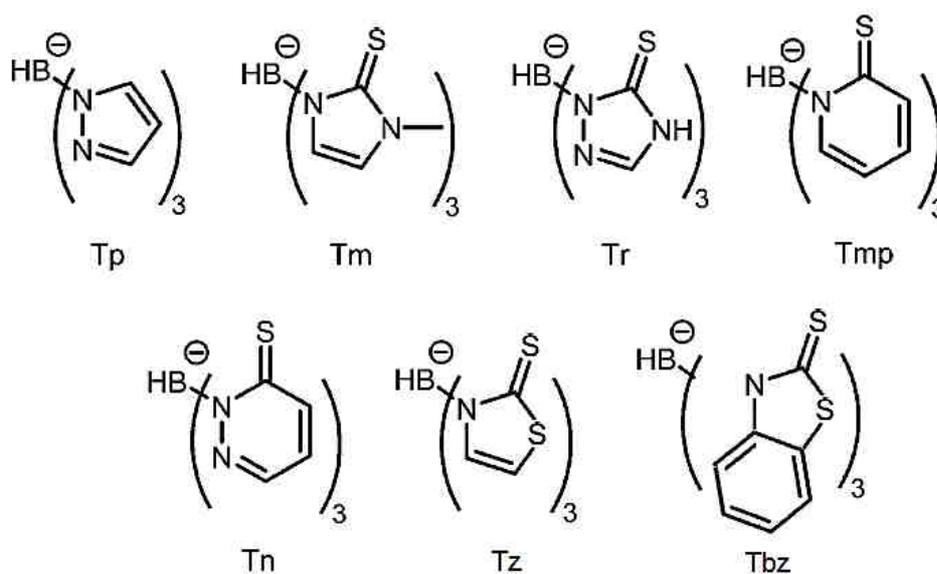


Figura 10. Algumas variações estruturais em ligantes tripodais do tipo escorpionato. Adaptado de [32].

Santos e colaboradores²⁵ obtiveram o complexo de rênio(I) $\text{fac-}[\text{Re}\{\kappa^3\text{-H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{tiaz})_2(\text{CO})_3\}]$ a partir do ligante preparado $\text{Na}[\text{H}_2\text{B}(\text{tiaz})_2]$ (onde tiaz = tiazolina-2-(1H)-tiona) em condições análogas às da **Figura 8**. A obtenção do ligante escorpionato dissustituído infere-se de dados espectroscópicos e da estrutura do complexo de rênio(I) obtida por difração de raios X de monocristal, conforme a **Figura 11**.

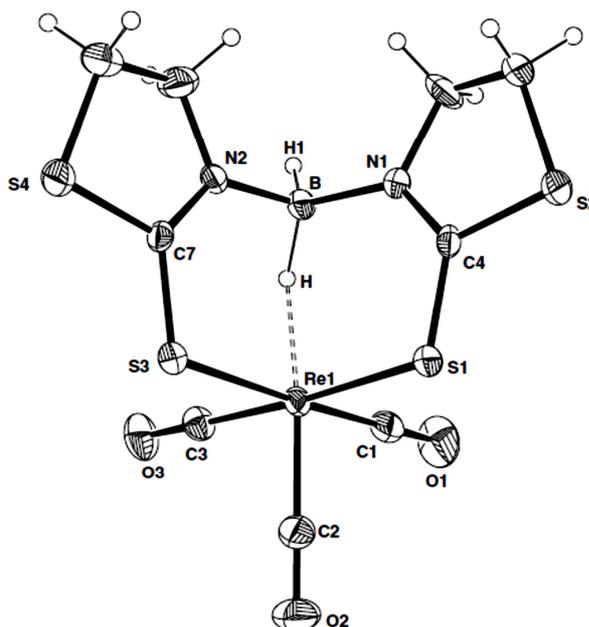
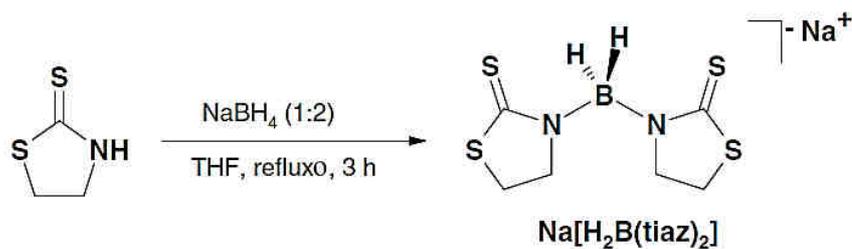


Figura 11. Rota de síntese para obtenção do dihidrobis(tiazolil-2-tiona)borato de sódio e representação ORTEP do complexo de rênio(I) $\text{fac-}[\text{Re}\{\kappa^3\text{-H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{tiaz})_2\}(\text{CO})_3]$ obtido com esse ligante. Adaptado de [25].

1.4. OBTENÇÃO DE LIGANTES DERIVADOS DE BORO EM REAÇÕES SEM SOLVENTE (EM CONDIÇÃO DE FUSÃO)

Acredita-se que nas reações em condições de fusão há uma menor probabilidade de síntese dos ligantes escorpionatos menos substituídos, dado que o excesso do composto heterocíclico de partida – que atua como solvente da reação – deve possibilitar a síntese do produto mais substituído, a saber $[\text{B}\{\text{L}\}_4]^-$. Além disso, para alguns compostos heterocíclicos, é factível a

possibilidade de decomposição do(s) ligante(s) formado(s) caso a temperatura do sistema não seja mantida em níveis adequados. Por outro lado, essa metodologia traz a vantagem de facilitar a abstração do hidrogênio ácido da ligação N–H e promover a formação do novo ligante derivado de boro (ainda que a seletividade do ataque nucleofílico não seja certa, dado o tautomerismo existente entre as espécies tiol–tiona.³⁰

Ojo e colaboradores³² descrevem a síntese dos ligantes escorpionatos hidrotris(tiazolil-2-tiona)borato de sódio (NaTz; rend.: 50%) e hidrotris(benzotiazolil-2-tiona)borato de sódio (NaTbz; rend.: 35%) a partir da reação 1:4 (borohidreto:ligante) por metodologia fundida. A análise desses ligantes por espectroscopia na região do infravermelho revelou uma banda $\nu(\text{B-H})$ em aproximadamente 2400 cm^{-1} ; os dados de análise elementar (C, H, N, S) obtidos foram condizentes com os calculados para espécies trissubstituídas; a integração dos picos de RMN de ^1H mostrou concordância com o produto proposto. Por fim, da reação (1:1) de ambos os ligantes com TiNO_3 foram obtidos os complexos $[\text{Ti}\{\text{HB}(\text{Tz})_3\}]$ (rend.: 60%) e $[\text{Ti}\{\text{HB}(\text{Tbz})_3\}]$ (rend.: 30%). Dentre as diversas técnicas utilizadas na caracterização e confirmação da obtenção de ambos os complexos, foi possível caracterizar o complexo $[\text{Ti}\{\text{HB}(\text{Tbz})_3\}]$ por difração de raios X de monocristal, que confirmou a formação de um complexo escorpionato de tálio(I) tricoordenado, conforme ilustrado na **Figura 12**.

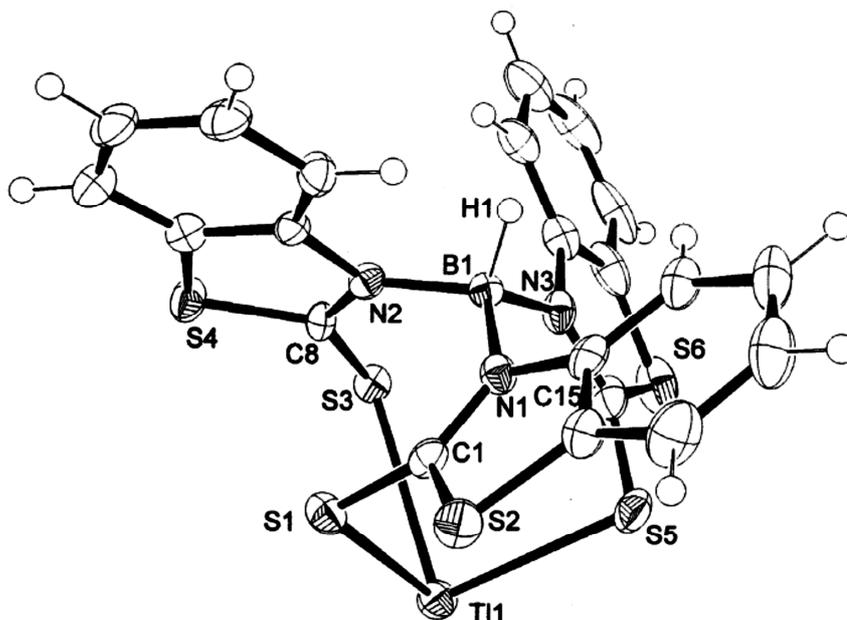
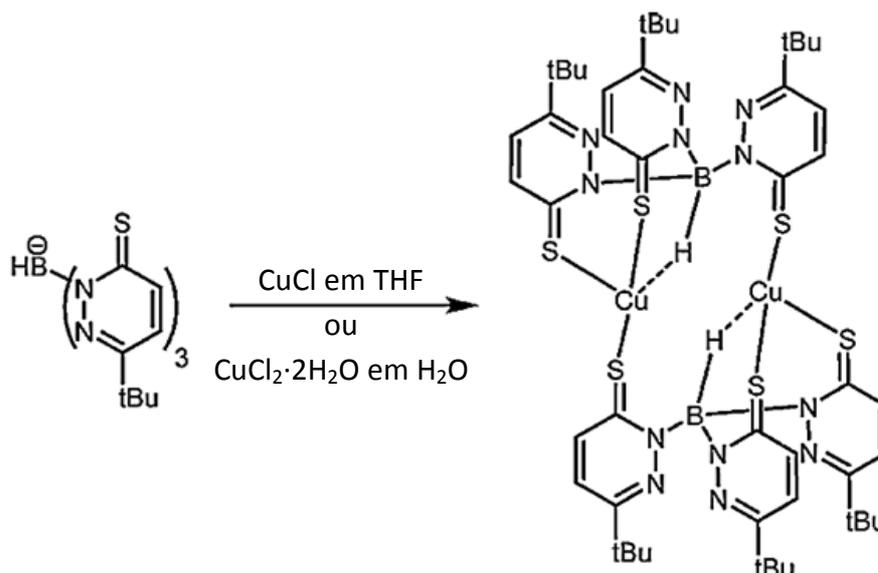


Figura 12. Representação ORTEP do complexo de tálio(I) $[Ti\{HB(Tbz)_3\}].CH_2Cl_2$. Extraído de [32].

1.5. COMPLEXOS DE COBRE(I) COM LIGANTES DERIVADOS DE BORO E HETEROCÍCLICOS CONTENDO ENXOFRE E NITROGÊNIO

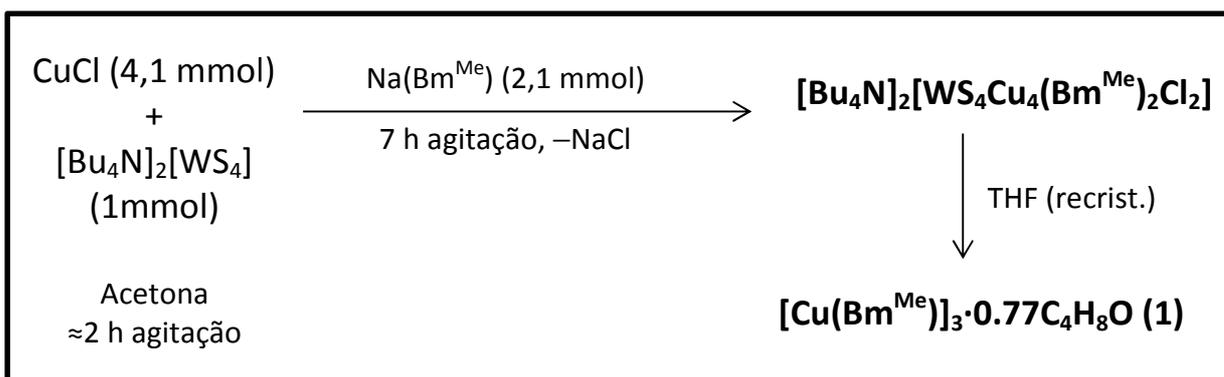
Os ligantes escorpionatos que contém enxofre (Tm) são, por vezes, comparados como derivados mais macios dos ligantes escorpionatos originais contendo apenas nitrogênio (Tp). Entretanto, há algumas limitações nessa analogia, principalmente no que tange ao efeito eletrônico dos ligantes Tm em relação aos Tp e à menor rigidez dos anéis Tm. A natureza heterocíclica dos últimos também está relacionada com sua natureza de coordenação diferenciada, na qual o caráter básico de Lewis da nuvem eletrônica dos átomos de enxofre endo e exocíclicos é determinante nas propriedades de reatividade.²⁴ De fato, as características eletrônicas dos escorpionatos macios inferem diretamente na formação dos complexos metálicos com esses ligantes. Apesar da sua natureza macia, a coordenação desses ligantes não se restringe a íons metálicos macios, e complexos com Nb^V , Ta^{III-V} , Ti^{III-IV} , Zr^{IV} foram observados,²⁴ à exceção do Princípio de Pearson.

O trabalho recente de Nuss e colaboradores²⁴ faz referência à síntese do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{Tn}^{\text{tBu}}\}]_2$ a partir do ligante $\text{K}[\text{Tn}^{\text{tBu}}]$ – tris(mercapto-tert-butilpiridazinil)borato de potássio –, como pode ser observado no resumo da rota de síntese no **Esquema 6**. A coordenação dos sítios de cobre(I) foi confirmada por difração de raios X.



Esquema 6. Formação do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{Tn}^{\text{tBu}}\}]_2$ a partir do ligante $\text{K}[\text{Tn}^{\text{tBu}}]$. Extraído de [24].

Beheshti e colaboradores³³ publicaram a síntese do primeiro complexo de cobre(I) trinuclear com o ligante bis(metimizolil)borato – $[(\text{Bm}^{\text{Me}})^-]$. O complexo trinuclear $[\text{Cu}(\text{Bm}^{\text{Me}})]_3 \cdot 0.77\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**1**) foi obtido de forma inesperada, na tentativa de recristalização do complexo o $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WS}_4\text{Cu}_4(\text{Bm}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$ em THF, como pode ser resumido no **Esquema 7**. A **Figura 13** traz a estrutura do complexo obtida por difração de raios X de monocristal. A tentativa da reação direta entre o CuCl e o $\text{Na}(\text{Bm}^{\text{Me}})$ não produziu o mesmo complexo (**1**), mas um precipitado insolúvel e não passível de caracterização em solução e por difração de raios X.



Esquema 7. Etapas de síntese do complexo escorpionato trinuclear de cobre(I) $[\text{Cu}(\text{Bm}^{\text{Me}})]_3 \cdot 0.77\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. O complexo foi obtido pela decomposição do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WS}_4\text{Cu}_4(\text{Bm}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$ em THF, na tentativa de recristalização. Adaptado de Beheshti [33].

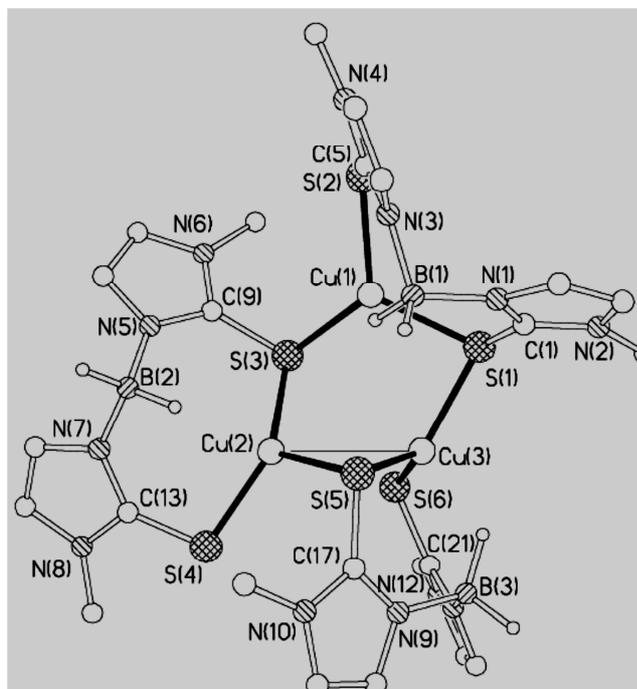
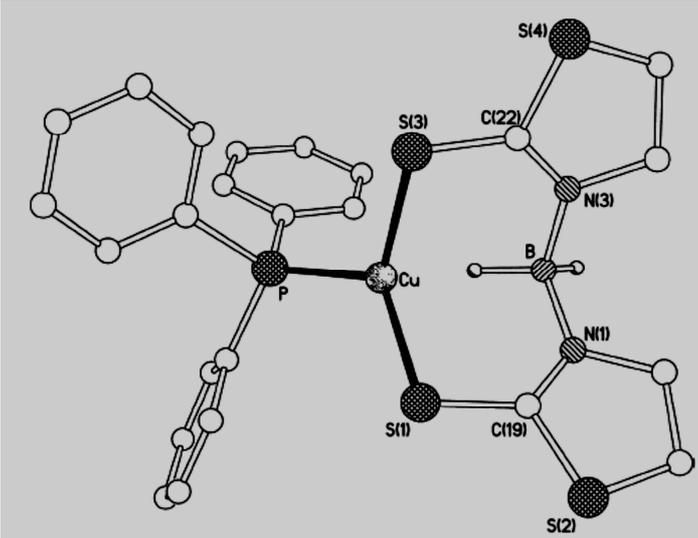
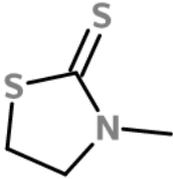
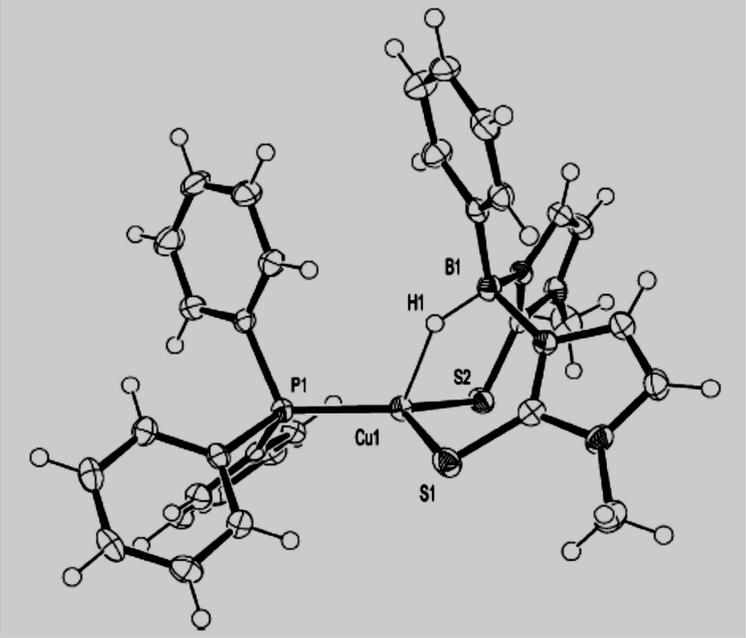
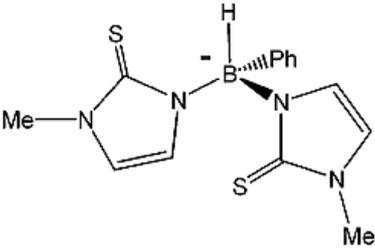


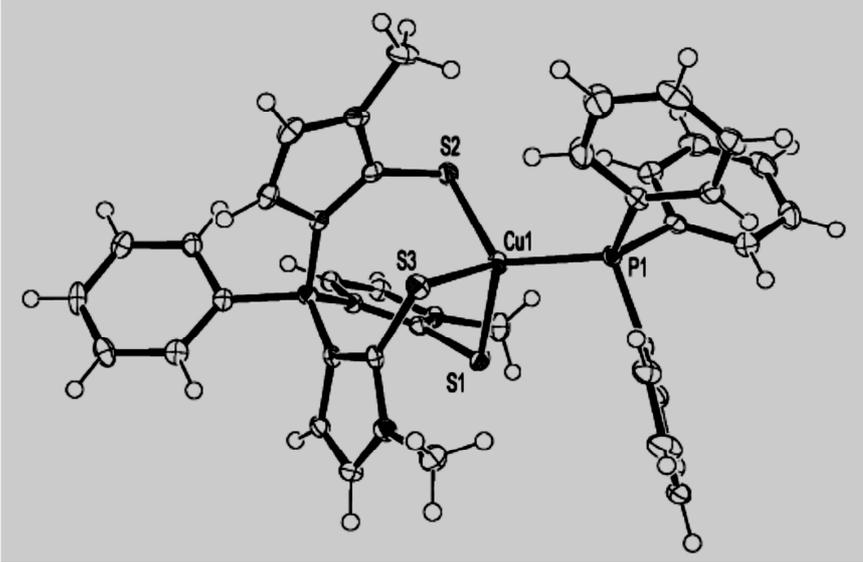
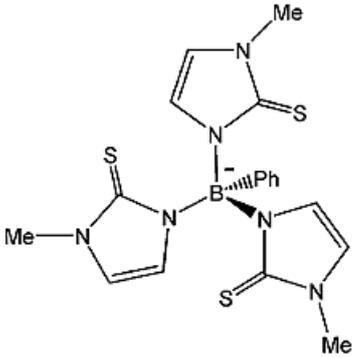
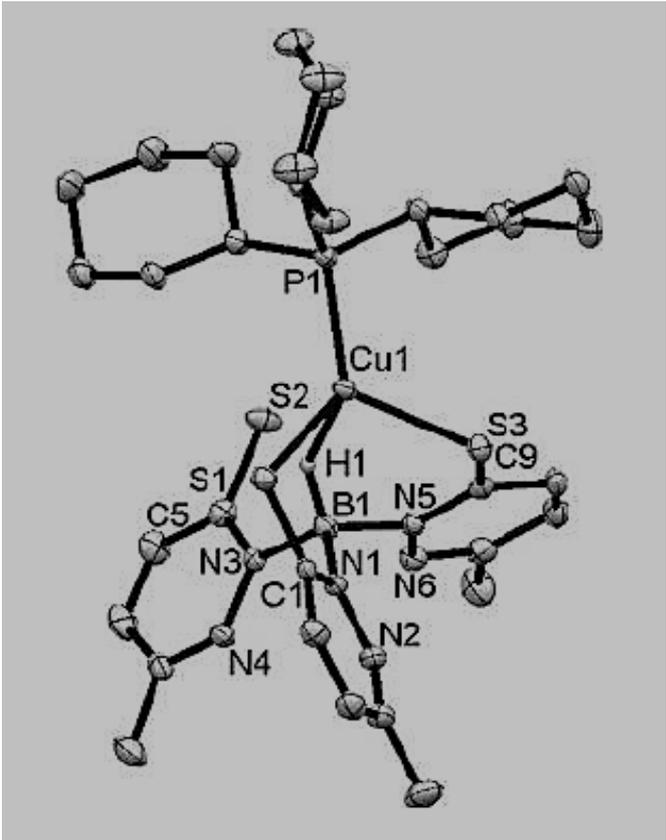
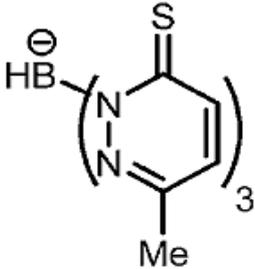
Figura 13. Representação ORTEP do complexo $[\text{Cu}(\text{Bm}^{\text{Me}})]_3 \cdot 0.77\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Adaptado de Beheshti [33].

É sabido que a oxidação dos complexos de cobre(I) pode ser evitada a partir da utilização de agentes complexantes que estabilizem o metal nos compostos de coordenação.⁸ Nesse sentido, uma série de complexos de cobre(I) com ligantes escorpionatos contendo enxofre e coligantes fosfina (e seus derivados) é conhecida. A **Tabela 4** traz alguns exemplos de complexos dessa natureza descritos nos textos científicos.

Tabela 4. Alguns complexos escorpionatos macios de cobre(I)

| Complexo | Referência |
|---|--|
| <p data-bbox="416 472 911 517">$\text{Cu}\{\kappa^3\text{-H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{tiaz})_2\}(\text{PPh}_3)$</p>  | <p data-bbox="1222 472 1414 517">Beheshti^[33]</p> <p data-bbox="1222 636 1422 680">Onde tiaz =</p>  |
| <p data-bbox="485 1200 839 1245">$[\text{Cu}(\text{PhBm}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)]$</p>  | <p data-bbox="1241 1200 1398 1245">Dodds^[34]</p> <p data-bbox="1166 1375 1469 1420">Onde (PhBm^{Me}) =</p>  |

Continuação da Tabela 4.

| | |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">[Cu(PhTn^{Me})(PPh₃)]</p>  | <p style="text-align: center;">Dodds^[34]</p> |
| | <p style="text-align: center;">Onde (PhTn^{Me}) =</p>  |
| <p style="text-align: center;">[Cu{Tn^{Me}}(PCy₃)]</p>  | <p style="text-align: center;">Nuss^[24]</p> |
| | <p style="text-align: center;">Onde (Tn^{Me}) =</p>  |

A exploração de complexos de cobre(I) derivados de ligantes contendo nitrogênio/enxofre pode ser justificada pelo potencial desses compostos de coordenação em atuarem como modelos no estudo de metaloproteínas. Além disso, os estudos com essas classe de ligantes relativamente mais macios do que os pioneiramente explorados por Trofimenko – poli(pirazolil)boratos – são, ainda, um vasto campo de investigação. As propriedades eletrônicas dos átomos de enxofre desses ligantes deve, além do mais, favorecer a estabilidade do metal em estado de oxidação mais baixo – cobre(I) –, permitindo o estudo de seus complexos sob uma perspectiva diferenciada da usualmente explorada, a saber, a partir dos ligantes derivados de nitrila ou coligantes derivados de fosfina.

