



Maria Silvestre Santos Viana

Licenciada em Química Aplicada

Síntese de complexos heterolépticos de cobre(I) como potenciais catalisadores da CuAAC

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Vitor João Salgueiro Rosa,
Investigador,
FCT NOVA

Co-orientadora: Clara Sofia Barreiro Gomes,
Investigadora,
FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Paula Cristina de Sério Branco

Arguente: Doutora Beatriz Royo Cantabrana

Vogal: Doutor Vitor João Salgueiro Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2021



Síntese de complexos heterolepticos de cobre(I) como potenciais catalisadores da CuAAC
Maria Viana

2021



Maria Silvestre Santos Viana

Licenciada em Química Aplicada

Síntese de complexos heterolépticos de cobre(I) como potenciais catalisadores da CuAAC

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Vitor João Salgueiro Rosa,
Investigador,
FCT NOVA

Co-orientadora: Clara Sofia Barreiro Gomes,
Investigadora,
FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Paula Cristina de Sério Branco

Arguente: Doutora Beatriz Royo Cantabrana

Vogal: Doutor Vitor João Salgueiro Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2021

Síntese de complexos heterolépticos de cobre(I) como potenciais catalisadores da CuAAC

Copyright © Maria Silvestre Santos Viana, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Para começar, por este trabalho, quero agradecer especialmente aos meus orientadores, Vitor Rosa e Clara Gomes, que me receberam um pouco caída do céu, e que devido à pandemia, aguentaram-me bem mais do que esperavam. Por serem sempre tão prestáveis, divertidos, por me incentivarem e ouvirem sempre as minhas ideias e críticas despertando ainda mais em mim o gosto pela Química como ciência. Mas, acima de tudo, por não me esquartejarem por fazer tudo de véspera.

Pelos anos nesta casa, poderia agradecer a tanta gente e situações que esta tese teria o dobro do tamanho. Mas ficando-me pela tese e este ano (e meio) não posso deixar de agradecer particularmente aos Velhotes. Ao André Seco por todo o incentivo, conversas tardias e companhia e até neste ano não ser capaz de evitar mais trabalho, mas bendito Verão com Ciência! Ao Micael Paulino pelo *shade*, companhia e amizade na depressão pós-mau dia de trabalho e por ser tão capaz de puxar assuntos sérios como de fazer esquecer-los. À Liliana Gomes e à Rita Anastácio que não consigo falar de uma sem a outra, ao subgrupo que é as “3 (qualquer coisa)”, pelos bons jantares, idas à praia, cafés de gajas e de costura ao longo das nossas teses que mesmo desfasadas sempre pareceram simultâneas, ainda assim deixando espaço para eu ser capaz de ajudar e aconselhar; obrigada por me acolherem. E claro, ao João Sarrato, que apesar de pertencer ao grupo ocupa um lugar muito mais especial para mim, tem sido o meu amparo e quero agradecer-lhe por tudo, pois deu-me sempre um apoio incondicional nos dias bons e nos menos bons, nas descobertas e desilusões com o laboratório, e em tudo o resto, pelo que eu não poderia desejar melhor.

Quero agradecer também ao Mani, que apesar de estar ocupado com a sua tese nunca deixou de me ajudar e procurou sempre a melhor forma para o fazer. À Ana Teresa Lopes que sempre se mostrou disponível e que, não sei como, nunca reclamou comigo por tudo o que lhe pedi. À Carla pela sua gentileza e por ser o doce de pessoa que é. Ao laboratório 412 e a todos os alunos de Projeto que por lá passaram entretanto, especialmente ao João, Marta e Rita que foram os primeiros com que me cruzei e receberam-me de braços abertos.

Não posso deixar de mencionar também algumas pessoas que mesmo não estando tão presentes no meu dia-a-dia deixaram a sua marca. À Carolina Veneno, Dany Trifonova, Gabriela Malta, Hugo da Paz, Henrique Mourão agradeço a amizade e todos os encontros e ocasiões de pôr a conversa em dia. E também ao Carlos Gonçalves e Rita de Jesus, que apesar da distância, mas também graças a ela, se revelaram como inspirações para mim.

Por último, para terminar em grande. Quero agradecer a toda a minha família, particularmente aos