2. OBJETIVOS

- Sintetizar, por diferentes metodologias, ligantes escorpionatos do tipo $K\{H_2BL_2\}$ – onde L é um ligante heterocíclico contendo nitrogênio e enxofre. A saber, as metodologias exploradas são:
 - I. Reação em solvente aprótico;
 - II. Reação em condições de fusão dos ligantes heterocíclicos.

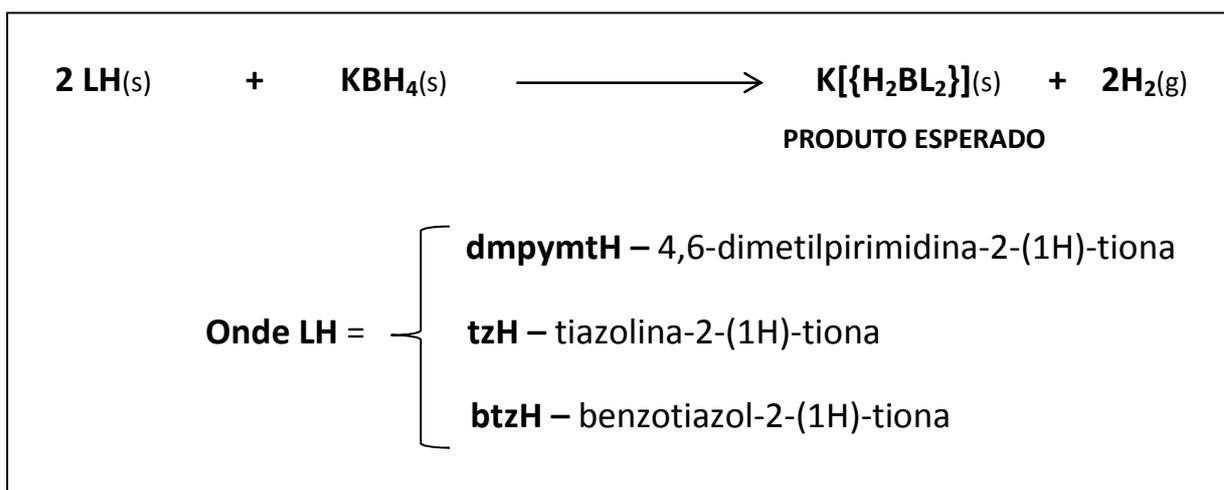
- Preparar complexos de cobre(I), a partir da reação entre os ligantes escorpionatos $K\{H_2BL_2\}$ com o precursor $[Cu(RCN)_4][BF_4]$ (onde R = Me ou Bz), por duas diferentes metodologias:
 - I. A partir da complexação do cobre(I) com os ligantes escorpionatos previamente preparados;
 - II. A partir da complexação do cobre(I) via preparação *in situ* dos ligantes escorpionatos.

- Caracterizar, ligantes e complexos, através de diversos métodos exequíveis, tais como:
 - Ponto de fusão;
 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
 - Ressonância magnética nuclear de ^{11}B ;
 - Voltametria Cíclica;

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. SÍNTESE DOS LIGANTES ESCORPIONATOS DERIVADOS DE COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS CONTENDO O GRUPO TIONA/TIOL (ESCORPIONATOS MACIOS)

A preparação dos ligantes escorpionatos se deu a partir da reação entre diferentes ligantes de partida[†], de fórmula geral LH, com borohidreto de potássio, conforme esquematizado no **Esquema 8**.



Esquema 8. Esquema geral de preparação dos ligantes escorpionatos macios derivados dos precursores do tipo mercapto, LH. Os ligantes tzH e btzH são comerciais. A preparação do ligante dmpymtH pode ser encontrada no trabalho de FALCOMER (2004)^[23].

A síntese acima ilustrada foi realizada a partir de duas diferentes metodologias:

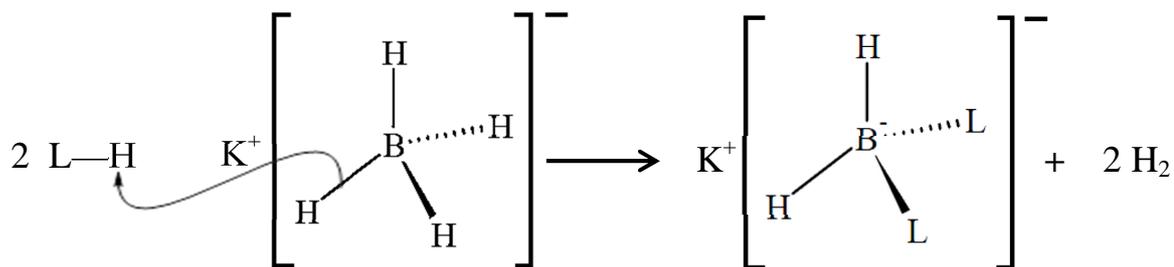
- A. Reação em solventes apróticos;
- B. Reação em condições de fusão.

3.1.1. METODOLOGIA A – REAÇÃO EM SOLVENTES APRÓTICOS

Para os três compostos heterocíclicos (dmpymtH, tzH e btzH), foram realizadas reações em solventes apróticos polares diversos, nos quais esses compostos apresentam solubilidade favorável. A natureza aprótica do solvente é importante para que não haja reação lateral entre este e o borohidreto

[†] As estruturas dos ligantes heterocíclicos encontram-se no Anexo IV deste trabalho.

(KBH_4). O mecanismo da reação ácido-base entre o ligante LH e o KBH_4 é sumarizado no **Esquema 9**.



Esquema 9. Mecanismo da reação ácido-base entre o ânion borohidreto e os ligantes ácidos LH.

3.1.1.1. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$

A reação entre o composto heterocíclico 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (dmpymtH) e o borohidreto de potássio, em refluxo de 4 h, em acetonitrila, leva à formação de uma suspensão esbranquiçada, que forneceu um produto sólido na forma de um pó cinza pálido, com solubilidade bastante baixa tanto em solventes polares quanto apolares. Essas características do material fizeram com que a sua caracterização via técnicas como RMN em solução (^1H e ^{13}C) e difração de raios X de monocristal fossem impossibilitadas.

A análise por espectroscopia de infravermelho do produto preparado revela modificação tanto no formato das bandas de 3190 a 2600 cm^{-1} (região de N–H, C–H e combinações) quanto na intensidade e largura de diversas absorções características do material de partida dmpymtH (região de *fingerprint*). Essa análise qualitativa do espectro leva a crer que houve a formação de uma nova ligação do tipo B–N, corroborado pela ausência de estiramentos de vibrações antissimétrica $\nu(\text{N–H}_{\text{ass}}) \approx 3189 \text{ cm}^{-1}$ e simétrica $\nu(\text{N–H}_{\text{sim}}) \approx 3137 \text{ cm}^{-1}$ no espectro, além da evolução observável de gás hidrogênio durante a reação (houve borbulhamento do conteúdo do balão ao se adicionar o borohidreto de potássio). O aparecimento de novas absorções nas regiões de 2421, 2344, 2263 e 1142 cm^{-1} faz referência às bandas de B–H deslocadas em relação ao borohidreto livre (2388, 2293, 2225 e 1127 cm^{-1} no KBH_4). Esses resultados podem ser observados na **Figura 14** e estão resumidos na **Tabela 5**.

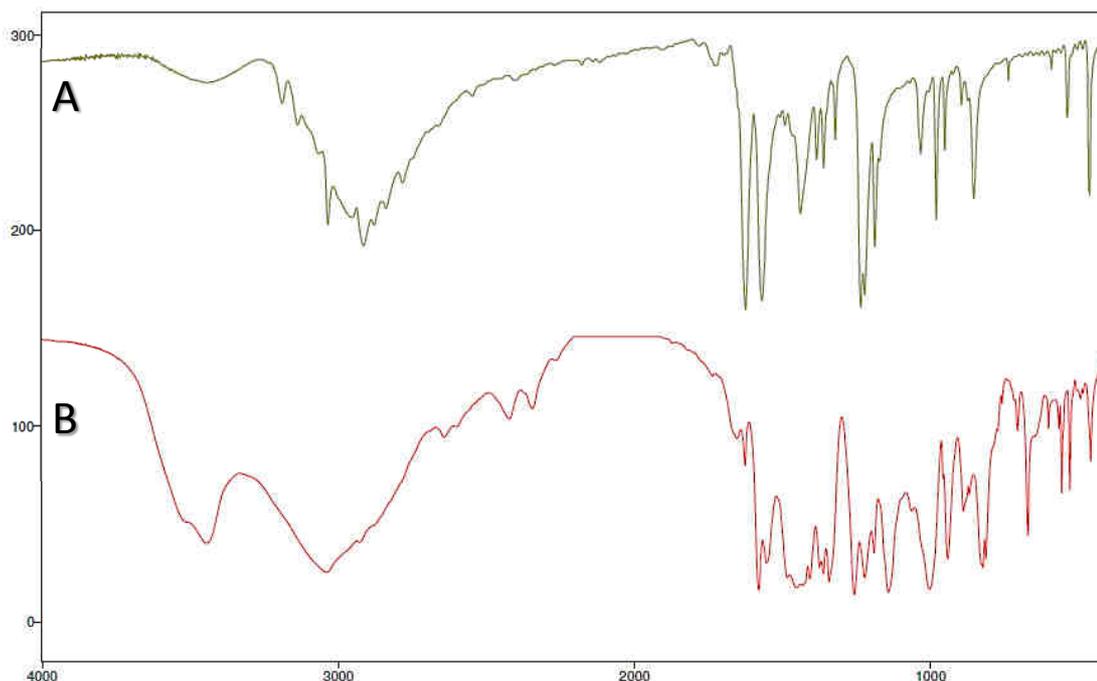


Figura 14. Espectros de IV: (A) do ligante heterocíclico dmpymtH e (B) do ligante $K\{[H_2B(dmpymt)_2]\}$. Ambos em matriz KBr.

Tabela 5. Resultados de Infravermelho para o ligante escorpionato $K\{[H_2B(dmpymt)_2]\}$, comparados aos materiais de partida.

| Frequências de absorção no Infravermelho | | | |
|---|---|--------------------|-------------------------|
| dmpymtH livre | $K\{[H_2B(dmpymt)_2]\}$ | KBH_4 livre | $K\{[H_2B(dmpymt)_2]\}$ |
| 3190 a 2600 cm^{-1} (F) (N–H, C–H e combinações) | Região mais simplificada, com ausência dos acoplamentos. | 2225 cm^{-1} (M) | Ausente |
| Bandas de tioamida[‡] | Novas bandas na região de tioamida: 1581 cm^{-1} (forte) 1555 cm^{-1} (forte) | 2293 cm^{-1} (F) | Novas bandas: |
| | | 2388 cm^{-1} (f) | 2345 cm^{-1} (f) |
| | | 1127 cm^{-1} (F) | 2423 cm^{-1} (f) |
| | | | 1143 cm^{-1} (F) |
| IV) 736 cm^{-1} (f) | | | |

[‡] São as bandas relativas aos estiramentos $-N=C=S$ e suas combinações, de utilidade em análise qualitativa. As frequências de aparecimento dessas bandas (em cm^{-1}) são: I) 1570–1395; II) 1420–1260; III) 1140–940; IV) 750–730. A referência [45] traz um estudo dessas bandas e suas combinações.

A análise por RMN de ^{11}B do produto preparado revela, ainda, uma nova ressonância de boro, em relação ao KBH_4 de partida (vide espectro no Anexo III), em 2,03 ppm (DMSO-d_6), como pode ser observado no espectro da **Figura 15**.

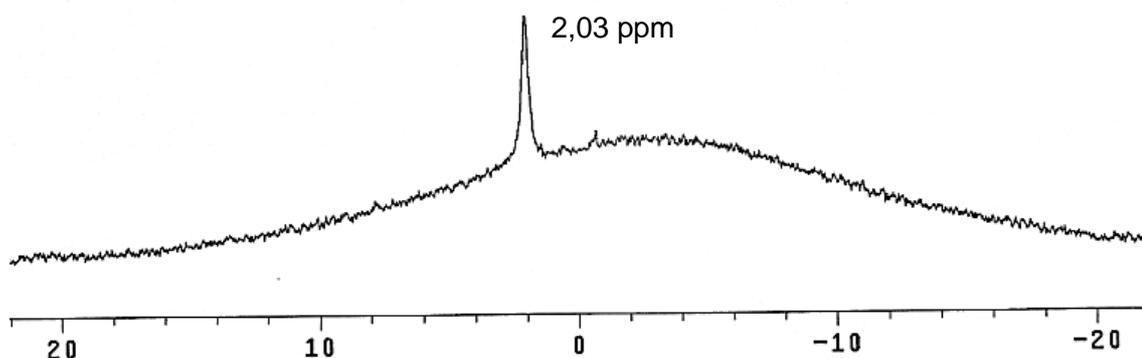


Figura 15. RMN de ^{11}B (DMSO-d_6) do sólido obtido na tentativa de preparação do $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$.

A ressonância magnética do núcleo de ^{11}B foi escolhida porque, embora esse núcleo seja menos sensível que o ^1H , a formação dos compostos de interesse pode ser confirmada pelo aparecimento de uma única ressonância do núcleo de ^{11}B (tal como a presença residual do material de partida KBH_4 pode ser confirmada). Além disso, a abstração do átomo de hidrogênio ácido (ligado ao átomo de nitrogênio do composto heterocíclico LH), para consequente formação da ligação B–N (vide **Esquema 9**), nem sempre é justificada pelo espectro de ^1H , já que, para alguns desses compostos, a ressonância desse hidrogênio não é observada mesmo na espécie neutra (LH), devido a rápida troca do próton no tautomerismo tiona/tiol ou entre os nitrogênios endocíclicos da molécula (caso da dmpymtH) em solução. Nesse sentido, a abstração do átomo de hidrogênio é suficientemente caracterizada pela espectroscopia na região do infravermelho.

Outra justificativa é que, sendo o ^{11}B um núcleo quadrupolar, sua favorável interação com os gradientes de campo externo da amostra – e os consequentes tempos de relaxação transversal (T_2) curtos – resulta em picos de RMN geralmente largos (à exceção de núcleos em ambiente de alta

simetria), porém não sobrepostos (a janela espectral é bem ampla, de -90 a 120 ppm). Isso descarta a necessidade de ajuste da homogeneidade do campo magnético local (*shimming*) das amostras e a utilização de solventes deuterados. Por outro lado, essa distribuição não esférica do núcleo de ^{11}B (spin nuclear = 3/2), promove dificuldades de integração dos largos picos nos espectros de ^1H , que, para alguns núcleos, apresentam intensidade de ressonância que se confundem com a linha de ruído do espectro, dada a interação dipolar ^1H - ^{11}B . A baixa intensidade dos picos deve-se, ainda, à ocorrência dos acoplamentos entre os núcleos ^1H - ^{11}B da amostra, que promovem desdobramentos nas ressonâncias de ^1H . Assim, as dificuldades de obtenção de bons espectros de ^1H e ^{13}C relacionadas às baixas solubilidades dos ligantes escorpionatos e são superadas pela sua caracterização por ressonância do núcleo de ^{11}B .

3.1.1.2. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$

A reação entre ligante **tzH** (tiazolina-2-(1H)-tiona) e o borohidreto de potássio, em refluxo de 4 h, em tetrahidrofurano (THF), levou à formação de uma suspensão esbranquiçada, e forneceu um sólido na forma de um pó cinza pálido, insolúvel, em todos os solventes testados (polares e apolares), e de baixo rendimento. A reação de 20 h no mesmo solvente conduziu a resultado similar. As análises de infravermelho foram motivadoras, já que as bandas de absorção do material de partida (tzH) são bastante características e sofreram considerável modificação nos ligante escorpionatos $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$, como pode ser observado na **Figura 16** (espectros A e B). As principais bandas de absorção no infravermelho do ligante preparado estão resumidas na **Tabela 6**.

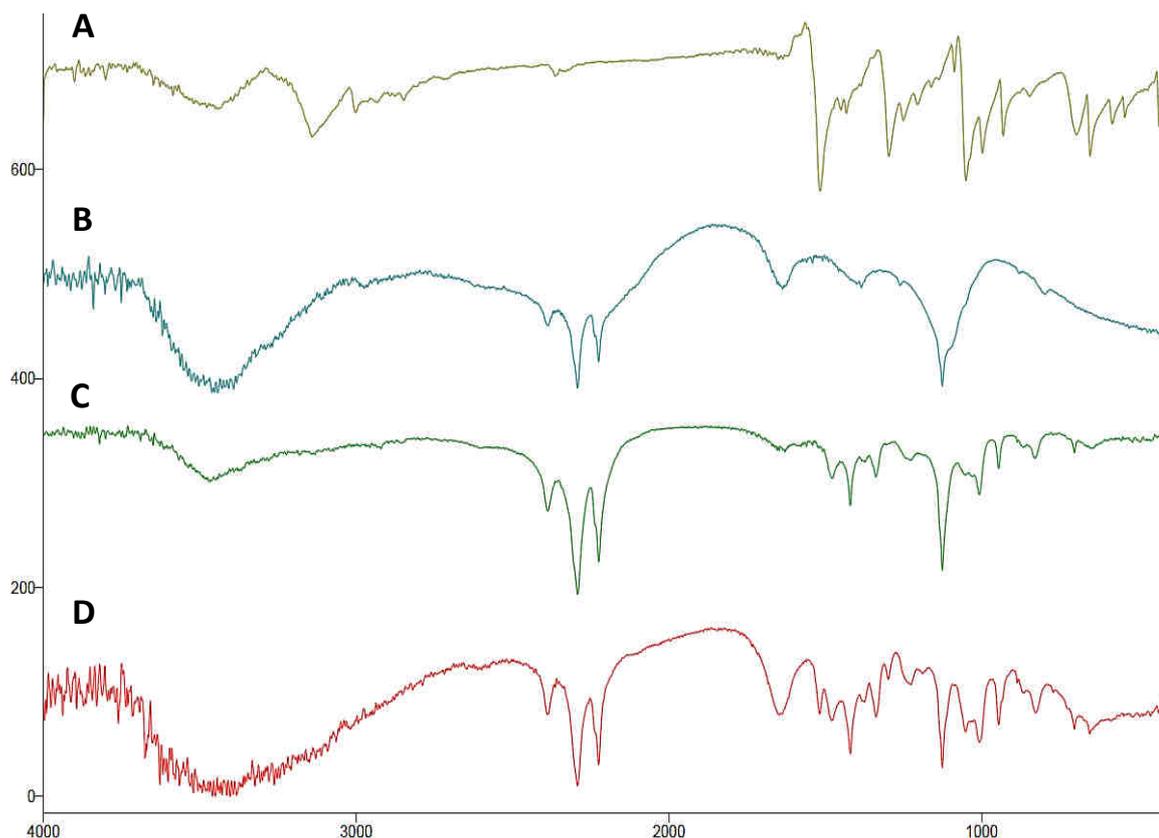


Figura 16. Espectros de infravermelho: **A)** do ligante heterocíclico tiazolina-2-(1H)-tiona; **B)** do reagente de partida KBH_4 ; Das tentativas de preparação do ligante escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ em refluxo em THF, a 65°C **C)** por 4 h; **D)** por 20 h. As atribuições das principais bandas encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 6. Resultados de Infravermelho para o ligante escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$, comparados aos materiais de partida.

| Frequências de absorção no Infravermelho | | | | |
|--|---|--|---------------------------|---|
| | tzH livre | $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ | KBH_4 livre | $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ |
| | 3003 e 3141 cm^{-1} (M) (N-H_{sim}) e (N-H_{ass}) | Ausente | 2225 cm^{-1} (M) | Não houve modificação |
| Bandas de tioamida | I) 1517 cm^{-1} (F) | Novas bandas na região de tioamida: | 2293 cm^{-1} (F) | Não houve modificação |
| | II) 1297 cm^{-1} (F) | | 2388 cm^{-1} (f) | Não houve modificação |
| | III) 1050 cm^{-1} (F) | 1478 cm^{-1} (f) 1420 cm^{-1} (M) | 1127 cm^{-1} (F) | Não houve modificação |
| | IV) $998, 932$ e 654 cm^{-1} (M) | 1338 cm^{-1} (f) 1008 cm^{-1} (M) | | |

A ausência dos estiramentos relativos à ligação N–H é um dos indícios da eliminação do próton da tioamida – o que também foi observado qualitativamente pela evolução de gás da reação. Além disso, a nova banda em 1478 cm^{-1} tem sido atribuída ao estiramento B–N, de acordo com Joshi e colaboradores.³⁵ Apesar da não diferenciação nas bandas de absorção relativas aos estiramentos B–H, reações-controladas de complexação entre o borohidreto de potássio livre e materiais de partida de cobre(I) levaram a resultados bastante distintos dos obtidos para as reações de complexação entre o escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ e materiais de partida de cobre(I), sugerindo que, mesmo com os estiramentos B–H inalterados na análise de infravermelho, o ligante preparado é, de fato, diferente do borohidreto de potássio livre (**vide tópico 3.2.1.2**).

Outro aspecto a se considerar nas reações com o ligante (tiazolina-2-(1H)-tiona) é que a utilização de solventes com maior temperatura de ebulição (misturas com xilol) e realização de refluxos de 24h conduziram a resultados antes não observados: ao mesmo tempo que as absorções características dos hidretos desapareceram, há o aparecimento de uma forte absorção entre 2066 e 2076 cm^{-1} , indicando que, nessas condições de reação, o ligante heterocíclico tiazolina-2-(1H)-tiona sofre decomposição, originando alguma espécie derivada de tiocianato, dado que tal absorção no espectro está na faixa prevista para os estiramentos $[\text{S}=\text{C}=\text{N}]$, na forma de uma banda intensa. A clivagem do composto heterocíclico e a consequente formação do derivado tiocianato podem ser evitadas se a temperatura reacional for mantida próxima ao ponto de fusão do ligante, no caso $105 - 107\text{ }^\circ\text{C}$. Logo, tempos maiores e condições mais drásticas utilizadas na tentativa de que o KBH_4 seja totalmente consumido levam à decomposição do ligante. A natureza do derivado não pôde ser determinada, entretanto, exclui-se a possibilidade de se tratar do sal de potássio (KSCN), pois esse se mostrou altamente insolúvel em solventes polares, enquanto a solubilidade do tiocianato de potássio é relativamente considerável (208 g L^{-1} em água), o que leva a crer na formação de algum material polimérico. Essa tendência é reforçada pelo alargamento das bandas do produto de decomposição em relação ao ligante tiazolina-2-(1H)-tiona livre.

A **Figura 17** traz os espectros de infravermelho dessas reações de decomposição.

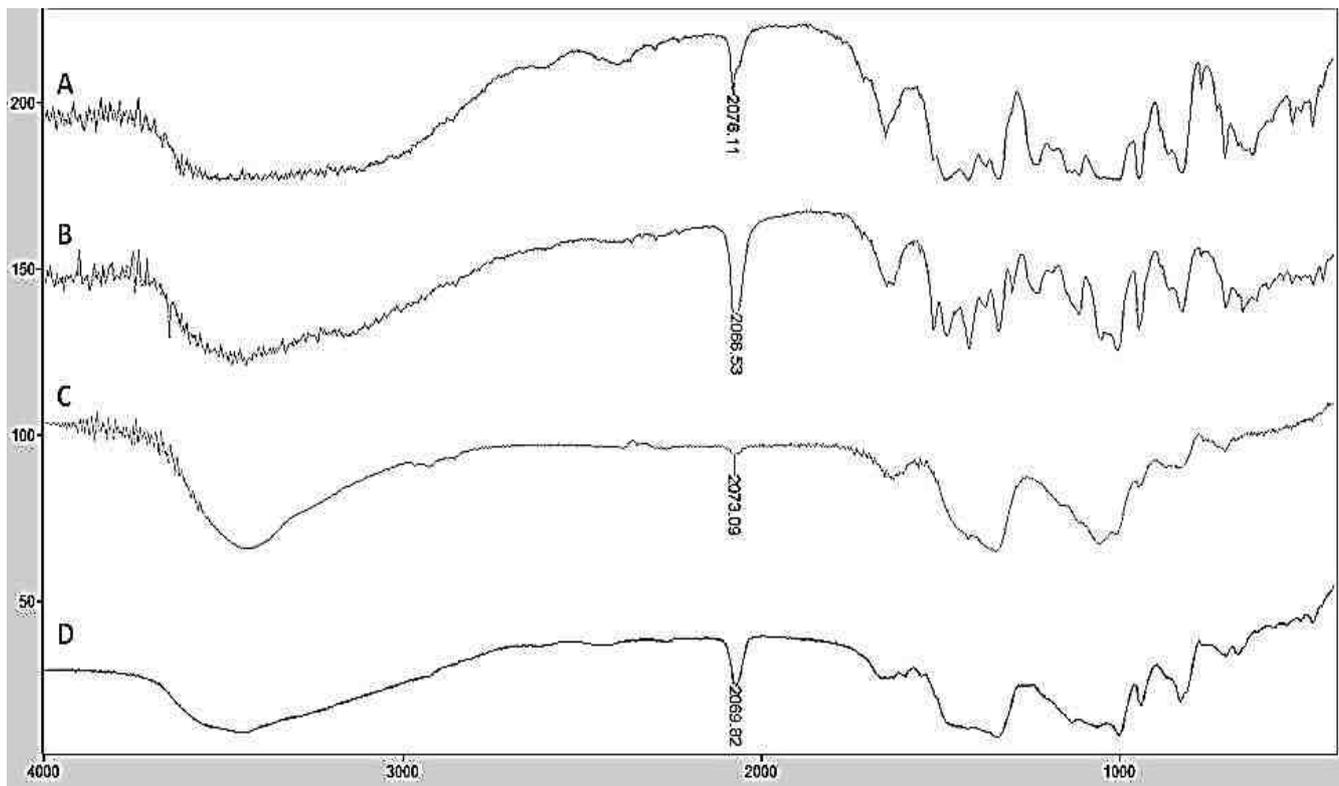


Figura 17. Decomposição do ligante tzH em condições mais extremas de reação. **A)** 24 h de refluxo a 100 °C em xilol + CH₃CN. **B)** Repetição da reação A. **C)** 24 h de refluxo a 200° C em BzCN. **D)** 24 h de refluxo a 200° C em BzCN, com proporção tzH:KBH₄ (3:1). Note que mesmo para temperaturas inferiores ao ponto de fusão do ligante, longos períodos de refluxo levam à decomposição do mesmo (caso **A**).

3.1.1.3. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO K[{H₂B(btz)₂}]

A reação de preparação do ligante K[{H₂B(btz)₂}] se deu pela reação entre o benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH) e o borohidreto de potássio, em refluxo de 4 h, em acetonitrila, e levou à formação de um sólido branco, que precipitou ainda no meio reacional. A análise, por *espectroscopia de infravermelho*, do material preparado revela que não houve modificação substancial nas bandas de absorção deste em relação ao btzH livre. Não foram observados estiramentos relativos a B–H.

Por outro lado, a análise de RMN ¹¹B em D₂O apresenta dois picos de boro: um pico minoritário em ≈ 3,6 ppm (região observada para os ligantes escorpionatos) e um pico mais intenso em ≈ –33 ppm, revelando que a maior

parte do KBH₄ não reagiu, estando na forma de material de partida.

3.1.2. METODOLOGIA B – REAÇÃO EM CONDIÇÕES DE FUSÃO

As reações por metodologia em condição de fusão foram aplicadas aos ligantes tzH e btzH, mantendo a temperatura reacional minimamente acima dos pontos de fusão desses ligantes heterocíclicos e, portanto, evitando a formação de seus produtos de decomposição. Para a dmpymtH não se utilizou essa metodologia, dado seu potencial de decomposição nessas condições.

3.1.2.1. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $K\{H_2B(tz)_2\}$

Na reação fundida com o ligante de partida tzH, pôde-se verificar intensa liberação de gás (H_2), tornando o sistema coloidal do tipo espuma sólida (ar + ligante sólido) quando resfriado. A extração do sólido pálido e não cristalino em acetonitrila quente revela que suas propriedades de solubilidade diferem do ligante heterocíclico de partida. A solubilidade desse composto é, a propósito, muito baixa em todos os solventes testados (**vide tópico 5.1**), assim como observado na metodologia de síntese anterior.

Tanto na reação em solvente quanto na reação em condições de fusão, as absorções na região do infravermelho revelaram bandas de absorção do estiramento B–H inalteradas em todas as frequências do espectro, além das bandas relativas a 2-tiazolina-2-(1H)-tione alteradas, como, por exemplo, o desaparecimento da banda em 3141 cm^{-1} , relativa ao estiramento N–H do ligante livre. Em outras palavras, os espectros de infravermelho do suposto ligante $K\{H_2B(tz)_2\}$ por ambas as metodologias demonstram ser representativos do mesmo produto, o que pode ser verificado na **Figura 18**.

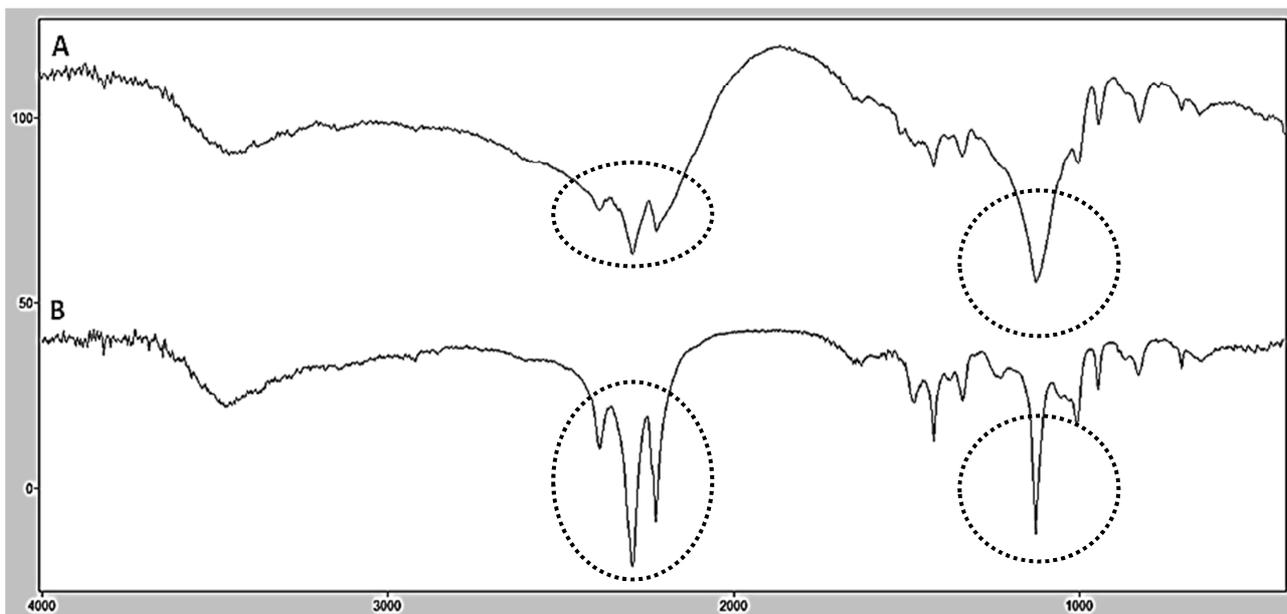


Figura 18. Espectros de infravermelho para o ligante $K[{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2}]$ obtido por diferentes metodologias: **A)** Reação fundida, a 110 °C (sem solvente); **B)** Refluxo de 4 h em THF, a 65 °C. A **Figura 16(A)** traz o espectro do ligante tzH livre. Destaque para as bandas B–H não deslocadas em relação ao KBH_4 , em 2388, 2293, 2255 e 1127 cm^{-1} .

3.1.2.2. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $K[{\text{H}_2\text{B}(\text{btz})_2}]$

Na reação entre o ligante btzH e o KBH_4 em condições de fusão, a evolução gasosa também foi intensamente observada (ponto de fusão = 177 – 181 °C). O produto obtido, um sólido cinza pálido, na forma de pó, possui baixa solubilidade em clorofórmio quente – solvente no qual foi extraído –, contrariamente ao seu ligante de partida, o que é forte indicativo da ocorrência da reação esperada.

O espectro de infravermelho revela que o sólido não cristalino apresenta elevado grau de hidratação, frente ao composto heterocíclico de partida (btzH). As absorções características na região de acoplamentos N–H e C–H não variam significativamente em relação ao btzH em termos de frequência: apenas duas novas absorções são observadas (2926 cm^{-1} (M) e 2849 cm^{-1} (f)). Abaixo de 1700 cm^{-1} , as absorções também não sofrem tanta variação de frequência, mas se tornam claramente mais largas e a formação de “ombros” é observada, deixando a região de *fingerprint* mais simples.

O espectro de RMN de ^{11}B , em MeCN, do material mostra um pico intenso em 1,52 ppm, que se deve à nova espécie de boro obtida,

provavelmente o $K[\{H_2B(btz)_2\}]$. Observa-se, ainda, um pico largo de baixa intensidade próximo a 20 ppm, indicando que pequena parte do produto ou do borohidreto de partida sofre decomposição para ácido bórico.

Para o ligante heterocíclico de partida benzotiazol-2-(1H)-tiona, a metodologia de reação fundida conduziu a melhores resultados, fato já observado por outros grupos que utilizaram esse ligante em síntese análoga.³² Os resultados comparativos são ilustrados pelas análises de infravermelho da **Figura 19**.

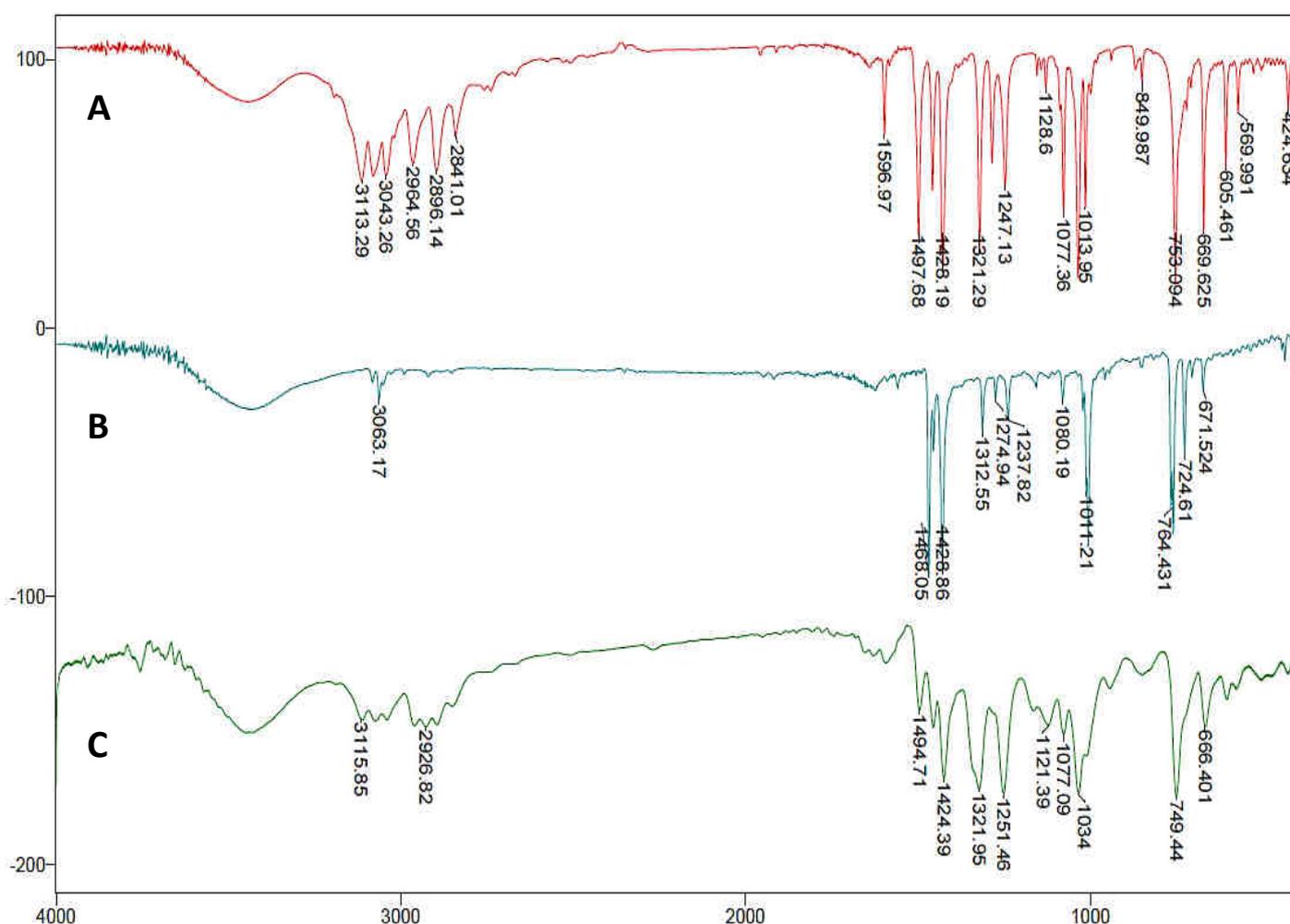


Figura 19. Espectros de infravermelho **A**) do ligante heterocíclico benzotiazol-2-(1H)-tiona; da tentativa de obtenção do ligante $K[\{H_2B(btz)_2\}]$ obtido por diferentes metodologias: **B**) Refluxo de 4 h em MeCN, a 81 °C. **C**) Reação fundida, a 190 °C (sem solvente). Na metodologia **B** foi observada, também por RMN de ^{11}B , a presença do reagente de partida não consumido (através do pico do KBH_4).

O provável ligante escorpionato $K\{[H_2B(btz)_2]\}$, preparado via condições de fusão, teve sua estrutura indiretamente elucidada. Posterior reação de complexação desse ligante com um material de partida de Rênio(I) revelou que, na verdade, esse ligante é do tipo trissubstituído, de fórmula, portanto, $K\{[HB(btz)_3]\}$, o que vai de encontro com as observações de Ojo e colaboradores³² para ligantes escorpionatos obtidos em reações nas mesmas condições. A **Figura 20** traz a estrutura molecular do complexo obtido.

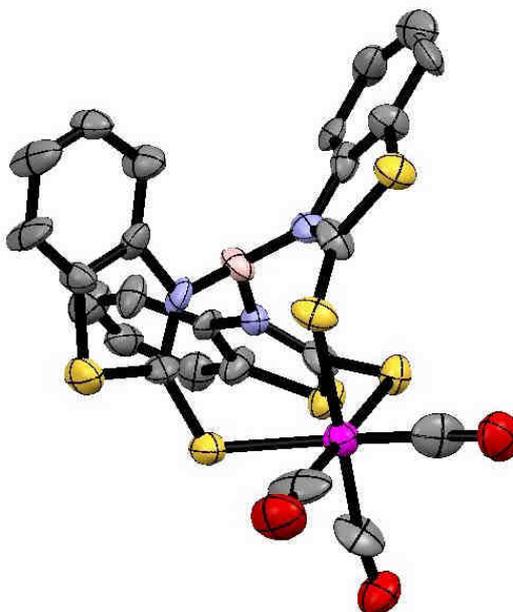


Figura 20. Estrutura molecular não refinada do complexo $[Re(HB(btz)_3)(CO)_3]$. O erro é de 4%.

3.2. SÍNTESE DE COMPLEXOS DE COBRE(I) A PARTIR DE LIGANTES ESCORPIONATOS MACIOS

A síntese dos complexos de cobre(I) com os ligantes escorpionatos macios se deu a partir de duas diferentes metodologias:

- I. **Reação de substituição do ligante nitrila pelo ligante escorpionato** – Os precursores de cobre(I) utilizados nesse estudo possuem fórmula genérica $[Cu(RCN)_4][BF_4]$, onde R = Bz ou Me.
- II. **Complexação in situ** – a partir da preparação do ligante escorpionato *in situ* e adição do precursor de cobre(I) $[Cu(RCN)_4][BF_4]$, onde R = Bz ou Me;

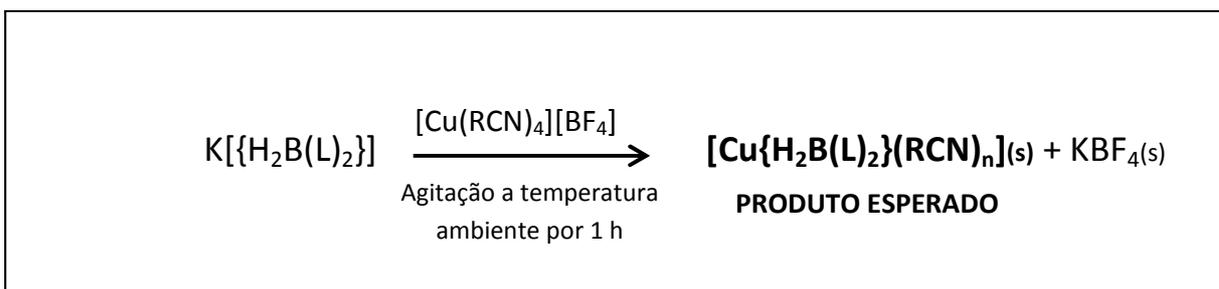
3.2.1. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{RCN})_n]$

A tentativa de obtenção do complexo $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{RCN})_n]$ se deu pela reação direta do ligante $\text{K}\{\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}\}$ com os precursores de cobre $[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$ (onde $\text{R} = \text{Me}$ ou Bz) nos solventes acetonitrila ou fenilacetoneitrila (cianeto de benzila), à temperatura ambiente e pela reação do ligante preparado *in situ* com os mesmos materiais de cobre(I).

A utilização das nitrilas como solventes e nos materiais de partida de cobre(I) advém do fato destas estabilizarem o cobre em estado de oxidação mais baixo (Cu^{I}), o que tem sido observado na preparação do material de partida $[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$, que se dá em meio aquoso, mas não provoca desproporcionamento do $\text{Cu}(\text{I})$ a $\text{Cu}(0)$ e $\text{Cu}(\text{II})$ – o que ocorre na ausência das nitrilas. Além disso, a relativa labilidade desses ligantes possibilita a sua substituição por outros ligantes de interesse nas reações, sendo esse material de partida uma fonte útil de $\text{Cu}(\text{I})$.

3.2.1.1. METODOLOGIA I (COMPLEXAÇÃO COM OS LIGANTES ESCORPIONATOS PREVIAMENTE PREPARADOS)

A metodologia de complexação a partir dos ligantes previamente preparados é ilustrada no **Esquema 10**.



Esquema 10. Esquema reacional de obtenção do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2\}(\text{RCN})_n]$ via metodologia de complexação com os ligantes previamente preparados. Neste caso, $\text{R} = \text{Me}$ ou Bz e $\text{L} = \text{dmpymt}^-$, tz^- ou btz^- .

Ao se adicionar o material de partida incolor de cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ – à pálida suspensão em fenilacetoneitrila do ligante escorpionato $\text{K}\{\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}\}$ previamente preparado, o sistema adquire

instantaneamente uma coloração alaranjada viva, que progressivamente se torna amarela e sofre precipitação.

O sólido precipitado na forma de pó (amarelo intenso) foi analisado por *espectroscopia de infravermelho* e as bandas de absorção observadas apresentaram intensa modificação em relação ao ligante de partida $K[H_2B(dmpymt)_2]$. Além disso, o aparecimento das absorções em 1033 cm^{-1} e 1083 cm^{-1} relativas ao estiramento antissimétrico do íon BF_4^- ($B-F_{\text{ass}}$) revela a presença do ânion no material analisado, como pode ser observado na **Figura 21**.

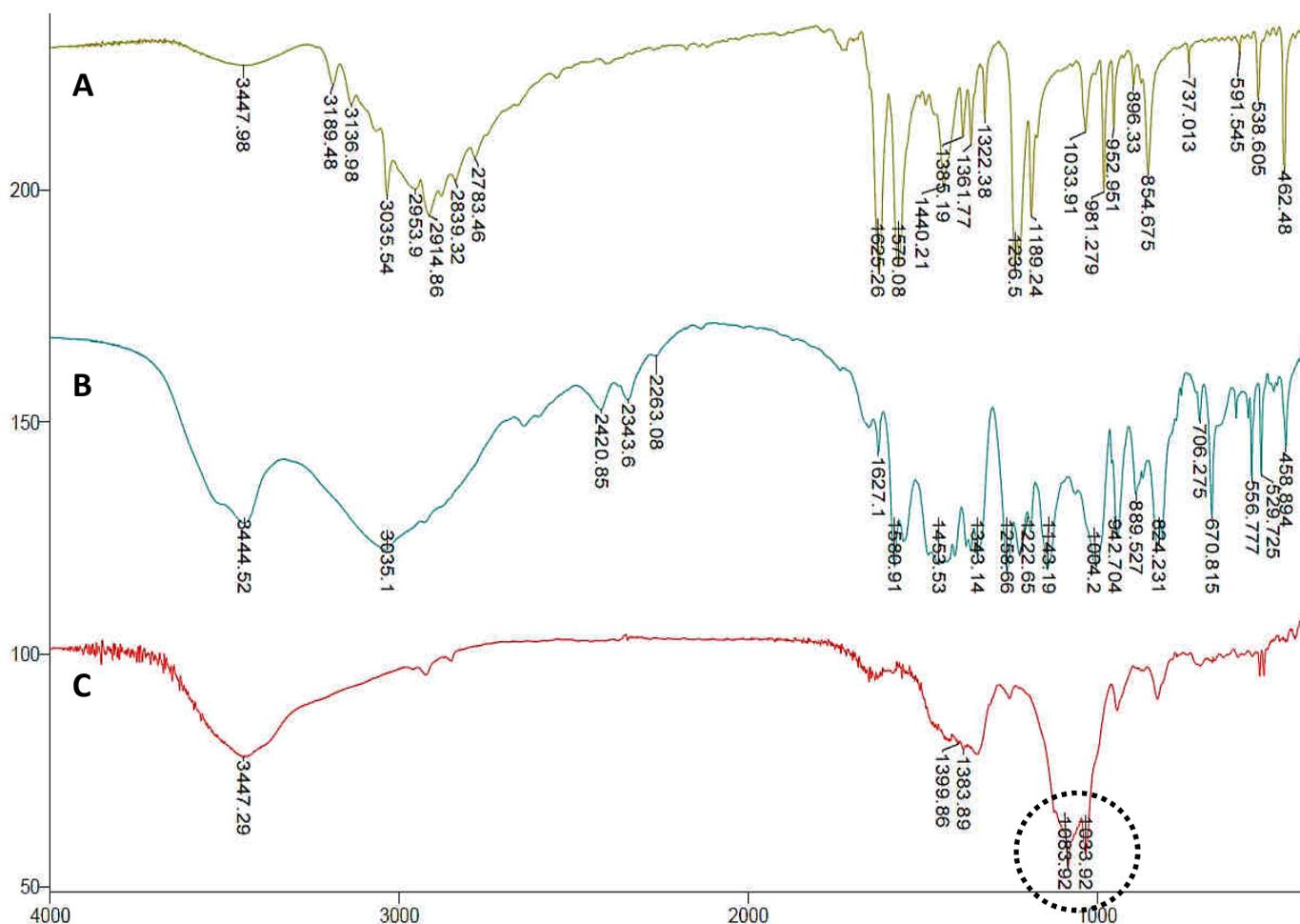
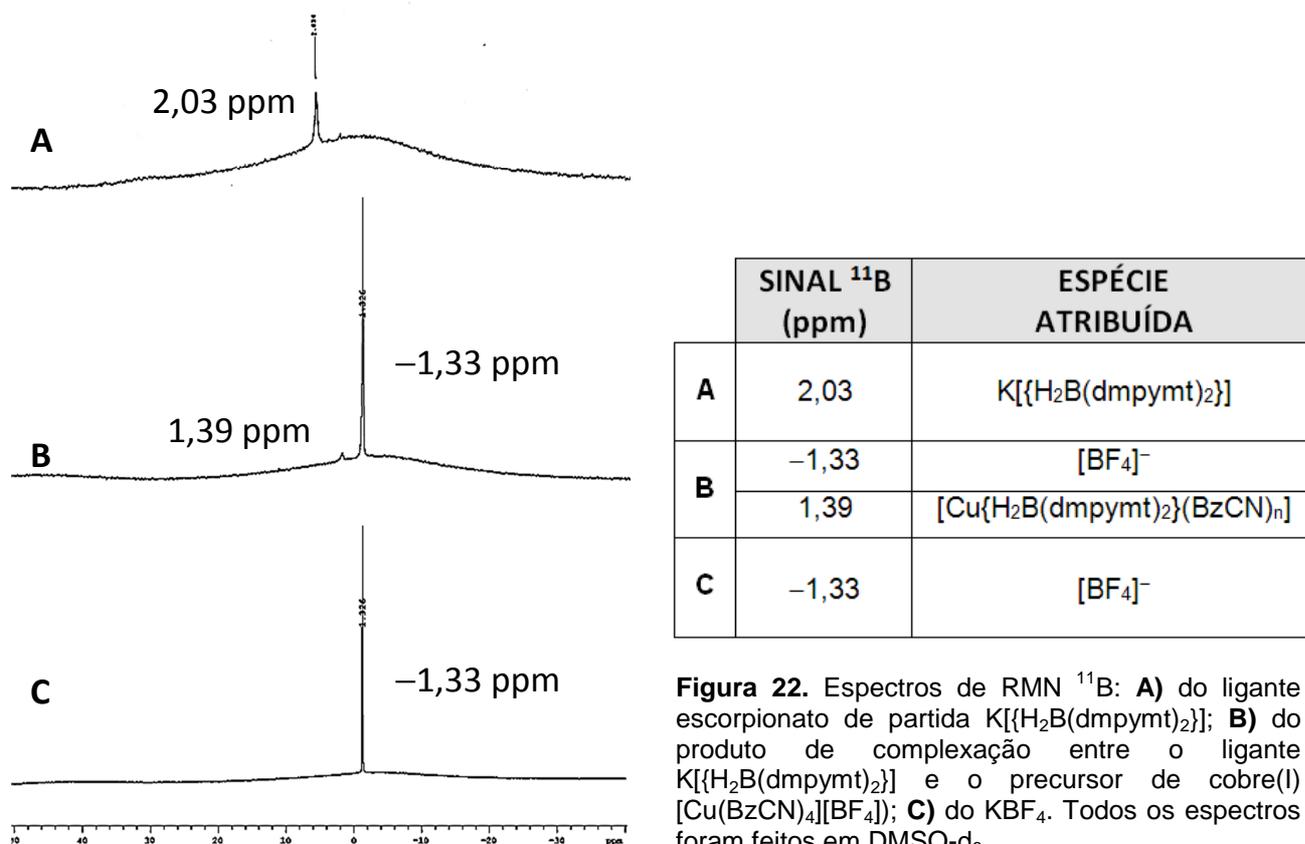


Figura 21. Espectros de infravermelho: **A)** da *dmpymtH* livre; **B)** do ligante escorpionato de partida $K[H_2B(dmpymt)_2]$. **C)** do produto de complexação entre o ligante $K[H_2B(dmpymt)_2]$ e o precursor de cobre(I) $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$ (note a área destacada, relativa ao estiramento ($B-F_{\text{ass}}$) da espécie $[BF_4]^-$).

A ausência de estiramentos relativos à espécie B–H no espectro **C** (**Figura 20**) foi confirmada pelas análises de RMN de ^{11}B , que mostraram a presença de duas diferentes ressonâncias de boro no produto preparado: a primeira de intensidade residual, em 1,39 ppm e a segunda, de maior intensidade, em $-1,32$ ppm (**Figura 21-B**). O pico em $-1,32$ ppm refere-se ao ânion tetraédrico $[\text{BF}_4]^-$, já observado nas análises de infravermelho ($\text{B}-\text{F}_{\text{ass}} = 1033 \text{ cm}^{-1}$ e 1083 cm^{-1}) e cujo espectro de controle do KBF_4 está exposto na **Figura 21-C**. Em relação ao pico de boro do ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$ obtido previamente, cujo deslocamento químico, para o mesmo solvente, está em 2,03 ppm (**Figura 21-A**), pode-se inferir que o novo pico (de integração é desprezível) que aparece em 1,39 ppm (**Figura 21-B**) pode ser da espécie $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$ esperada, mas é apenas um subproduto minoritário da reação, diferentemente do esperado. As ressonâncias de RMN ^{11}B e suas atribuições podem ser observadas na **Figura 22**.

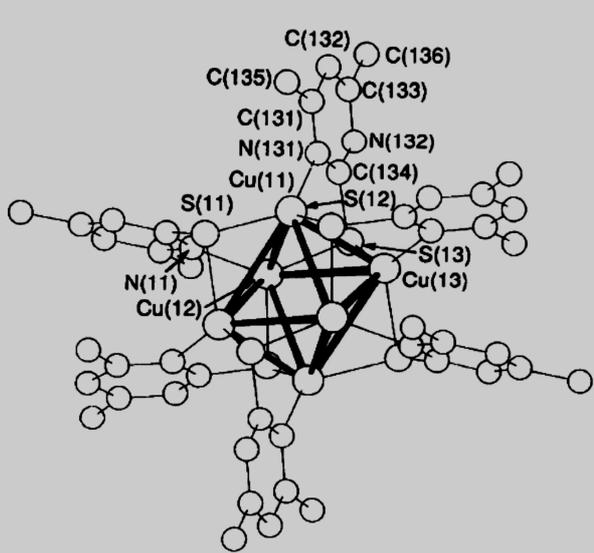


Os cristais bem formados oriundos da recristalização do pó amarelo intenso (em mistura fenilacetona/nitrila/tolueno (1:1)) foram submetidos à análise

de difração de raios X. O resultado dessa análise apontou a formação do complexo $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, cuja preparação já havia sido publicada por Castro e colaboradores³⁶ via síntese eletroquímica. Uma segunda reação de complexação de mesma metodologia – na qual apenas o material de partida de cobre(I) é diferente – no caso, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ – dá origem à cristais alaranjados bem formados e a sua análise por difração de raios X mostra que o que se obtém, nessa outra reação, é o mesmo cluster octaédrico de cobre(I). A única diferença observada entre as duas espécies de núcleo $(\text{Cu}^I)_6$ obtidas é o solvente de cristalização de cada um dos clusters, que para a primeira complexação é o BzCN e para a segunda o MeCN.

A **Tabela 7** resume os resultados de complexação para o ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$ até aqui discutidos. A síntese do grupo de Castro¹⁰ vem como referência de reação e na representação esquemática do complexo obtido.

Tabela 7. Resumo das reações de complexação via metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado discutidas no texto que levaram à formação do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$. A síntese de Castro (1992) vem como referência.

| Reação | Complexo Obtido |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">Reação Eletroquímica*</p> <p>Cátodo: $\text{dmpymtH} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{dmpymt}^-$</p> <p>Ânodo: $\text{Cu}^+ + \text{dmpymt}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{dmpymt})](\text{s})$</p> <p style="text-align: right;">*CASTRO (1992)</p> |  |
| <p style="text-align: center;">$\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}] \cdot (\text{BzCN}) + [\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$</p> <p style="text-align: right;">Presente Trabalho</p> | |
| <p style="text-align: center;">$\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}] \cdot (\text{MeCN}) + [\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$</p> <p style="text-align: right;">Presente Trabalho</p> | |

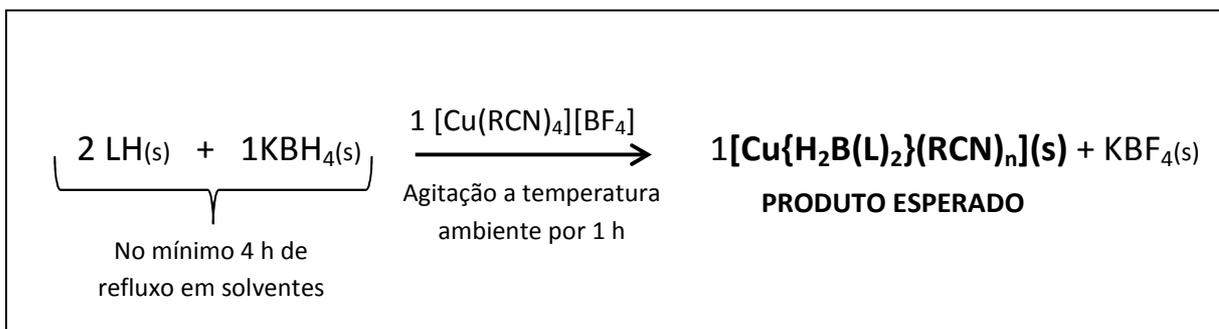
Extraído de CASTRO.^[10]

A ausência do ânion tetraédrico $[\text{BF}_4]^-$ nas estruturas dos clusters sintetizados fomenta a conclusão de que os picos de boro observados para a primeira reação (vide **Esquema 10**) referem-se à espécie KBF_4 , coprecipitada como agente contaminante, dada sua baixa solubilidade em diversos solventes. Para a água, por exemplo, que possui elevado momento dipolar e constante dielétrica, a solubilidade desse sal (g/100g) é de 0,3 (3 °C); 0,448 (20 °C); 0,55 (25 °C); 1,4 (40°C); 6,27 (100°C).^{36,37}

As tentativas de obtenção do complexo $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{RCN})_n]$ (R = Me e Bz) por metodologia de complexação com os ligantes previamente preparados em diferentes solventes e com diferentes materiais de partida de cobre(I) forneceram, de forma incidental, a preparação do mesmo cluster de cobre(I) – $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$. As análises de RMN de ^{11}B e infravermelho mostraram que o sal KBF_4 encontra-se coprecipitado com esses compostos nas reações de complexação, como um subproduto reacional, mas nenhuma análise aponta para a dinâmica das espécies contendo boro que estavam presentes no ligante escorpionato de partida, sugerindo que, no processo reacional, essas espécies devem estar como novos produtos solúveis nas águas-mães de origem dos clusters. Neste caso, essas espécies devem se encontrar como produtos hidrolisados iônicos $[\text{BH}_{4-n}(\text{OH})_n]^-$ ou neutros $[\text{BH}_{3-n}(\text{OH})_n]$. A formação do borano (BH_3), que dimeriza à diborano (B_2H_6) é excluída, já que este é um gás espontaneamente inflamável ao ar.⁸

3.2.1.2. METODOLOGIA *IN SITU*

A metodologia de complexação *in situ* é ilustrada no **Esquema 11**:



Esquema 11. Esquema reacional de obtenção do complexo de cobre(I) $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2\}(\text{RCN})_n]$ via metodologia *in situ*. Neste caso, R = Me ou Bz e L = dmpymt⁻, tz⁻ ou btz⁻.

A metodologia *in situ* para complexação dos escorpionatos foi desenvolvida como alternativa à reação de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado, dadas seus baixos rendimentos e a dificuldade de sua separação do meio reacional, por se tratar de sólidos pouco densos (pó muito fino) que ficavam suspensos no solvente. Além disso, a baixa solubilidade desses ligantes é outro fator que dificultava sua solubilização em novos solventes, senão a água-mãe.

Um fator importante a se destacar é que essa reação *in situ* teve sua metodologia desenvolvida a partir de diversos estudos entre os reagentes de partida. Observou-se, por exemplo, que a inserção concomitante dos três reagentes (qualquer ligante utilizado + borohidreto de potássio + material de partida Cu^I) leva, instantaneamente, à formação de um sólido marrom escuro e fino, resultante da reação direta entre o cobre(I) e o hidreto, o que foi confirmado por reações-controle entre esses reagentes. De fato, complexos tetraédricos distorcidos hidreto-cobre(I) do tipo $[(R)_3P]_2Cu(BH_4)$, onde R = diferentes grupos alquil, são conhecidos^{38,39} e, analogamente, a formação do complexo $[Cu(BH_4)((RCN)_2)]$, onde R = Bz ou Me, pode ser favorecida pela reação em questão. A fim de evitar a formação desse subproduto, prepara-se, inicialmente o ligante *in situ*, em refluxo de, no mínimo, 4 h (ou até se observar o cessar da evolução de gás hidrogênio) e, em seguida, adiciona-se o material de partida de cobre(I) a temperatura ambiente. Outra observação a se fazer é que a utilização do material de partida de cobre(I) $[Cu(RCN)_4][BF_4]$, onde R = Bz foi optada em relação ao R = Me, devido a maior facilidade de utilização do primeiro em relação ao segundo, dada a estabilidade do complexo $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$ em atmosfera aberta por períodos maiores, conforme observado empiricamente.⁴⁰

A preparação do ligante escorpionato a partir do material de partida 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tione deu-se a partir da reação deste com o borohidreto de potássio, na proporção 2:1, em fenilacetoneitrila (BzCN) à 80 °C. Após 4 h de refluxo, a adição do material de partida $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$ propiciou a instantânea mudança de cor do sistema de pálido para um amarelo intenso. O sistema foi acondicionado em geladeira, com o balão vedado, e, após uma semana, aproximadamente, forneceu cristais amarelos de aparência bastante

semelhante àqueles fornecidos pela reação por metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado. Os cristais amarelos foram analisados por *espectroscopia de infravermelho*, *RMN ^{11}B* , *difração de raios X de monocristal* e *voltametria cíclica*.

A análise de infravermelho, em resumo, mostra uma simplificação na região de 3190 a 2600 cm^{-1} , indicando a desprotonação do ligante, e uma diminuição da intensidade das bandas na região abaixo de 2600 cm^{-1} (algumas bandas se tornam ombros ou desaparecem). As bandas do íon $[\text{BF}_4]^-$ também estão presentes. Em resumo, o espectro é bastante semelhante aos espectros dos clusters octaédricos $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt}_6)]$.

A análise de RMN de ^{11}B (solvente: CD_3OD) mostra dois picos: o primeiro em $-0,50$ ppm, com largura 13,5 Hz, relativo à espécie $[\text{BF}_4]^-$, e o segundo em 19,08 ppm. O segundo pico, mais largo, 28,8 Hz, é relativo ao ácido bórico e indica que as ligações B–H e B–N (pertencente ao ligante escorpionato preparado *in situ*) sofrem hidrólise, como já se esperava nas reações via metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado. Análises posteriores de cristais incolores tardiamente precipitados na água-mãe dessa reação mostraram que o sólido se tratava realmente do ácido bórico, que estava em solução, conforme a **Figura 23**.

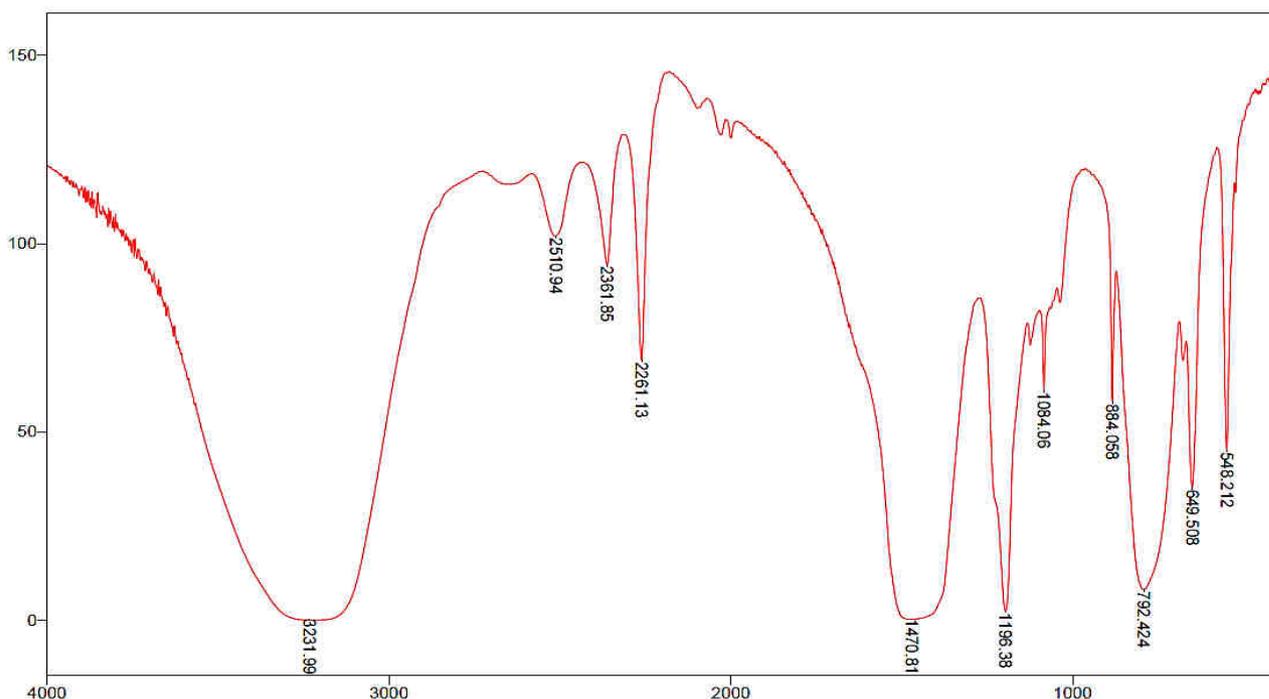


Figura 23. Espectro de infravermelho de cristais de ácido bórico posteriormente precipitados da água-mãe do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt}_6)]$. A análise de RMN de ^{11}B indicou a presença dessa substância na solução do complexo (pico em +19,08 ppm).

Tentou-se evitar a formação do produto de hidrólise – ácido bórico – realizando novamente a síntese em um meio reacional diferente. Nessa perspectiva, na tentativa de se obter o complexo esperado – $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$ – e não o cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ preparado incidentalmente nas duas reações via metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado (vide **Tabela 6**) e também na reação *in situ*, optou-se por realizar a reação de complexação em atmosfera inerte e solvente tratado⁴⁶ e seco (submetido à desidratação em peneira molecular 3^a). Nesse caso, utilizou-se, ainda, a temperatura de refluxo elevada na complexação (120°C). A reação foi feita em tolueno pelas mesmas etapas do **Esquema 11** e originou uma suspensão de coloração laranjada intensa. O sistema, ao decantar na geladeira, mostra que o tolueno permanece límpido e o sólido laranjado não é cristalino. O sólido recristalizado em acetonitrila teve a estrutura resolvida, que apontou para a obtenção do mesmo cluster de cobre(I) $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$.

Nesse complexo hexanuclear, o centro cristalográfico pode ser descrito como um núcleo octaédrico distorcido de cobre(I), no qual as distâncias intermetálicas (todas maiores que 2,7 Å) sugerem que não existe interação significativa cobre–cobre no composto. Como comparação, no complexo $[\text{CuCl}(\text{tpp})_2(\text{pmtH})]$, obtido por Batsala e colaboradores⁴⁴ – onde tpp = trifenilfosfina e pmtH = 2-mercaptopirimidina –, há a presença de interação d^{10} – d^{10} , sendo a distância Cu^I – Cu^I de 2,7 Å, significativamente maior que o raio de Van der Waals do cobre metálico (4,00 – 4,54 Å). No cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ caracterizado neste trabalho, cada ligante aniônico 4,6-dimetilpirimidina-2-tionato está coordenado a três íons cobre(I) – dois pelo átomo de enxofre e um pelo átomo de nitrogênio do ligante – definindo uma das faces do arranjo octaédrico, conforme exposto na **Figura 24**.

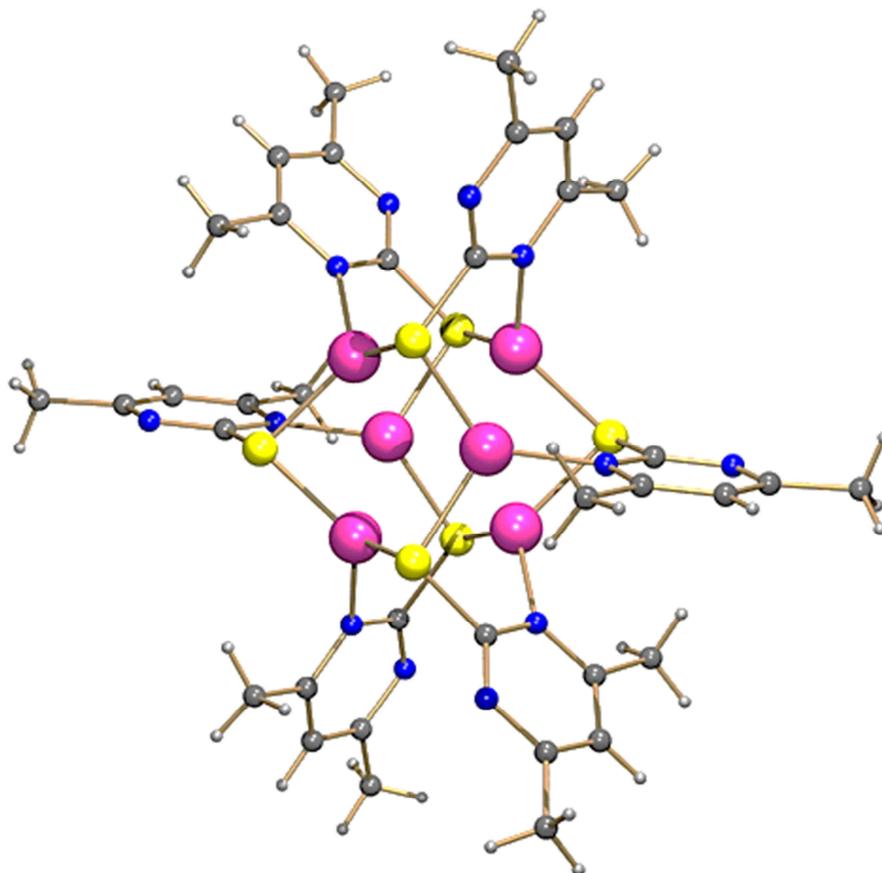


Figura 24. Estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, resolvida por difração de raios X de monocristal. O cluster foi preparado pela complexação por metodologia *in situ*, em atmosfera inerte (argônio) e solvente tratado e seco (tolueno). O mesmo complexo foi obtido nas outras metodologias de complexação utilizadas. Os principais dados cristalográficos, comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) para o $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ encontram-se anexados ao final desse

A formação do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, em detrimento à do complexo escorpionato, pode ser explicada pela proposta de ocorrência de decomposição do produto cinético da reação: o complexo escorpionato de cobre(I) – $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$. De acordo com os textos científicos,⁸ ligações do tipo B–N, como a presente no complexo, estão sujeitas a sofrer clivagem frente à ação moléculas eletrofílicas (que se coordenam ao átomo de N) ou nucleofílicas (que se coordenam ao átomo de B), devido à diferença de densidade eletrônica entre os átomos N e B. Diversos cálculos de orbitais moleculares indicam que a coordenação B–N reduz a carga negativa sobre o átomo de boro, mas não a compensa em relação a espécies do tipo BL_3 , onde o átomo de boro é neutro. Assim, a clivagem da ligação é favorecida.

A decomposição do complexo com o ligante escorpionato originaria o cluster e, em seguida, por diversas etapas, possivelmente, o respectivo produto de hidrólise – ácido bórico – observado pelas caracterizações de infravermelho e RMN de ^{11}B . Nesse sentido, o cluster e o ácido bórico são os produtos termodinâmicos das reações de complexação via metodologias I e II (complexações com o ligante escorpionato já preparado e *in situ*, vide **Esquemas 10 e 11**). Esta hipótese é corroborada, ainda, pela elevada estabilidade dos complexos polinucleares frente à sua elevada energia de rede associada, como pode ser resumido na **Figura 25**.

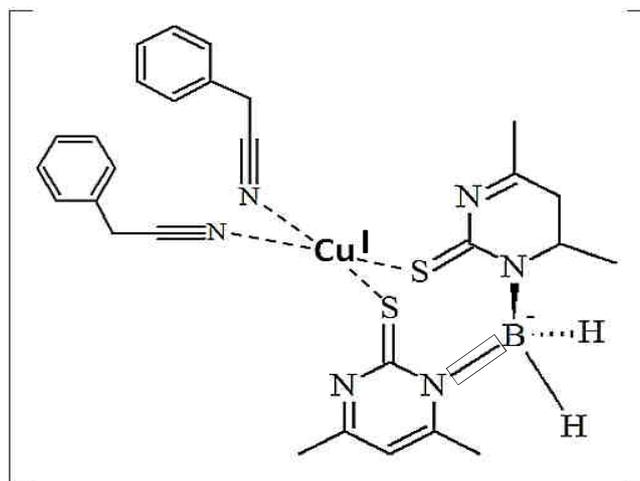


Figura 25. Estrutura proposta do complexo $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_2]$. A ligação B–N em destaque está sujeita a sofrer clivagem. O arranjo quadrado planar não ocorre necessariamente, podendo haver, ainda, a interação hidreto–cobre(I).

Os textos científicos⁸ tratam sobre os mecanismos de clivagem de espécies derivadas de boro estruturalmente análogas – como os boranos de cadeia curta – considerando que pode haver, pelo menos, dois mecanismos de clivagem dessas espécies: as clivagens simétrica e assimétrica, como ilustra a **Figura 26**.

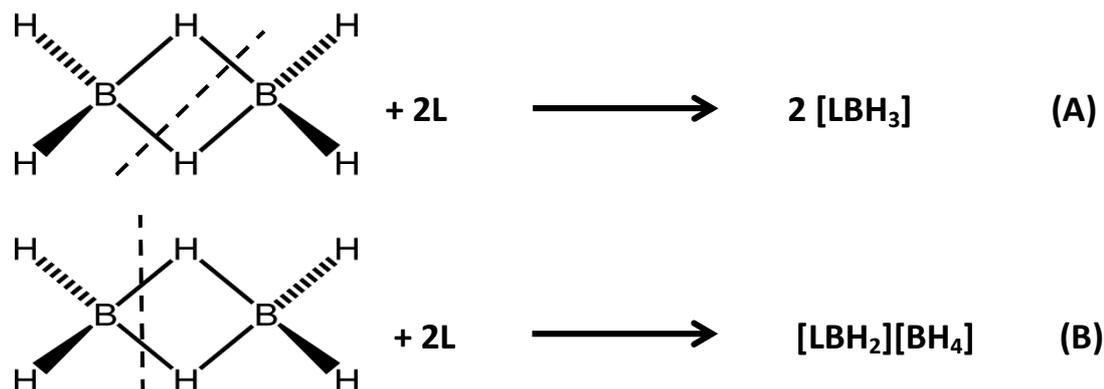
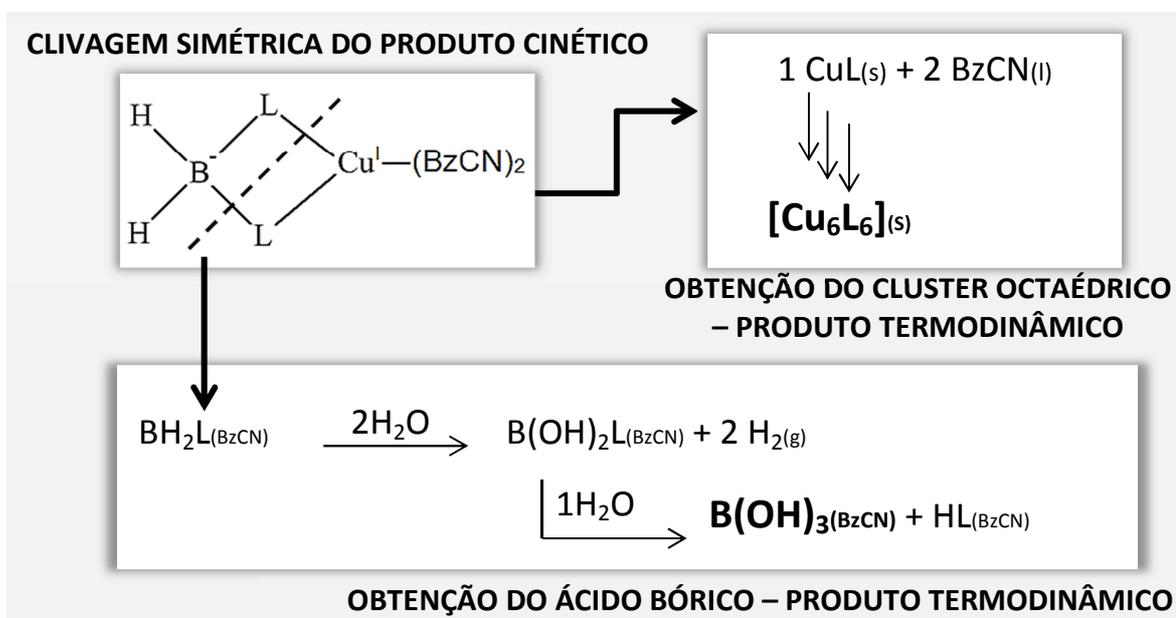


Figura 26. Mecanismos de clivagem (A) SIMÉTRICA e (B) ASSIMÉTRICA de diboranos.

Se a decomposição do complexo escorpionato $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_2]$ via clivagem é simétrica, uma unidade $[\text{CuL}(\text{BzCN})_2]$ e uma unidade do BH_2L são formadas ($\text{L} = \text{dmpymt}^-$). O composto BH_2L pode, enfim, sofrer consecutivas reações de hidrólise para originar, finalmente, o ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$ e o composto heterocíclico neutro LH , conforme ilustrado no **Esquema 12**.



Esquema 12. Mecanismo proposto de decomposição do produto cinético $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_2]$, para formação cluster hexanuclear $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ e do ácido bórico (H_3BO_3), os produtos termodinâmicos da reação.

Reações-controle entre o ligante 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tione e os materiais de partida de cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$ – foram realizadas a fim de se avaliar a viabilidade de preparação do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ por essa rota direta, certificando-se que o mecanismo de decomposição via clivagem e hidrólise do produto cinético é, de fato, plausível. A complexação via nitrogênio desprotonado (como observado na caracterização por difrações de raios X de monocristal – vide **Figura 24**) a partir do ligante neutro seria factível, dado que o hidrogênio da tioamida pode, eventualmente, estar sujeito a troca de coordenação, via mecanismo de transferência de próton ($\text{S}=\text{R}-\text{NH} \rightarrow {}^+\text{HS}=\text{R}-\text{N}^-$). Entretanto, os estudos-controle mostraram que essa reação leva a complexos com o ligante neutro, assim como preparados por Falcomer.²³

A estabilidade do cluster octaédrico obtido e, portanto, a sua tendência de formação, foi avaliada a partir de sua análise por *Voltametria Cíclica*. O perfil de uma reação eletródica[§] está associado ao comportamento Nernstiano das espécies redox, que assume que, para as reações reversíveis, a diferença entre os potenciais de pico, ΔE_p :⁴¹

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | = 0,059/n$$

Onde:

E_{pa} = potencial do pico de oxidação (anódico);

E_{pc} = potencial do pico catódico (redução);

N = quantidade de elétrons envolvida.

Quando comparados os voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ com os dos materiais de partida de cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$, onde R = Me ou Bz –, observa-se que os picos de oxidação/redução para o cluster são bem menos proeminentes, indicando que a velocidade de transferência de elétrons é inferior à velocidade de varredura para a amostra, como traz a **Figura 27**.

[§] Uma reação eletródica é uma reação de oxirredução heterogênea que ocorre em uma interface formada por um eletrodo (fase condutora eletrônica) e por espécies (fase condutora iônica e espécies eletroativas) imediatamente adjacentes à superfície em dimensões moleculares^[42].

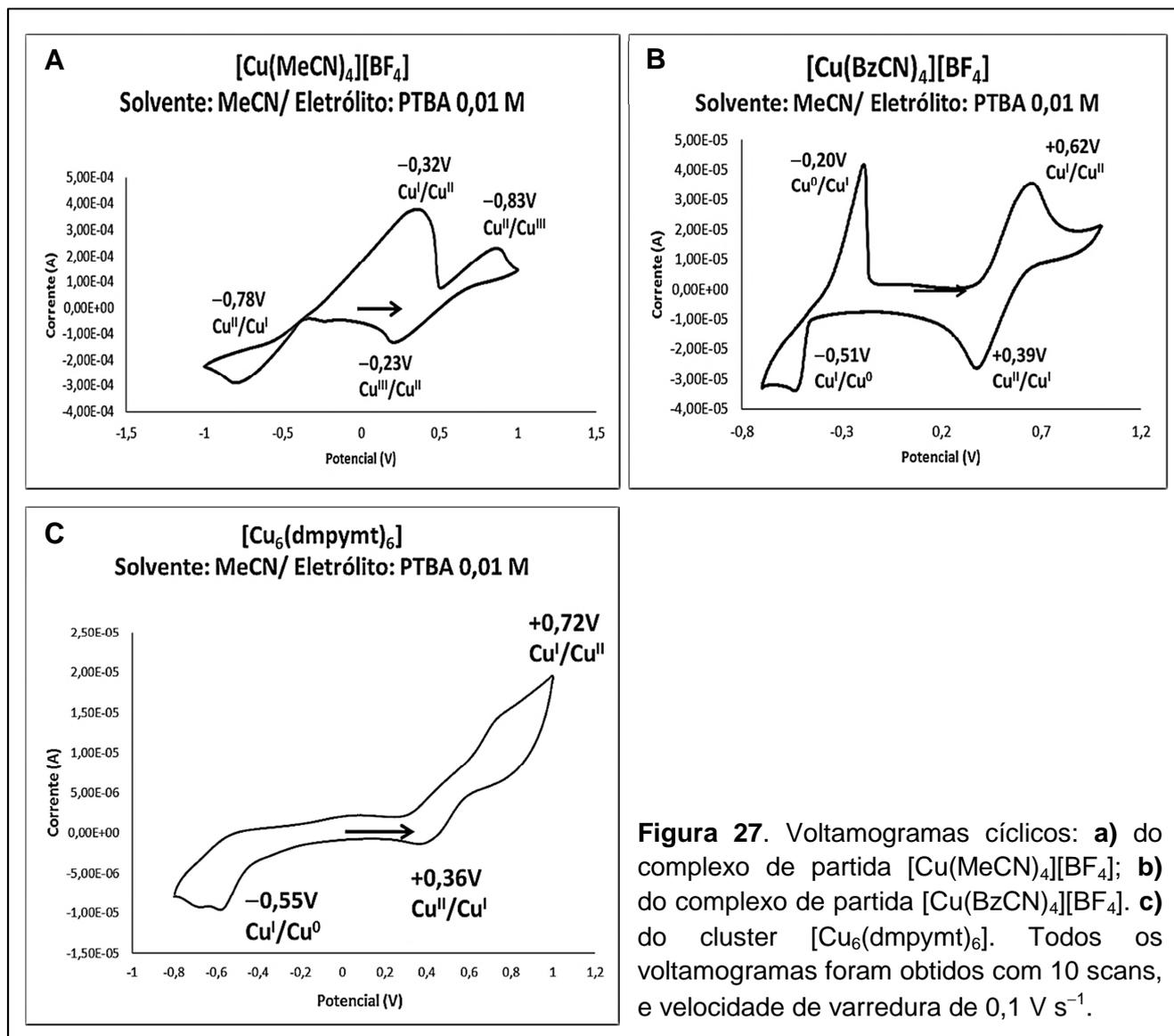


Figura 27. Voltamogramas cíclicos: **a)** do complexo de partida $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$; **b)** do complexo de partida $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$. **c)** do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$. Todos os voltamogramas foram obtidos com 10 scans, e velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

No espectro do complexo de partida $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ (**Figura 27-A**) todos os picos reversos estão presentes, mas a considerável distância ΔE_p (para $n = 1$) torna o processo quase-reversível neste caso. Já para o complexo de partida $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ (**Figura 27-B**), observa-se termodinamicamente o que já era sabido de forma empírica: esse complexo é mais resistente à oxidação que o anterior, com a nitrila MeCN. Chega-se a essa conclusão ao se comparar os potenciais de oxidação $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ dos picos anódicos de ambos materiais de partida de cobre(I): $1^\circ E_a = +0,62 \text{ V}$ (para o derivado de BzCN) frente a $1^\circ E_a = -0,32\text{V}$ (para o derivado de MeCN). A distância considerável entre os picos denota, também para o complexo mais estável à oxidação, a quase-reversibilidade da reação eletrodica. A estabilidade do complexo

$[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ está associada com o efeito estérico de proteção do Cu^{I} pelo ligante fenilacetoneitrila, que diminui, assim, as taxas de transferência de elétrons na análise e aumenta as distâncias inter-picos (ΔE_p) no voltamograma cíclico.

No voltamograma cíclico do cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ (**Figura 27-C**), observa-se a ausência do pico anódico complementar ao pico em $-0,55 \text{ V}$ e a baixa intensidade dos picos. Essa última característica associa-se a velocidades de transferências de elétrons inferiores à velocidade de varredura do processo redox. Essas observações no voltamograma denotam que, para o cluster, as reações eletródicas são irreversíveis, e, portanto, tal espécie polimetálica deve ser bastante estável à oxidação (compare o pico de oxidação em $+0,72 \text{ V}$ com os dos outros complexos de cobre(I)).

Dessa forma, conclui-se que a dinâmica de oxidação/redução para o cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ é desfavorecida, provavelmente devido a resistência das espécies cobre(I) em perder ou ganhar elétrons, já que isso implicaria na desestruturação do arranjo cristalino estável do cluster e, portanto, em gasto de energia já liberada como energia de rede. Além disso, a ausência do pico anódico reverso indica a irreversibilidade da reação eletródica, que não obedece, portanto, o comportamento Nernstiano.

3.2.2. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}(\text{RCN})_n]$

A tentativa de obtenção do complexo $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}(\text{RCN})_n]$ (onde tz = tiazolina-2-tionato) se deu pela reação direta do ligante $\text{K}\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}$ com o precursor de cobre $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, a temperatura ambiente, e pela reação do ligante preparado *in situ* com o $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$. Apenas o solvente fenilacetoneitrila foi utilizado, a fim de se evitar a possível troca ou mistura de ligantes (MeCN/BzCN) nos complexos formados.

3.2.2.1. METODOLOGIAS: LIGANTE PREVIAMENTE PREPARADO E *IN SITU*

Aqui, ambas as metodologias e seus resultados são apresentados juntos, dada a menor complexidade dos resultados frente ao complexo anterior, com o ligante $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$.

Os complexos foram preparados seguindo os esquemas de síntese apresentados nos **Esquemas 10** e **11**. As baixas solubilidades dos complexos preparados – assim como a de seus ligantes –, além dos rendimentos extremamente baixos, dificultaram sua análise por **RMN em solução**. Entretanto, os resultados prévios obtidos para o ligante e complexos com a 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona possibilitaram que algumas relações fossem feitas e algumas conclusões extrapoladas para os complexos escorpionatos relativos ao ligante tiazolina-2-(1H)-tiona.

As **análises de infravermelho** do ligante heterocíclico original (tzH) dos complexos obtidos e por ambas as metodologias estão apresentadas na **Figura 28**.

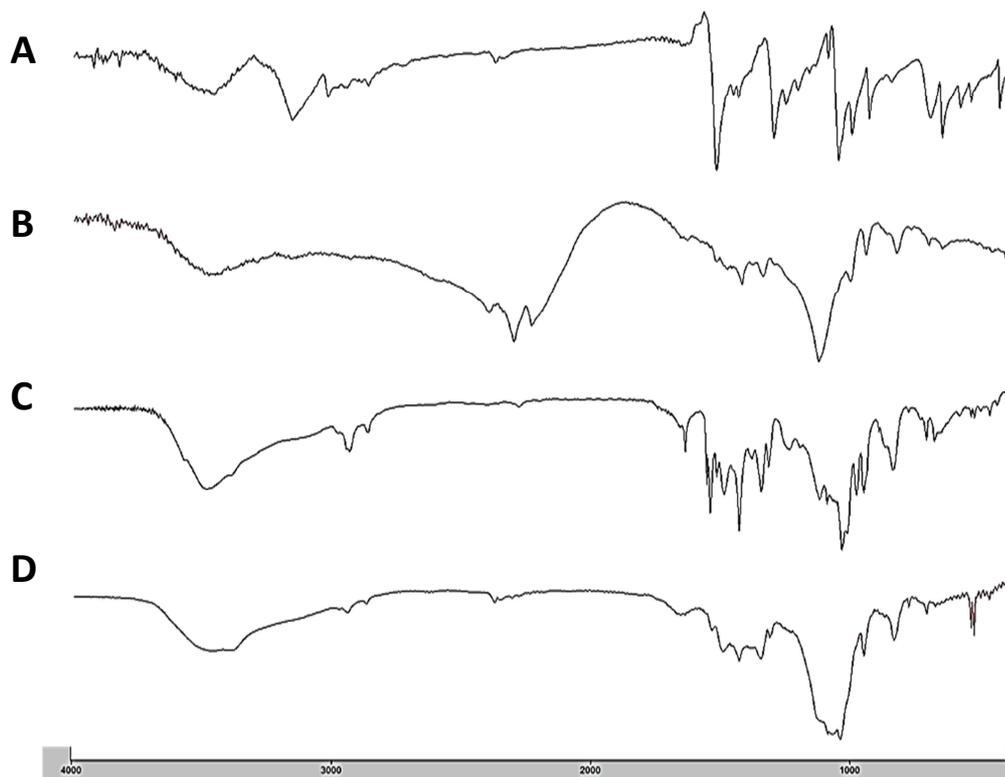


Figura 28. Espectros de infravermelho: **A)** do ligante 2-tiazolina-2-(1H)-tiona (tzH) livre; **B)** Do ligante escorpionato $K[\{H_2B(tz)_2\}]$ isolado; Das tentativas de obtenção do complexo $[Cu\{H_2B(tz)_2\}(RCN)_n]$ pelas metodologias **C)** de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado e **D)** *in situ*.

Pode-se notar que os complexos (**C** e **D**) não apresentam as bandas relacionadas aos estiramentos B—H, como observadas no ligante $K[\{H_2B(btz)_2\}]$ (**B**) e que as bandas do íon $[BF_4]^-$ (B—F_{ass}) estão presentes, assim como observado nos espectros das espécies multinucleares de cobre(I) $[Cu_6(dmpyt)_6]$. Por outro lado, os espectros **C** e **D** são representativos do mesmo produto, dado que as absorções são na mesma faixa de frequência, apenas sendo as bandas do espectro relativo ao complexo obtido *in situ* mais largas, conforme mostra a **Tabela 8**.

Tabela 8. Comparativo de absorções entre os complexos escorpionatos de cobre(I) sintetizados por diferentes metodologias.

| Frequências de absorção (cm⁻¹) do infravermelho dos complexos: | |
|--|---|
| A) obtido por metodologia tradicional* | B) obtido por metodologia <i>in situ</i> |
| 2916 e 2846 | 2924 e 2851 |
| 1533 | 1525 |
| 1481 | 1485 |
| 1421 | 1421 |
| 1337 | 1338 |
| 1310 | 1305 |
| 1084^a | 1084^a |
| 1027^a | 1033^a |
| 945 | 944 |
| 704 | 704 |
| 534 e 521^b | 534 e 521^b |

OBS.: As absorções destacadas em negrito correspondem **a)** aos estiramentos assimétricos ($\nu_{\text{ass}}[\text{BF}_4]^-$) e **b)** à deformação angular ($\delta_{\text{ass}}[\text{BF}_4]^-$) do ânion tetrafluoroborato. As atribuições das outras absorções podem ser encontradas na **Tabela 2**.

* Complexação com o ligante escorpionato previamente preparado.

O produto da reação de complexação por metodologia tradicional forneceu, da própria água-mãe (BzCN), cristais pálidos no formato de agulhas, que foram analisados por *difração de raios X de monocristal*. Os resultados indicaram a formação de um complexo cluster de unidade tetramérica do tipo $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$ (centro metálico do tipo “open butterfly”) já conhecido (Raper⁹). Analogamente aos estudos com a 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona, a preparação desse material foi obtida de forma incidental. Acredita-se, por extensão de observações, que haja a formação de ácido bórico como produto de hidrólise também neste caso, conforme mecanismo proposto no **Esquema 12**, onde, para este caso, L = tiazolina-2-tionato. Assim, a preparação incidental por decomposição do complexo escorpionato (produto cinético) e a formação dos produtos termodinâmicos ácido bórico (provável) e do “cluster borboleta” ilustrado constituem uma rota de síntese inédita desse complexo tetramérico de cobre(I). A estrutura obtida para o complexo é ilustrada na **Figura 29**.

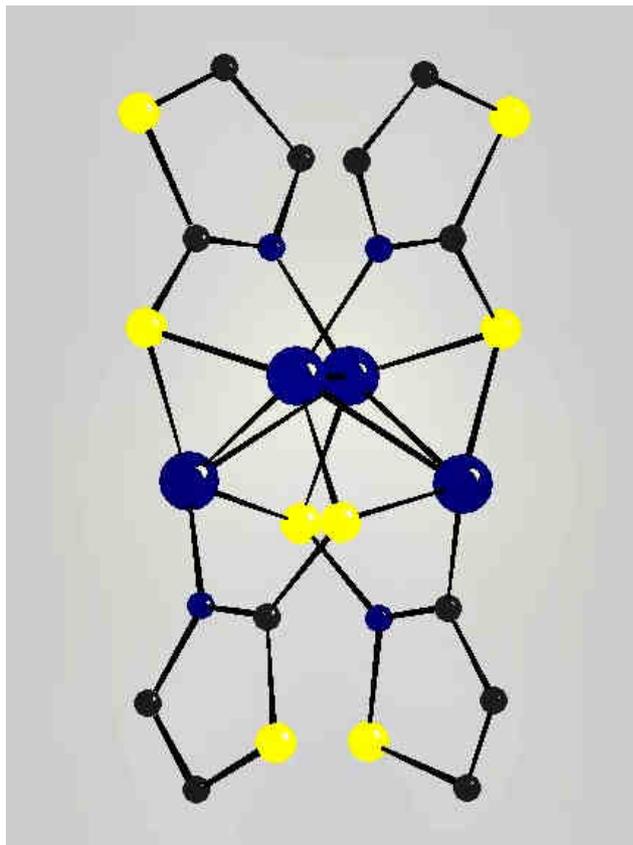


Figura 29. Estrutura cristalográfica do complexo $[Cu_4(tz)_4]$ preparado por metodologia de complexação com o ligante escorpionato previamente preparado. As análises de infravermelho sugerem que mesmo o cluster foi obtido na metodologia de complexação *in situ*.

3.2.3. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $[Cu\{HB(btz)_3\}(BzCN)_n]$

Um ligante estericamente mais impedido como o benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH) poderia não favorecer a formação de um cluster multinuclear, como observado para os outros ligantes, portanto a escolha desse heterocíclico para a preparação do complexo em questão.

As tentativas de preparação do complexo escorpionato de cobre(I) derivado do ligante btzH deram-se a partir de variações das metodologias de complexação *in situ* e complexação com o ligante escorpionato previamente preparado. Nesse caso, as dificuldades de isolamento do ligante escorpionato preparado e seus baixos rendimentos motivaram a realização de complexação pela via *in situ*. Além disso, os resultados com os ligantes escorpionatos anteriores, que mostraram que os produtos de complexação obtidos eram os mesmos para ambas as metodologias, incentivaram o uso dessa metodologia

de complexação. A metodologia de complexação tradicional (a partir da preparação prévia do ligante) se deu, neste caso, pela preparação do escorpionato exclusivamente por síntese fundida (sem solvente), dado o maior êxito dessa metodologia, pela qual se sabe, a partir dos resultados de DRX, que o ligante é trissubstituído – $K[\{HB(btz)_3\}]$. As três formas de complexação são discutidas a seguir.

3.2.3.1. METODOLOGIA *IN SITU* EM SOLVENTE

Preparou-se o complexo conforme a rota ilustrada no **Esquema 11** e observou-se a mudança de coloração da suspensão pálida para amarelo-ocre ao se adicionar o material de partida de cobre(I) – $[Cu(BzCN)_4][BF_4]$. A *análise de infravermelho* realizada prontamente com uma fração do sólido precipitado revela as bandas do borohidreto pouco deslocadas e do benzotiazol-2-(1H)-tiona bastante modificadas (esses são os materiais de partida do ligante escorpionato), além da presença do ânion tetrafluoroborato ($[BF_4]^-$), como pode ser visto na **Figura 30(B)**.

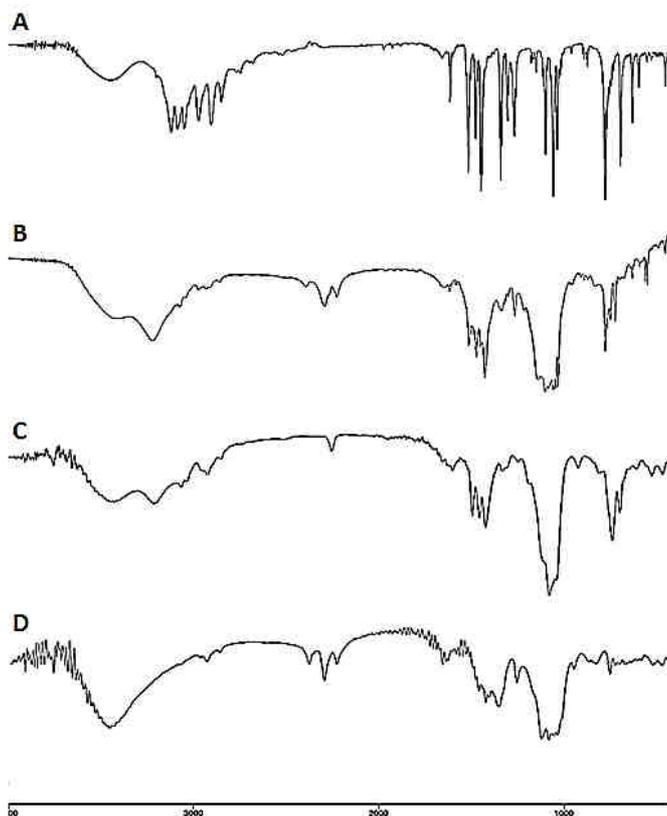


Figura 30. Espectros de infravermelho das tentativas de síntese do complexo escorpionato de cobre(I) $[Cu\{HB(btz)_3\}(BzCN)_n]$. Em: **A)** do ligante benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH) livre; **B)** do produto obtido *in situ* e em refluxo em cianeto de benzila, **C)** do produto obtido *in situ* exclusivamente em metodologia fundida, **D)** do produto obtido por complexação com o ligante escorpionato previamente preparado, em BzCN, com o ligante previamente preparado por método fundido.

O balão contendo o sólido em fenilacetone nitrila foi guardado na geladeira na tentativa de obtenção de cristais e, após alguns dias, uma fração do sólido foi retirada para a realização da análise de RMN de ^{11}B . O espectro revela apenas um fino pico em $-1,32$ ppm, relativo ao ânion $[\text{BF}_4]^-$, e, a princípio, ausência de ressonância do KBH_4 livre (em -35 ppm), indicando que as bandas de infravermelho deslocadas (**Figura 30(b)**) não são, portanto, desse sal de partida KBH_4 não consumido na reação. Esses resultados podem ser observados na **Figura 31**.

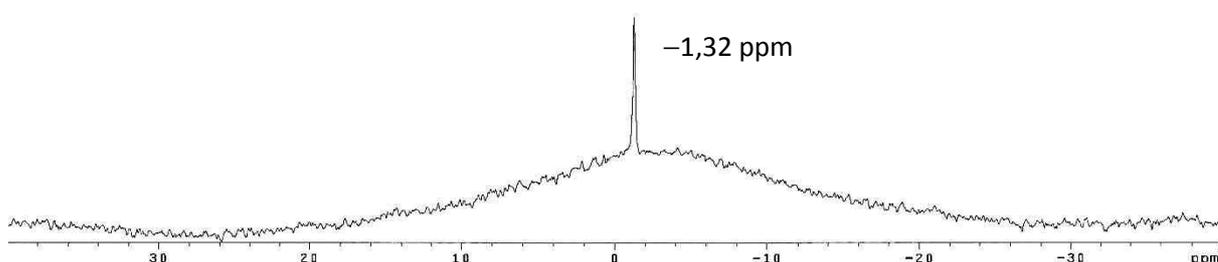


Figura 31. Espectro de RMN ^{11}B do sólido obtido na reação de preparação do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$ por metodologia *in situ* e em refluxo em cianeto de benzila. Ressonância em $-1,32$ ppm (DMSO-d_6). Largura do pico = 26 Hz para $l_b = 10$.

Essas observações sugerem a formação do complexo escorpionato proposto $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$, principalmente porque podem ser observadas, no espectro de IV desse produto, as bandas relativas ao estiramento B—H, outrora não observado nas espécies do tipo cluster formadas – $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ e $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$. Neste caso, a ressonância não visível desse complexo escorpionato no espectro de RMN ^{11}B pode estar associada a seu tempo de relaxação muito curto, que levaria ao aparecimento de um pico largo e de baixa intensidade, facilmente sobreposto pelos, também amplos, picos dos núcleos de ^{11}B provenientes do vidro borossilicato que compõe o tubo de RMN. Nuss e colaboradores²⁴ já observaram a ausência de ressonâncias de ^{11}B para alguns complexos escorpionatos de Cu^{I} derivados de ligantes heterocíclicos contendo enxofre no qual há ligação hidreto–cobre(I).

3.2.3.2. METODOLOGIA *IN SITU* SEM SOLVENTE (FUNDIDA)

Nesse caso, toda a etapa de síntese do complexo de cobre(I) com o ligante escorpionato foi realizada por reação fundida, mesmo a etapa de complexação, a fim de se avaliar possíveis diferenças nos resultados. Ao ligante escorpionato preparado, adicionou-se o material de cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ –, ainda com o ligante fundido e sob a temperatura de cerca de 200 °C. A extração do sólido amorfo de cor amarelo-ocre ainda quente é realizada em uma mistura tolueno:acetonitrila (1:1), na qual o produto decanta rapidamente. O sistema reacional é prontamente analisado por *espectroscopia de infravermelho* e *RMN ^{11}B* .

A *análise de infravermelho* do produto, exposta na **Figura 30(C)**, revela certa semelhança com o espectro do complexo obtido em solvente (**Figura 30(B)**), tanto nas regiões de mais alta frequência, quanto na região das bandas de *fingerprint*, além da presença das bandas relativas à espécie $[\text{BF}_4^-]$. As exceções são a banda presente em 2253 cm^{-1} , relativa ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, de difícil observação e, provavelmente, notável pelo produto não estar completamente livre do solvente na análise e o desaparecimento de qualquer ressonância relativa ao estiramento B–H. Essa última informação, sugere a formação do complexo escorpionato mais substituído – $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{btz})_4\}(\text{BzCN})_n]$ – que é favorecido em reações em condições de fusão, devido ao excesso do composto heterocíclico de partida btzH no sistema. Essa hipótese é empiricamente reforçada pela intensa evolução gasosa (H_2) ocorrida na reação.

As *análises de RMN ^{11}B* foram realizadas para duas diferentes alíquotas do sistema reacional: **i)** do sólido precipitado que foi filtrado (mesma fração utilizada na análise de infravermelho) e **ii)** da água-mãe do complexo.

A *análise de RMN ^{11}B* do sólido precipitado feita em DMSO-d_6 confirma a análise de infravermelho e revela um pico único (10 Hz) em $-1,10\text{ ppm}$, que confirma a presença do coprecipitado insolúvel KBF_4 . Mais uma vez, acredita-se que o complexo escorpionato de cobre(I) possa apresentar uma larga

ressonância de ^{11}B , a qual não é observável no espectro obtido. O espectro da **Figura 32** refere-se à fração precipitada em questão.

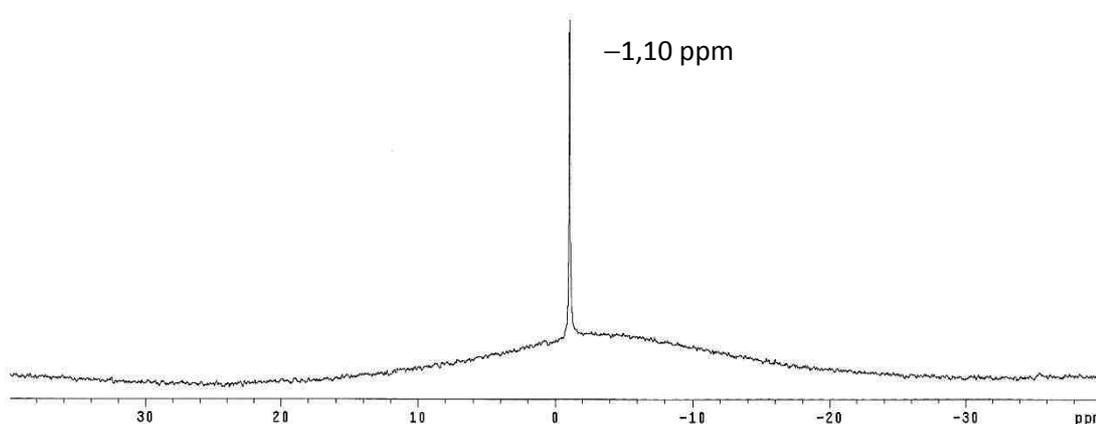


Figura 32. RMN ^{11}B do produto precipitado da reação de tentativa de obtenção do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$ via complexação *in situ* por metodologia exclusivamente fundida. Ressonância em -1,10 ppm (DMSO-d_6). Largura do pico = 10 Hz para $I_b = 10$. Acredita-se, dadas as condições reacionais e de acordo com os dados de IV, que esse produto possa tratar-se, na verdade, do $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{btz})_4\}(\text{BzCN})_n]$.

Já a análise de RMN ^{11}B da água-mãe da reação, feita na mistura (acetonitrila+tolueno), revela, também, uma única ressonância de boro, em 2,10 ppm, bastante intensa, como pode ser visto na **Figura 33**.

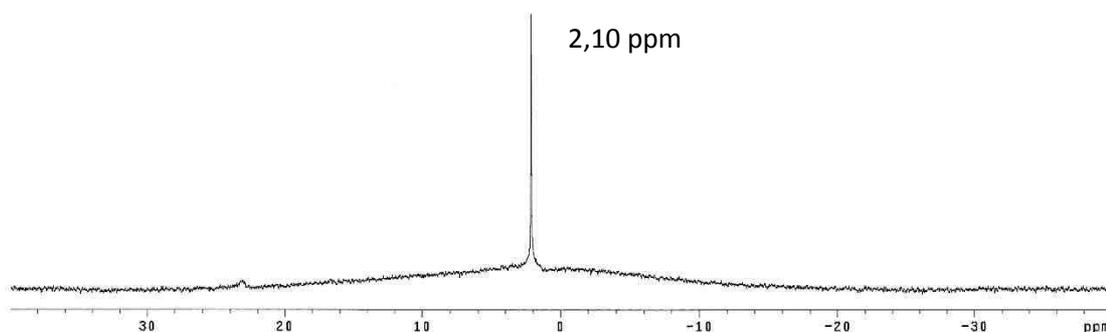


Figura 33. Espectro de RMN ^{11}B da água-mãe da reação de tentativa de obtenção do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$ via complexação *in situ* por metodologia exclusivamente fundida. Ressonância em 2,10 ppm (acetonitrila+tolueno). Largura do pico = 17 Hz para $I_b = 10$. O produto em solução é, provavelmente, o tetrassubstituído: $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{btz})_4\}(\text{BzCN})_n]$.

Esse pico é inédito em todas as reações realizadas e pode ser atribuído ao subproduto $[\text{B}(\text{btz})_3]$, originado a partir da clivagem em solução do complexo escorpionato $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{btz})_4\}(\text{BzCN})_n]$, que pode ser resumida pela equação a seguir:



A espécie $[\text{B}(\text{btz})_3]$ – que em solução deve formar aduto com alguma base de Lewis, como o próprio solvente BzCN – possui considerável simetria, o que deve promover a formação de um pico de ^{11}B mais fino que o do complexo escorpionato (não observável). Ambientes simétricos apresentam gradientes de campo elétrico menores, que induzem menos facilmente à interação dipolar e, portanto, ao relaxamento dos núcleos por essa via, o que torna suas ressonâncias mais finas. Nessa conjectura, justifica-se o aparecimento em água-mãe da ressonância em 2,10 ppm de largura 17 Hz. Vale frisar que a hidrólise iminente dessa espécie leva, por fim, à formação de ácido bórico, pela dinâmica $\text{B}(\text{btz})_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{btzH}$, o que pode ser confirmado pelo pico de baixa intensidade em aproximadamente 23 ppm, que indica a presença residual do $\text{B}(\text{OH})_3$.

3.2.3.3. METODOLOGIA: LIGANTE PREVIAMENTE PREPARADO + MATERIAL DE PARTIDA DE COBRE(I) (LIGANTE PREPARADO POR SÍNTESE FUNDIDA)

A dificuldade de preparo dos ligantes escorpionatos macios – dado o equilíbrio tiol/tiona relativo a seus heterocíclicos de partida – reflete os baixos rendimentos de seus complexos. Ojo e colaboradores³² tentam contornar essa dificuldade ao utilizar grande quantidade de reagentes e optar pela metodologia de síntese fundida dos ligantes escorpionatos. A caracterização do complexo escorpionato obtido pela presente metodologia sugere que o mesmo produto foi obtido anteriormente, a partir a reação de complexação *in situ* em solvente (Tópico 3.2.3.1). Essa hipótese é fortemente reforçada pelos espectros de infravermelho obtidos para ambos os produtos (compare os espectros **(B)** e **(D)** da **Figura 30**).

As análises de RMN de ^{11}B foram feitas para duas frações: **i)** uma alíquota da fração sólida e **ii)** a água-mãe reacional do sistema guardado na geladeira por alguns dias.

Na fração sólida **(i)**, o se observou foi um único pico de ^{11}B (solvente: BzCN) em $-0,62$ ppm, na região** do ânion $[\text{BF}_4]^-$ para o mesmo solvente (BzCN), o que vai de encontro com o que foi observado para o produto obtido por metodologia *in situ* em BzCN. Novamente, a ausência de ressonâncias relativas ao KBH_4 (na faixa de -35 ppm) indica que é impossível que a amostra analisada contenha KBH_4 residual (não-reagido). Além disso, foi observado empiricamente que qualquer quantidade de borohidreto livre no sistema reage com o material de partida de cobre(I), formando o provável complexo de cor escura $[\{(\text{BH}_4)\text{Cu}(\text{BzCN})_2\}]$. A **Figura 34** traz o espectro da fração sólida obtida por essa metodologia.

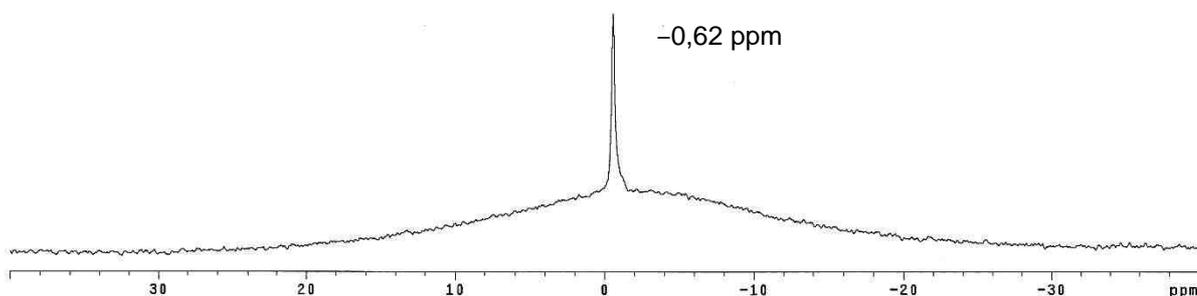


Figura 34. Espectro de RMN ^{11}B do sólido obtido da reação [ligante escorpionato previamente preparado + material de partida de cobre(I)] (ligante preparado por síntese fundida). Ressonância em $-0,62$ ppm (BzCN). Largura do pico = 32 Hz para $I_b = 10$. Caracterização anterior por DRX suporta a fórmula proposta para esse complexo do tipo $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{BzCN})_n]$.

Da fração da água-mãe da geladeira, **(ii)**, pôde-se observar, no espectro de RMN ^{11}B , a decomposição/hidrólise do complexo escorpionato de cobre(I) ainda em solução, pois dois picos (**Figura 35**) foram obtidos:

- Um pico em $-0,21$ ppm (largura = 34 Hz), indicando um possível produto de decomposição/hidrólise intermediário do complexo, como o $[\text{HB}(\text{btz})_2]$, por exemplo, conforme o mecanismo a seguir:



** Referência de RMN de ^{11}B para o KBF_4 : $\delta = -0,8$ ppm (em BzCN); largura do pico: 25 Hz, para $I_b=10$.

- Um segundo pico, mais largo (52 Hz) em 20,82 ppm, indicando a formação de ácido bórico, que pode ser confirmado, ainda, pela evolução gasosa no tubo de RMN, mesmo para solventes deuterados recém-abertos, conforme mecanismo a seguir:

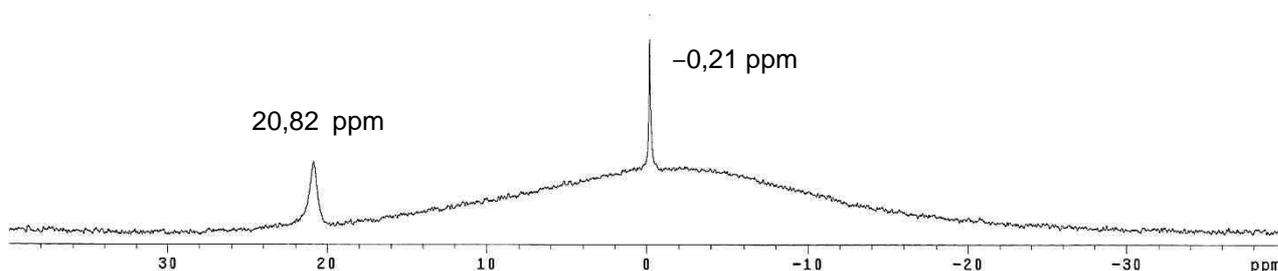
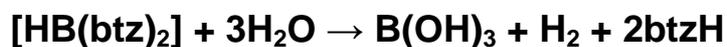


Figura 35. Espectro de RMN ^{11}B da água-mãe da reação [ligante previamente preparado + material de partida de cobre(I)] (ligante preparado por síntese fundida). Ressonâncias em $-0,21$ ppm (34 Hz) e $20,82$ ppm (52 Hz) (BzCN), para $I_b = 10$.

Novamente, os resultados da *análise de RMN de ^{11}B* mostram que, no acondicionamento do balão da reação em geladeira até a realização das caracterizações, qualquer possível espécie que contenha o fragmento B–H do material sintetizado tende a sofrer decomposição e hidrólise, frente à ação de água residual do solvente na qual ela esteja imersa (vide **Esquema 12**), enquanto a análise instantânea do produto obtido não apresenta ressonâncias de produtos de hidrólise.

4. CONCLUSÕES

PARA A PREPARAÇÃO DOS LIGANTES ESCORPIONATOS – $K\{H_2BL_2\}$

O ligante $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$, um composto amorfo de baixa solubilidade, foi preparado unicamente em solvente aprótico polar acetonitrila, o que pôde ser confirmado pelas análises realizadas. Os dados de infravermelho e RMN de ^{11}B apoiam a síntese do ligante proposto. A diss substituição do átomo de boro não pôde ser confirmada.

O ligante $K\{H_2B(tz)_2\}$ apresentou baixos rendimentos em ambas as metodologias de síntese. Sua solubilidade é estritamente baixa em todos os solventes testados (polares e apolares). Tentativas de reação mais drásticas (maiores temperaturas) não promoveram melhor rendimento da síntese, entretanto, levaram a um produto de decomposição do tzH derivado da espécie tiocianato (confirmado por IV), provavelmente pela clivagem do composto heterocíclico, induzida pelas maiores temperaturas. A diss substituição do átomo de boro não pôde ser confirmada.

O ligante $K\{HB(btz)_3\}$ não apresentou bandas de borohidreto de potássio livre nos espectros de infravermelho, tanto na metodologia de síntese em solvente quanto na síntese em condições de fusão. O RMN ^{11}B apresentou, para ambas as metodologias, ressonâncias únicas e inéditas (em relação aos seus precursores e produtos de decomposição), em frequência condizente com a do ligante $K\{H_2B(dmpymt)_2\}$, a saber, em regiões positivas próximas ao zero da escala do espectro. Por outro lado, a análise de RMN de ^{11}B mostra, ainda, que esse ligante decompõe/hidrolisa rapidamente produzindo ácido bórico. Mesmo produtos caracterizados com solventes deuterados recém-abertos apresentaram evolução de hidrogênio no tubo de RMN e picos de ácido bórico ($B(OH)_3$) no espectro, mostrando a instabilidade desse ligante em condições não inertes. A triss substituição do átomo de boro foi confirmada a partir da estrutura de um complexo desse ligante com o íon $Re(I)$.

PARA A PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS COM LIGANTES ESCORPIONATOS – $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2\}(\text{RCN})_n]$

A tentativa de preparação do complexo $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{RCN})_n]$ conduziu, em todas as metodologias aplicadas e por rota antes desconhecida nos textos científicos, ao cluster $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, além da formação de ácido bórico como subproduto. A tentativa de obtenção dessa espécie pela reação direta do material de partida de cobre ($[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$, R = Me ou Bz) com o ligante heterocíclico (dmpymtH), nas mesmas condições reacionais, não produziu o cluster, mas o complexo $[\text{Cu}_6(\text{dmpymtH})_3]_2[\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, já preparado por Falcomer.²³ Os estudos de voltametria cíclica confirmaram a estabilidade do cluster hexanuclear, evidenciada na baixa proeminência dos picos redox nos voltamogramas, indicando a irreversibilidade das reações eletródicas nesses complexos.

Já a tentativa de preparação do $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}(\text{RCN})_n]$, também por ambas as metodologias de síntese, levou à formação de um cluster análogo, do tipo borboleta, também já conhecido,⁹ mas, novamente preparado por rota antes desconhecida – o $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$. A estrutura do cluster tetraédrico foi confirmada por difração de raios X do cristal obtido (via complexação do cobre(I) com o ligante escorpionato previamente preparado) e não teve a natureza do solvente de cristalização elucidada. Por extensão de observações para o $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, acredita-se que haja formação do ácido bórico como subproduto dessa complexação na água-mãe da reação. Por outro lado, a reação direta entre o material de partida de cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ – e o ligante neutro tzH não conduziu a nenhum resultado, mesmo com a adoção de refluxo a temperaturas próximas ao ponto de fusão do tzH, também de acordo com o já observado por outros autores.¹¹

Na tentativa de preparação do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{RCN})_n]$ não se pôde confirmar a estrutura do complexo formado, mas a análise dos dados de infravermelho e RMN ^{11}B viabilizou um estudo sistemático do comportamento das espécies sintetizadas e possibilitou que algumas conclusões fossem tiradas:

- Os dados de caracterização por IV e RMN de ^{11}B sugerem a obtenção do complexo $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{RCN})_n]$ tanto pela metodologia *in situ* em solvente (BzCN), quanto pela metodologia de complexação a partir do ligante escorpionato previamente preparado. Para a complexação em condições exclusivas de fusão, os resultados apontam para a obtenção do complexo escorpionato mais substituído – o $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{btz})_4\}(\text{BzCN})_n]$.

- A análise tardia, por RMN ^{11}B , das frações desses complexos presentes na água-mãe de sua reação revela a decomposição/hidrólise dos mesmos. A formação de ácido bórico na água-mãe da reação é esperada, a exemplo dos clusters $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$ e $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$ caracterizados, e o complexo $[\text{Cu}(\text{btz})]_n$ deve ser obtido como subproduto, além do subproduto $\text{B}(\text{OH})_3$. Não se confirmou a estrutura polinuclear do complexo $[\text{Cu}(\text{btz})]_n$.

Para todas as reações de tentativa de síntese do $[\text{Cu}\{\text{HB}(\text{btz})_3\}(\text{RCN})_n]$, as hipóteses aqui levantadas sobre a natureza dos produtos sintetizados – com base nos estudos de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{11}B – devem ser verificadas a partir do emprego de técnicas de caracterização adicionais, o que é uma das perspectivas desse trabalho, além da possibilidade de estudos de cinética de decomposição em solução dessa e das outras espécies complexas de cobre(I) estudadas nesse trabalho.

Por fim, a utilização da Ressonância Magnética Nuclear de ^{11}B na caracterização de ligantes escorpionatos e seus complexos de cobre(I) mostrou-se adequada e vantajosa frente as propriedades desses materiais e serviu como uma ferramenta de elucidação das suas dinâmicas de síntese e reação e, também, da sua estabilidade. As dificuldades inicialmente encontradas na execução desse trabalho foram superadas com a criação de novas alternativas de síntese e o emprego associativo de diferentes técnicas de caracterização, além da extrapolação de alguns resultados dentro deste e de outros trabalhos do grupo do LASIB, que foram de grande contribuição.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 – Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes adquiridos da Sigma-Aldrich, Merck, Vetec, Synth, Quimex e Cromoline foram utilizados sem purificações, à exceção do tolueno, que foi tratado e seco de acordo com a referência [46].

Os reagentes utilizados, a saber:

- Na síntese dos ligantes (heterocíclicos e escorpionatos): tiazolina-2-(1H)-tiona, benzotiazol-2-(1H)-tiona, tioureia, acetilacetona, ácido clorídrico, hidróxido de sódio aquoso (20%), borohidreto de potássio.
- Na síntese dos complexos de cobre(I): óxido de cobre(I), ácido fluorobórico (40%), acetonitrila, fenilacetoneitrila.
- Nas caracterizações: perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), brometo de potássio (KBr), ácido bórico (em capilar lacrado, para RMN).

Os solventes utilizados, a saber: acetona, acetonitrila, água, ciclohexano, o-diclorobenzeno, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, etanol, fenilacetoneitrila, hexano, isopropanol, metanol, tetrahidrofurano, tolueno e xilol. Os solventes deuterados utilizados são citados nos Resultados e Discussão.

5.2 – Instrumentação e técnicas experimentais

5.2.1 – Ponto de fusão

As medidas das temperaturas de fusão dos sólidos foram realizadas em um aparelho MELT-TEMP II, usando capilar de vidro.

5.2.2 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000 – 400 cm^{-1} em pastilhas de KBr na proporção amostra/matriz de 1% ou em uma

emulsão de Nujol em celas de KBr. Os espectrômetros utilizados foram: BOMEM FT-IR modelo BM 100 e Varian 640-IR FT-IR.

5.2.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Todos os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury Plus 300 (300 MHz para ^1H). As referências utilizadas nos espectros são:

- TMS (tetrametilsilano) para ^1H e ^{13}C ;
- H_3BO_3 (ácido bórico), em solução aquosa 10% com $\delta = +19,6$ (para o padrão externo $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 15% em CDCl_3 , cujo $\delta = 0$ ppm), para ^{11}B .

5.2.4 – Voltametria Cíclica

As análises de Voltametria Cíclica foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT128N conectado a uma célula eletroquímica por um eletrodo de trabalho de platina, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl. O software GPES 4.9 foi usado para o controle da célula eletroquímica. O solvente utilizado foi a acetonitrila e o eletrólito o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA).

As soluções estoque para análise possuíam as seguintes concentrações:

- PTBA – $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- Analito – $0,01 \text{ mol L}^{-1}$;

As soluções analisadas possuíam concentração 10% em volume (analito/eletrólito).

5.2.5 – Difração de raios X de monocristal

A coleta dos dados de difração de raios X dos complexos metálicos foi realizada em:

- Difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker),^{††} com monocromador de grafite com fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,7\text{\AA}$) e Cu-K α ($\lambda = 1,5\text{\AA}$) (usando a fonte de Mo), e sistema OXFORD de baixa temperatura;
- Difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius,^{‡‡} com monocromador de grafite, usando a fonte de Mo-K α ($\lambda = 0,7\text{\AA}$);
- Difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker),^{§§} com monocromador de grafite com fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$), à temperatura de 20 °C.

5.3 – Preparação dos materiais de partida

5.3.1 – Ligantes não comerciais

O composto 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tionea (dmpymtH) foi preparado segundo metodologia descrita no trabalho de Falcomer:^[23]

Em um balão de 50 mL a tioureia (3,8 g; 0,05 mol) foi dissolvida em 25,0 mL de etanol contendo acetilacetona (5,0 g; 5,15 mL; 0,05 mol). Refluxou-se a solução por 2 horas. Acrescentou-se ácido clorídrico concentrado (6,7 mL) gota-a-gota. Refluxou-se novamente por mais 1 hora.

A mistura foi deixada durante a noite. O produto cristalino amarelo forte (dmpymtH·HCl) foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ar. Obteve-se 5,6 g de produto, correspondente a um rendimento de 64%.

Os cristais foram dissolvidos na menor quantidade de água e neutralizados com hidróxido de sódio (20% aquoso), fornecendo cristais de dmpymtH.

Caracterização:

- **dmpymtH·HCl**

^{††} O aparelho localiza-se no Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, SP, Brasil.

^{‡‡} O aparelho encontra-se no Instituto de Física da Universidade Federal do Goiás (UFG). Goiás, GO, Brasil.

^{§§} O aparelho encontra-se no Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB). Brasília, DF, Brasil.

P.F.: 206 °C

IV (KBr, cm^{-1}): 3213(f); 3057(F); 2761(F); 1746(f); 1631(F); 1602(F); 1425(M); 1359(F); 1333(M); 1214(F); 1190(F); 1036(M); 999(M); 869(M); 850(F).

RMN (DMSO- d_6 , ppm): $^1\text{H} \rightarrow 7,05$ (l, 1H, CH); 2,46 (s, 6H, CH_3)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \rightarrow 183,7$ (C=S); 174,2 (C_4); 166,8 (C_6); 111,1 (C_5); 20,0 (CH_3)

- **dmpymtH**

P.F.: 193–195 °C

IV (KBr, cm^{-1}): 3034(M); 2912(M); 1625(F); 1568(F); 1437(M); 1384(f); 1360(f); 1320(f); 1235(F); 1222(F); 1187(M); 1032(f); 980(M); 951(f); 852(M).

RMN (DMSO- d_6 , ppm): $^1\text{H} \rightarrow 11,8$ (l, NH); 6,51 (s, 1H, CH); 2,284 (d, 6H, CH_3)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \rightarrow 183,00$ (C=S); 110,80 (s, CH); 21,97 (l, CH_3)

5.3.2 – Materiais de partida de cobre(I)

Os complexos $[\text{Cu}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$, onde R = Me e Bz – respectivamente tetrafluoroborato de tetraquis(acetonitrila)cobre(I) e tetrafluoroborato de tetraquis(fenilacetonitrila)cobre(I) – foram preparados segundo metodologias descritas no trabalho de Falcomer:^[23]

- Tetrafluoroborato de tetraquis(acetonitrila)cobre(I) – $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL suspendeu-se 1,0 mmol (144 mg) de Cu_2O em 10 mL de acetonitrila, sob agitação constante, a temperatura ambiente. Acrescentou-se 2,0 mmol (0,32 mL) de HBF_4 40%. Manteve-se a agitação por 1 hora e guardou-se o balão, lacrado, na geladeira. O material era coletado (filtrado e seco em nitrogênio) sempre no momento de utilização.

- Tetrafluoroborato de tetraquis(fenilacetoneitrila)cobre(I) –
[Cu(BzCN)₄][BF₄]

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL suspendeu-se 1,0 mmol (144 mg) de Cu₂O em 10 mL de acetonitrila, sob agitação constante, a temperatura ambiente. Acrescentou-se 2,0 mmol (0,32 mL) de HBF₄ 40%. Manteve-se a agitação por 1 hora e guardou-se o balão, lacrado, na geladeira. Quase instantaneamente formam-se cristais incolores. O material foi filtrado, seco com papel filtro e nitrogênio e guardado em uma placa de Petri sem maiores cuidados, dada sua alta estabilidade à oxidação.

Caracterização:

P.F.: 90–92 °C

Análise Elementar do C₃₂H₂₈BCuF₄N₄ (618,95 g mol⁻¹): C 62,61% (calc. 62,10%), H 4,5% (calc. 4,56%), Cu 9,48% (calc. 10,27%), N 8,84% (calc. 9,05%)

IV (Nujol, cm⁻¹): 3232(mf); 3063(f), 3033(M), 2963(F), 2924(F), 2854(f); 2361(mf), 2340(mf), 2268(mf), 2251(mf); 1496(M), 1454(F), 1410(M), 1299(mf); 1054(F); 732(F), 695(F), 617(M), 521(M).

RMN (BzCN, ppm): ¹H → 7,16–7,31 (m, 20H, CH); 3,95 (s, 8H, CH₂)
¹³C{¹H} → 130,8; 129,2; 128,3; 128,0; 118,5; 23,0
 11B → 2,2 (s)
 19F → -146,7 (s)

5.3.3 – Ligantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol (escorpionatos macios)

Os ligantes escorpionatos – de fórmula geral K[{H₂BL₂}] – foram preparados com os ligantes heterocíclicos – L: **dmpymtH** – 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona, **tzH** – tiazolina-2-(1H)-tiona e **btzH** – benzotiazol-2-(1H)-tiona.

5.3.3.1 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $K[\{H_2B(dmpymt)_2\}]$

O ligante escorpionato dihidrobis(4,6-dimetilpirimidinatiolil)borato de potássio foi preparado unicamente no solvente aprótico acetonitrila.

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 2 mmol (281,4 mg) de dmpymtH em quantidade suficiente de acetonitrila para que todo o composto heterocíclico fosse dissolvido à temperatura de 81 °C de refluxo. Assim que toda dmpymtH passou para a solução, adicionou-se, lentamente, cerca de 1 mmol (55,0 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se intensa evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 h.

O produto não cristalino e pálido foi filtrado e lavado em diclorometano. Obteve-se aproximadamente 81 mg do ligante, o que corresponde a um rendimento de 27%, abaixo do esperado.

P.F.: decomposição acima de 300° C.

IV (KBr, cm^{-1}): Bandas de tioamida modificadas: 1581(F); 1555(F); bandas de (ν BH) modificadas: 2345(f); 2423(f); 1143(F).

RMN ^{11}B (DMSO- d_6 , ppm): δ 2,03.

5.3.3.2 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $K[\{H_2B(tz)_2\}]$

O ligante escorpionato dihidrobis(mercaptotiazolil)borato de potássio foi preparado em I) solvente aprótico tetrahidrofurano e II) em reação em condições de fusão.

I) Reação em solvente aprótico (THF)

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1 mmol (120,0 mg) de tiazolina-2-(1H)-tione em quantidade suficiente de tetrahidrofurano para que todo ligante fosse dissolvido

à temperatura de 65 °C de refluxo. Assim que todo tzH passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,5 mmol (27,0 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 h.

O produto não cristalino e pálido foi filtrado e lavado em THF. Obteve-se aproximadamente 26 mg do ligante, o que corresponde a um rendimento de 18%.

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): Bandas de tioamida modificadas: 1478(f); 1420(M); 1338(f); 1008(M); bandas de (ν BH) não-modificadas em relação ao KBH_4 livre: 2255(M); 2293(F); 2388(f), 1127(F).

II) Reação em condições de fusão

Em um tubo de ensaio imerso em banho de óleo de silicone, adicionou-se excesso de tiazolina-2-(1H)-tione (4 mmol \approx 477 mg), a fim de que o composto tzH atuasse também como solvente da reação. Elevou-se a temperatura do banho até cerca de 110 °C – temperatura minimamente acima do ponto de fusão do ligante, a saber 105–107 °C. Com o ligante totalmente fundido, adicionou-se, lentamente 1 mmol (54,0 mg) de KBH_4 , homogeneizando o sistema com o auxílio de um bastão de vidro, no que foi observada evolução gasosa intensa. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente e, com quantidade mínima de solvente acetonitrila, extraiu-se o material sólido compactado. A fase insolúvel em acetonitrila, um sólido não cristalino pálido e levemente acinzentado corresponde ao ligante desejado.

Obteve-se aproximadamente 72 mg de produto, o que corresponde a um rendimento (baixo) de 25%.

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): Bandas de tioamida modificadas: 1478(f); 1420(M); 1338(f); 1008(M); bandas de (ν BH) não-modificadas em relação ao KBH_4 livre: 2255(M); 2293(F); 2388(f), 1127(F).

5.3.3.3 – Tentativa de síntese do ligante escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{btz})_2\}]$

O ligante escorpionato dihidrobis(mercaptobenzotiazolil)borato de potássio foi preparado em I) solvente aprótico acetonitrila e II) em reação em condições de fusão.

I) Reação em solvente aprótico (MeCN)

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 2 mmol (335,00 mg) de benzotiazol-2-(1H)-tiona em quantidade suficiente de acetonitrila para que todo ligante fosse dissolvido à temperatura de 81 °C de refluxo. Assim que todo ligante passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 1,0 mmol (54,0 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 h.

Obteve-se aproximadamente 115 mg do ligante, o que corresponde a um rendimento de cerca de 30%, que está de acordo com o exposto nas referências para síntese do ligante trissubstituído $\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$.^[32]

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): Bandas de tioamida modificadas desaparecem; (ν OH) 3445(f); 1468(F); 1429(F); 1313(f); 1238(f); 1003(F); 764(F); 758(F); bandas de (ν BH) não-observadas.

RMN ^{11}B (D_2O , ppm): δ 3,6; δ -33,0. A ressonância mais intensa em δ -33,0 ppm indica que a maior parte do borohidreto de potássio não reagiu.

II) Reação em condições de fusão

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, imerso em banho de areia, adicionou-se elevada quantidade de benzotiazol-2-(1H)-tiona (105 mmol \approx 18,0 g), a fim de que, além do ligante atuar como solvente da

reação, os baixos rendimentos já observados para essa reação fossem compensados. Elevou-se a temperatura do banho de areia até cerca de 190 °C – temperatura minimamente acima do ponto de fusão do ligante, a saber 177–181 °C. Com o ligante totalmente fundido, adicionou-se, lentamente aproximadamente 26 mmol (1,0 g) de KBH_4 , homogeneizando o sistema com o auxílio de um bastão de vidro, no que foi observada evolução gasosa intensa. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente e o material sólido compactado foi triturado em um almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana. O material pulverizado foi tratado com tolueno quente, a fim de que o ligante livre benzotiazol-2-(1H)-tiona fosse extraído nesse solvente. O sólido acinzentado resultante foi filtrado a vácuo e lavado com poucos mililitros de clorofórmio, correspondendo ao ligante desejado.

Obteve-se aproximadamente 2,5 g do ligante, o que corresponde a um rendimento de 28%, que está de acordo com o exposto nas referências para síntese desse ligante trissubstituído $\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$.^[32]

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) 3448 (M); bandas de tioamida modificadas sofrem deslocamento: 2965(M); 2896(M); 2841(f); bandas da região de *fingerprint* tornam-se mais largas em relação ao ligante benzotiazol-2-(1H)-tiona livre: 1495(f); 1455(f); 1424(F); 1322(F); 1251(F); 1034(F); 749(F); 666(M); bandas de (ν BH) não-observadas.

RMN ^{11}B (MeCN, ppm): δ 1,52; δ 19,6. A ressonância em δ 19,6 ppm indica que houve formação de ácido bórico, um produto de hidrólise.

DRX*: A obtenção de um complexo de rênio(I) com esse ligante escorpionato confirmou a formação da espécie trissubstituída $\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$ (vide página 39).

5.4 – Preparação dos Complexos de cobre(I) com os ligantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol

5.4.1 – Tentativa de preparação do $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{RCN})_n]$ – onde R = Me ou Bz

I) A partir do ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$ previamente preparado

A preparação de cada complexo se dá de forma análoga, obedecendo apenas a natureza de cada solvente utilizado na complexação. Para R = Me, utiliza-se a nitrila MeCN como solvente; para R = Bz, a nitrila BzCN. Sendo assim, reagiu-se o ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$ previamente preparado com ambos materiais de cobre(I), nos respectivos solventes:

- $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ em acetonitrila;
- $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ em fenilacetonitrila;

Em um balão de 50 mL suspendeu-se aproximadamente 0,25 mmol (82,8 mg) do ligante escorpionato $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}]$ em acetonitrila ou fenilacetonitrila, à temperatura ambiente. Adicionou-se à suspensão pálida 0,25 mmol do respectivo material de cobre(I) – 79,0 mg de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ ou 155,0 mg de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ – e, para ambos os casos, instantaneamente, a suspensão torna-se alaranjada e, por fim, amarela-viva, durante a agitação de 30 min. Os sólidos amarelos sofrem rápida precipitação na água-mãe.

O rendimento de ambas as reações não pôde ser mensurado, pois a adição de tolueno nas águas-mães dessas reações, na tentativa de recristalização, impossibilitou o posterior isolamento dos complexos sintetizados na forma sólida.

As análises de raios X em monocristal dos dois produtos revelaram a formação do mesmo cluster em ambas as reações – $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$, já publicado por Castro,^[10] por diferente rota sintética.

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água: 3447 (M); 1384(M); 1345(M); 1251(f); bandas do ânion $[\text{BF}_4]^-$ coprecipitado: 1084(F); 1034(F); bandas de (ν BH) não-observadas.

RMN ^{11}B (DMSO- d_6 , ppm) do sólido obtido:

- δ 1,39 (intensidade desprezível, podendo ser relativa à formação residual do complexo esperado $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$);
- δ -1,33 (pico intenso; indica a presença do KBF_4 coprecipitado).

II) A partir do ligante $\text{K}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}$ preparado *in situ*

a) Preparação do $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$

Em um balão de 50 mL, adicionou-se cerca 2 mmol (280,4 mg) de 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tione em aproximadamente 20 mL de fenilacetoneitrila (BzCN). Agitou-se o material à temperatura de, aproximadamente, 80° C, até que uma solução levemente amarelada fosse obtida. Obtida a solução, adicionou-se, sob agitação, aproximadamente 1 mmol (54,0 mg) de borohidreto de potássio (KBH_4) e observou-se evolução gasosa da suspensão pálida que se formou lentamente. A reação foi deixada em refluxo por 4 h. Após esse período, resfriada a suspensão obtida, adicionou-se, à temperatura ambiente, 1 mmol (618,95 mg) de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, mantendo a agitação do sistema por cerca de 30 min, e observou-se instantânea mudança de coloração na suspensão, que se torna amarela intensa. O balão foi guardado vedado na geladeira.

Obteve-se aproximadamente 154,0 mg do complexo (massa complexo + massa de $\text{KBF}_4 = 280$ mg) , o que corresponde a um rendimento de cerca de 76% (para a formação do $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$).

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água : 3421(F); bandas de tioamida modificadas: 3236(o); 2923(f); 2852(f); 1639(F); 1618(F); 1583(F); 1524(f); 1433(f); 1343(f); 1251(F); bandas do ânion $[\text{BF}_4]^-$ coprecipitado: 1082(F); 1034(F); bandas de (ν BH) e de (ν NH) ausentes.

RMN ^{11}B (CD_3OD , ppm): δ -0,50 (largura 13,5 Hz), que indica a presença do KBF_4 coprecipitado; δ 19,08 (largura 28,8 Hz). A ressonância em δ 19,08 ppm indica que houve formação de ácido bórico, um produto de hidrólise.

b) Preparação do $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{dmpymt})_2\}(\text{BzCN})_n]$ em atmosfera de argônio e solvente seco e tratado.

Em um balão de 50 mL, adicionou-se cerca de 1 mmol (141,8 mg) de 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H) tiona em, aproximadamente, 20 mL de tolueno (PhCH_3) tratado e seco e em atmosfera inerte (argônio). Agitou-se o material à temperatura de, aproximadamente, 120° C, até que uma solução amarela fosse obtida. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 0,5 mmol (27,0 mg) de borohidreto de potássio (neste caso, evolução gasosa instantânea não foi observada) e uma suspensão pálida formou-se aos poucos. A reação foi deixada em refluxo por 4 h (até que fosse observado todo o consumo do borohidreto de potássio). Após esse período, resfriou-se a suspensão obtida e adicionou-se, à temperatura ambiente, aproximadamente 0,5 mmol (310,0 mg) de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$ – a agitação do sistema por cerca de 30 min. Houve instantânea mudança de aspecto visual da suspensão, que apresentou coloração laranjada intensa. O sólido suspenso precipitou instantaneamente com o cessar da agitação, dando origem a um composto de cor laranjada e água-mãe incolor. O balão foi guardado lacrado na geladeira. O sólido foi recristalizado em acetonitrila, dando origem a cristais bem formados.

Obteve-se aproximadamente 94,0 mg do complexo (massa complexo + massa de $\text{KBF}_4 \approx 157$ mg), o que corresponde a um rendimento de 93% (para a formação do $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$).

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água : 3430(F); bandas de tioamida modificadas: 2924(f); 1618(F); 1562(F); 1435(f); 1369(f); 1230(F); 1120(o); 986(f); 892(f); bandas do ânion $[\text{BF}_4^-]$ coprecipitado: 1084(F); 1038(F); bandas de (ν BH) e de (ν NH) ausentes.

Para as reações a e b:

DRX: As análises de raios X em monocristal dos dois produtos preparados *in situ* (a e b) revelaram a formação do mesmo cluster em ambas as reações – $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6]$.

5.4.2 – Tentativa de preparação do $[\text{Cu}\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}(\text{RCN})_n]$ – onde $\text{R} = \text{Bz}$

Na síntese desse complexo, utilizou-se como material de partida apenas o composto de coordenação $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, dada sua maior resistência à oxidação ao ar, que implica em uma maior praticidade em sua utilização.

I) A partir do ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ previamente preparado

Em um balão de 50 mL, adicionou-se cerca de 1 mmol (288,4 mg) do ligante escorpionato preparado $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ em, aproximadamente, 25 mL de acetonitrila. Agitou-se o sistema a temperatura ambiente, até que uma solução incolor fosse obtida. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 1 mmol (618,95 mg) de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, instante no qual a solução se torna levemente amarelada e, logo depois alaranjada escura. A agitação do sistema foi mantida por cerca de 30 min. A suspensão alaranjada deu origem a um sólido pálido, que foi filtrado e recristalizado em acetonitrila, que resultou em cristais pálidos no formato de agulhas.

Obteve-se aproximadamente 47 mg do complexo, o que corresponde a um rendimento de cerca de 35% (para a formação do $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$).

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água : 3468(m)/1650(f); bandas de tioamida modificadas: 2929(f); 2846(f); 1546(f); 1481(m); 1337(m); bandas do ânion $[\text{BF}_4^-]$ coprecipitado: 1083(F); 1035(F); 703(f); 534(f); 522(f); Bandas de (ν BH) e de (ν NH) ausentes; provável banda de (ν $\text{C}\equiv\text{N}$) do solvente (BzCN) na região entre 2400–2200 cm^{-1} .

DRX: As análises de raios X em monocristal do produto revelou a formação do cluster $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4]$.

II) A partir do ligante $\text{K}[\{\text{H}_2\text{B}(\text{tz})_2\}]$ preparado *in situ*

Em um balão de 50 mL, adicionou-se cerca de 2 mmol (242,5 mg) do ligante tiazolina-2-(1H)-tiona (tz), aproximadamente, 25 mL de fenilacetoneitrila. Refluxou-se o sistema à temperatura de, aproximadamente, 90°C, até que uma solução amarela clara fosse obtida. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 1 mmol (54,8 mg) de borohidreto de potássio (KBH₄). Foi mantido o refluxo do sistema por 4 h, o que produziu uma suspensão pálida. Resfriou-se a suspensão até a temperatura ambiente e adicionou-se cerca de 1 mmol (620,0 mg) de [Cu(BzCN)₄][BF₄], o que provocou instantânea mudança de coloração do sistema para amarelo e, em seguida, para alaranjado, durante os 30 min de agitação. O balão foi, em seguida, acondicionado na geladeira e, no outro dia, o material foi filtrado e lavado em diclorometano. O produto pálido obtido não originou cristais.

Obteve-se aproximadamente 69 mg do complexo, o que corresponde a um rendimento de cerca de 51% (para a formação do [Cu₄(tz)₄]).

P.f.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm⁻¹): (ν OH) de água : 3444(m)/1650(f); bandas de tioamida modificadas: 2925(f); 2852(f); 1526(f); 1485(m); 1338(m); bandas do ânion [BF₄]⁻ coprecipitado: 1083(F); 1035(F); 704(f); 534(f); 521(f); bandas de (ν BH) e de (ν NH) ausentes. Provável banda de (ν C≡N) do solvente (BzCN) na região entre 2400–2200 cm⁻¹.

5.4.3 – Tentativa de preparação do [Cu{HB(btz)₃}(RCN)_n] – onde R = Bz

Na síntese desse complexo, utilizou-se apenas o material de partida [Cu(BzCN)₄][BF₄]. As diferentes metodologias utilizadas, a saber:

I) A partir do ligante K[{H₂B(btz)₂}] previamente preparado (via condições de fusão)

Em um balão de 25 mL, adicionou-se cerca de 0,2 mmol (77 mg) do ligante escorpionato preparado K[{H₂B(tz)₂}] em, aproximadamente, 15 mL de fenilacetoneitrila. Refluxou-se o sistema à temperatura de aproximadamente 150

°C, até que uma suspensão pálida fosse obtida. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, cerca de 0,2 mmol (124 mg) de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, instante no qual a solução se torna levemente alaranjada. A agitação do sistema foi mantida por cerca de 30 min. O sólido pálido foi filtrado e lavado em acetonitrila.

Obteve-se cerca de 24 mg do sólido, o que corresponde a um rendimento de 22%.

P.f.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água: 3448(F)/1655(f); bandas de tioamida modificadas: 2927(f); 2852(f); 1459(m); 1422(m); 1352(m); 1254(f); 1121(F); 1053(F); 751(f); bandas do ânion $[\text{BF}_4^-]$ coprecipitado: 1082(F); 1034(F). bandas de B–H: 2375(m); 2293(m); 2225(m); bandas de (ν NH) ausentes.

RMN ^{11}B da fração sólida precipitada instantaneamente (BzCN, ppm):

δ -0,62 (largura 32,0 Hz, $I_b = 10$), que indica a presença do KBF_4 coprecipitado;

RMN ^{11}B da água-mãe (BzCN, ppm):

- δ -0,21 (largura 34,0 Hz, para $I_b = 10$), que indica que a formação de um produto de hidrólise intermediário ao ácido bórico.
- δ 20,82 (largura 52,0 Hz, para $I_b = 10$), que indica que a formação do ácido bórico.

II) Reação *in situ* em solvente (BzCN)

Em um balão de 50 mL, adicionou-se cerca de 2 mmol (336,4 mg) do ligante benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH) em, aproximadamente, 25 mL de fenilacetoneitrila (BzCN) e agitou-se o sistema até que o ligante fosse totalmente solubilizado. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, aproximadamente 1 mmol (54,7 mg) de KBH_4 , tendo sido observado nesse momento intensa evolução gasosa. Refluxou-se o sistema à temperatura média de 150 °C, por cerca de 4 h, até que uma suspensão pálida fosse obtida. Após resfriado o sistema, adicionou-se, a temperatura ambiente, cerca de 1 mmol (0,7 g) do

material de partida $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, e agitou-se o sistema por 30 min, o que provocou mudança instantânea de coloração da suspensão para amarela-ocre. O sólido em questão, não cristalino, foi filtrado à vácuo e lavado com poucas gotas de acetonitrila.

Obteve-se cerca de 354 mg do sólido, o que corresponde a um rendimento de 57%.

P.F.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água: 3418(o)/1632(f); bandas de tioamida modificadas: 4314(m); 3067(f); 1496(F); 1455(F); 1408(F); 1245(f); 1117(F); 1062(o); 1022(F); 1010(F); 751(m); bandas do ânion $[\text{BF}_4]^-$ coprecipitado: 1081(F); 1035(F); 698(f); 534(f); 522(f); bandas de (ν BH): 2379(m); 2278(m); 2213(m); bandas de (ν NH) ausentes.

RMN ^{11}B (DMSO- d_6 , ppm): δ -1,32 (relativo ao ânion $[\text{BF}_4]^-$).

III) Reação *in situ* em condições de fusão

Em um balão de 50 mL imerso em banho de areia, adicionou-se cerca de 105 mmol (18,0 g) de benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH). Elevou-se a temperatura do banho de areia até cerca de 190 °C e, com o ligante totalmente fundido, adicionou-se, lentamente cerca de 26 mmol (1,0 g) de KBH_4 , homogeneizando o sistema com o auxílio de um bastão de vidro, no que foi observada evolução gasosa intensa. Após o cessar da evolução do hidrogênio, adicionou-se ao sistema, ainda com o ligante fundido e sob a temperatura de cerca de 200 °C, cerca de 26 mmol (16,1 g) de $[\text{Cu}(\text{BzCN})_4][\text{BF}_4]$, o que promove a liberação de parte do ligante cianeto de benzila do material de partida de cobre(I) para o meio reacional como solvente. A extração do sólido amorfo amarelo-ocre ainda a quente é realizada pela adição de uma mistura tolueno:acetonitrila (1:1) ao sistema, na qual o produto decanta rapidamente. O sólido obtido, não-cristalino, foi filtrado à vácuo e lavado com poucas gotas de acetonitrila.

Obteve-se cerca de 9 mg do sólido, o que corresponde a um rendimento de 63%.

P.f.: até 300°C não houve fusão do material, nem decomposição.

IV (KBr, cm^{-1}): (ν OH) de água: 3428(m); bandas de tioamida modificadas: 3221(m); 3065(f); 2923(f); 1494(F); 1457(F); 1422(F); 1333(f); 923(f); 810(o); 739(F); 1010(F); 751(m); bandas do ânion $[\text{BF}_4]^-$ coprecipitado: 1078(F); 1035(F); 698(f); 527(f); bandas de (ν BH) e de (ν NH) ausentes. Provável banda de $\text{C}\equiv\text{N}$ do solvente (BzCN) na região em 2253 cm^{-1} .

RMN ^{11}B (DMSO- d_6) do produto precipitado instantaneamente: δ $-1,10$ (largura 10,0 Hz, para $I_b = 10$), relativo ao ânion $[\text{BF}_4]^-$.

RMN ^{11}B da água-mãe (MeCN+MeBz, ppm):

- δ 2,10 (largura 17,0 Hz, para $I_b = 10$), que indica que a formação de um produto de hidrólise intermediário ao ácido bórico.
- $\approx \delta$ 23 (intensidade residual) que indica que o início da formação do ácido bórico.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Rosette, M.; Roat-Malone.. *Bioinorganic Chemistry: A Short Course*. New York: Wiley, **2002**.
- [2] Kaim, W.; Schwederski, B.. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. Wiley, **1994**.
- [3] Aureliano, Manuel et al . Os semimetais na origem e evolução da vida. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, **2012**. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000500036&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 12 Jan. 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500036>.
- [4] Crichton, R. R.. *BioMetals*.. **14**, 99–112.
- [5] Balasubramanian, R.; Smith S.; Rawat S.; Yatsunyk L.; Stemmler T.. *Nature*. **2010**, *465*, 115–119.
- [6] Chan, S. I.; Wang V. C. C.; Lai J. C.H.; Yu S. S. F.; Chen P. P. Y.; Chen K. H. C.; Chen C. L.; Chan M. K.. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1992–1994.
- [7] Martinho, M.; Choi D. W.; DiSpirito A. A.; Antholine W. E.; Semrau J. D.; Münck E.. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15783–15785.
- [8] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [9] Raper, E. S.; Creighton, J. R.. *Inorg. Chim Acta.* **1998**, *271*, 57–64.
- [10] Castro, R.; Durán, M. L.; Garcia-Vazquez, J.A.; Romero, J.; Sousa, A.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schepectorrb, J.. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2559–2563.
- [11] Shi, M.; Jiang, J., *Chirality*. **2003**, 605–608.
- [12] Atkins, P. W.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller. M.; Armstrong, F.. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5th ed. New York: Oxford, **2010**.
- [13] Kitajima, N; Fujisawa, K.; Fujimoto, C.; Morooka, Y.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Toriumi, K.; Tatsumi, K.; Nakamura, A.. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1277-1291.
- [14] Than, R.; Feldman, A. A.. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 211-241.
- [15] Kitajima et al; Fujisawa, K.; Moro-oka, Y. J.. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8975-8976.
- [16] <http://www.pgu.uem.br/arquivos/documentos/me226c.pdf>. Acesso em 14 de janeiro de 2013.
- [17] Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S.. *Bioinorganic chemistry*. Univ. Science Books, **1994**.
- [18] Itoh, S.; Tachi, Y.. *Dalton Transactions*, **2006**, *38*, 4531-4538.

- [19] Pattinari, C.; *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands, Dedicated to Swiatoslaw Trofimenko*; London: Imperial College Press, **2008**.
- [20] Dias, H. V. R.; Kim, H.; *Organometallics*, **1996**, *15*, 5374-5379.
- [21] Dias, H. V. R.; Gorden, J. D.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 318-324.
- [22] Dias, H. V. R.; Wu, J.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 1511-1517.
- [23] Falcomer, V. A. S. **Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre(I) com Ligantes Heterocíclicos contendo Nitrogênio e Enxofre**. 2004. 69f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- [24] Nuss, G.; Saischek, G.; Harum, B. N.; Volpe, M.; Gatterer, K.; Belaj, F.; Mösch-Zanetti, N. C.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1991–2001.
- [25] Maria, L.; Moura, C.; Paulo, A.; Santos, I.C.; Santos, I.. *J.Org. Chem.* **2006**, *691*, 4773–4778.
- [26] Girasolo, M.A.; Di Salvo, C.; Schillaci, D.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G.. *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 4773–4783
- [27] Hadjidakou, S. K.; Demertzis, M. A.; Kubicki, M.; D. Kovala-Demertzi. *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 727–734.
- [28] Xanthopoulou, M.N.; Hadjidakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Kubicki, M.; Skoulika, S.; Bakas, T.; Baril, M.; Butler, I. S.. *Polyhedron*. **2008**, *27*, 3318–3324.
- [29] Garner, M.; Armstrong, D. R.; Reglinski, J.; Smith, W. E.; Wilson, R.; McKillop, J. H.. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1994**, *4*, 1357-1360.
- [30] Pellei, M.; Lobbia, G. G.; Papini, G.; Santini, C.. *Mini-rev org chem.* **2010**, *7* (3), 173-203.
- [31] Bollinger Jr, J. M. *Nature*. **2010**, *465*, p.40..
- [32] Ojo, J.F.; Slavin, P. A.; Reglinski, J.; Garner, M.; Spicer, M. D.; Kennedy, A. R.. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *313*, 15-20.
- [33] Beheshti, A.; Clegg, W.; Nobakht, V.; Mehr, M. P.; Russo, L.. *Dalton Transactions.* **2008**, 6641–6646.
- [34] Dodds, C. A.; Garner, M.; Reglinski, J.; Spicer, M. D.. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2733–2741.
- [35] Joshi, R.; Ahmad, N.; Ahmad Khan, S.; Adil Hashmi, A.. *J.Coord. Chem.* **2010**, *63*(5), 906–915.
- [36] *The Merck Index, Twelfth Edition*. New Jersey: Merck & Co., **1996**. p.1319.
- [37] Merck, *The Merck Index*. [online] Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., Inc. <<http://www.medicinescomplete.com/>> (Acesso em 17 de fevereiro de 2013).
- [38] Lippard, S. J., Melmed, K. M.. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*(15), 3929–3930.

- [39] Lippard, S. J., Ucko, D. A.. *Inorg.Chem.***1968**, 7(6), 1051–1056.
- [40] Falcomer, V. A. S.; Lemos, S. S.; Martins, G. B. C.; Casagrande, G. A.; Burrow, R. A.; Lang, E. S.. *Polyhedron*. **2007**, 14(31), 3871–3875.
- [41] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.;Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Pioneira, **2006**.
- [42] Azevedo, D. C.; Goulart, M. O. F.. *Quím. Nova*. **1997**, 20(2), 158-169
- [43] Claridge, D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. 2nd Edition T., Oxford: Elsevier Science, **2009**.
- [44] Batsala, G.K.; Dokorou , V.; Kourkoumelis, N.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Mavromoustakos, T.; Simcic, M.;Grdadolnik, S. G.; Hadjikakou, S.K.. *Inorg. Chim. Acta*. **2012**, 382,146–157.
- [45] Rao, C. N. R.; Venkataraghavan, R.. *Spectrochim. Acta*. **1962**, 18, 541–547.
- [46] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; New York: Pergamon Press, **1988**.

ANEXOS

ANEXO I – Tabelas

Tabela 1. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt}_6)]$ (para a célula não expandida).

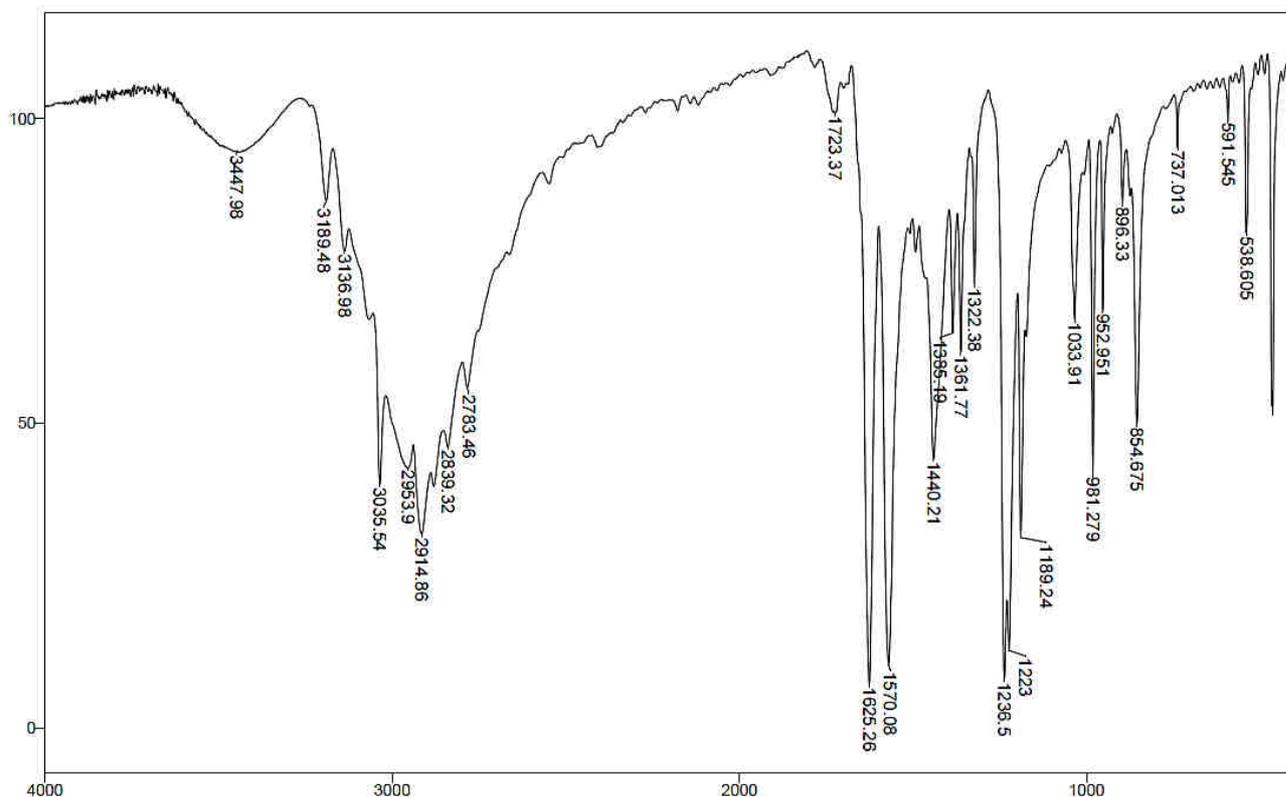
| | | |
|-------------------------------------|---|--------------------------|
| Fórmula Empírica | $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{S}_3$ | |
| Massa do Complexo | 608,21 | |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | |
| Grupo Espacial | P2(1)/n | |
| Dimensões da Cella Unitária | $a = 11,8886 \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 17,7428 \text{ \AA}$ | $\beta = 107,1220^\circ$ |
| | $c = 12,0359 \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ |
| Z | 4 | |
| Volume | 2426.30 \AA^3 | |
| Índice R final [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0275$ | |

Tabela 2. Principais comprimentos e ângulos de ligação para o $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt}_6)]$ (para a célula não expandida).

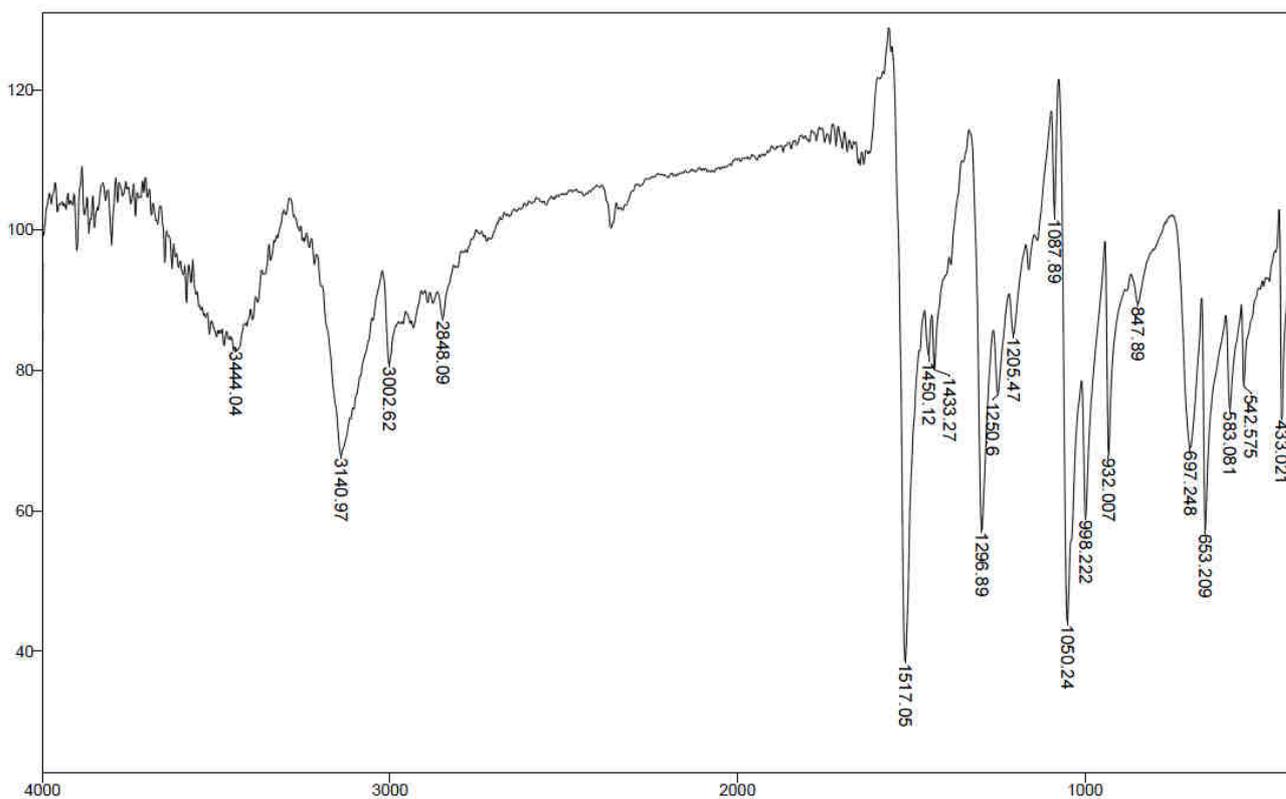
| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|------------|
| Cu(1)-N(6) | 2.029(3) | N(6)-Cu(1)-Cu(2) | 91.90(7) |
| Cu(1)-S(11) | 2.2333(9) | S(11)-Cu(1)-Cu(2) | 75.30(2) |
| Cu(1)-S(13) | 2.2605(8) | S(13)-Cu(1)-Cu(2) | 130.94(3) |
| Cu(1)-Cu(2) | 2.7316(5) | N(6)-Cu(1)-Cu(3) | 84.96(7) |
| Cu(1)-Cu(3) | 2.8521(5) | S(11)-Cu(1)-Cu(3) | 132.17(3) |
| Cu(3)-N(1) | 2.040(3) | S(13)-Cu(1)-Cu(3) | 73.64(2) |
| Cu(3)-S(10) | 2.2641(8) | Cu(2)-Cu(1)-Cu(3) | 68.140(14) |
| Cu(2)-N(3) | 2.019(2) | N(1)-Cu(3)-S(10) | 112.76(8) |
| Cu(2)-S(10) | 2.2360(9) | N(1)-Cu(3)-Cu(1) | 83.84(8) |
| Cu(2)-N(3) | 2.019(2) | S(10)-Cu(3)-Cu(1) | 74.09(2) |
| Cu(2)-S(10) | 2.2360(9) | N(3)-Cu(2)-S(10) | 123.41(8) |
| N(6)-Cu(1)-S(11) | 126.79(7) | N(3)-Cu(2)-Cu(1) | 91.25(7) |
| N(6)-Cu(1)-S(13) | 114.43(7) | S(10)-Cu(2)-Cu(1) | 77.03(2) |
| S(11)-Cu(1)-S(13) | 112.43(3) | Cu(2)-S(10)-Cu(3) | 88.12(3) |

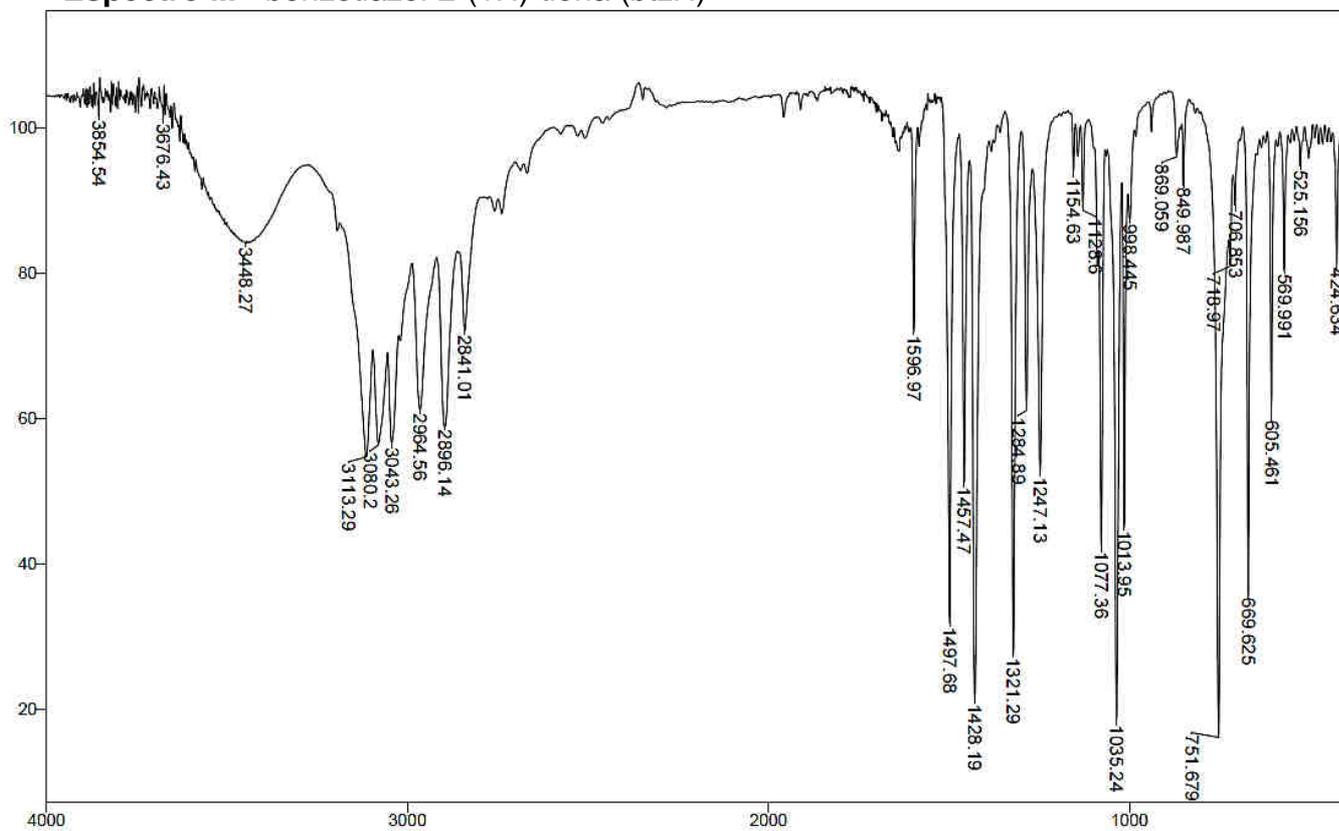
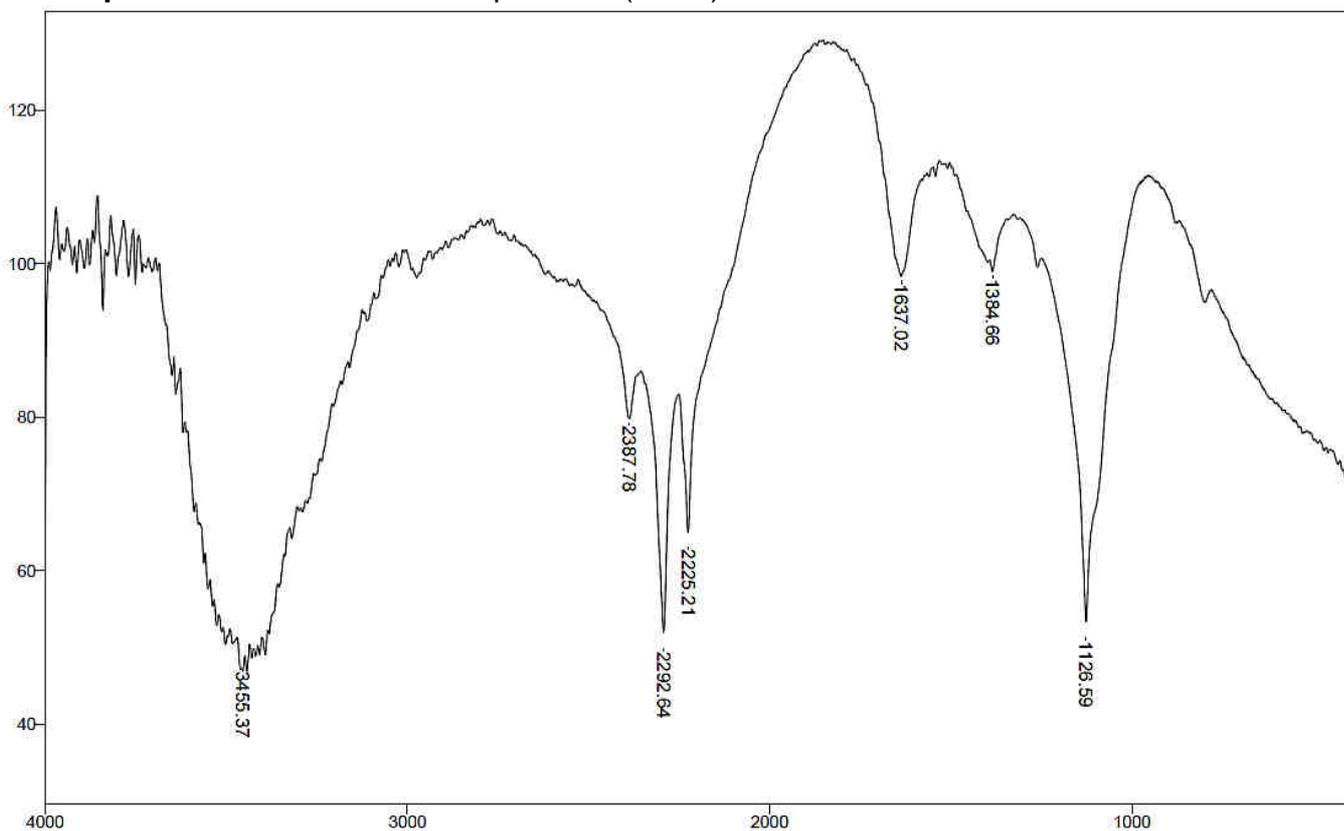
Anexo II – Espectros de Infravermelho dos Ligantes de Partida (matriz: KBr)

Espectro I - 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (dmpymtH)



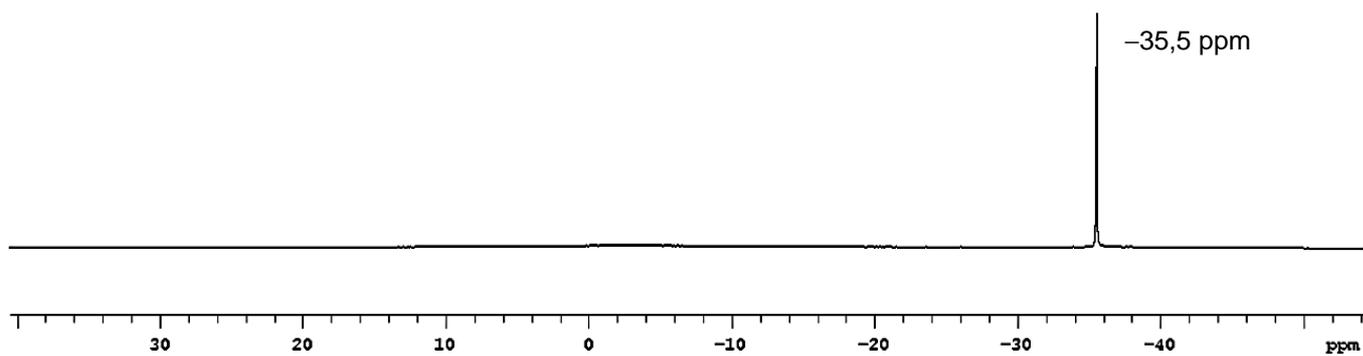
Espectro II - 2-tiazolina-2-(1H)-tiona (tzH)



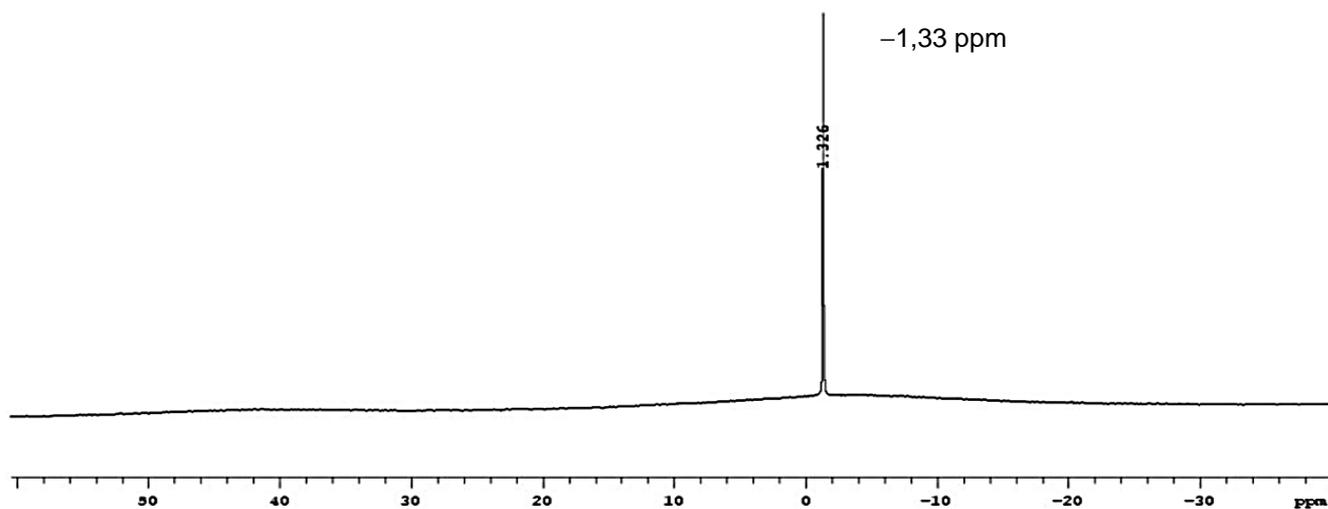
Espectro III - benzotiazol-2-(1H)-tiona (btzH)**Espectro IV – borohidreto de potássio (KBH₄)**

**Anexo III – Espectros de RMN de ^{11}B de
Compostos de Referência**

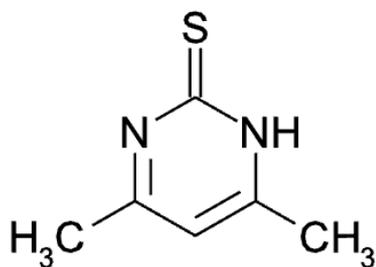
Espectro I – borohidreto de potássio (KBH_4) em DMSO-d_6



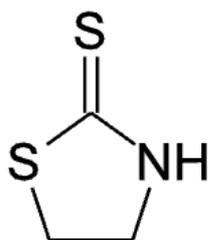
Espectro II – tetrafluoroborato de potássio (KBF_4) em DMSO-d_6



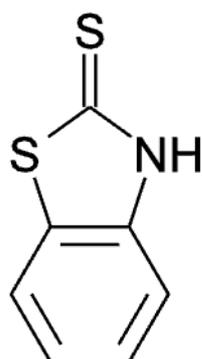
**Anexo IV – Fórmula Estrutural Plana dos
Ligantes Heterocíclicos utilizados nesse trabalho**



4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona – dmpymtH



tiazolina-2-(1H)-tiona – tzH



benzotiazol-2-(1H)-tiona – btzH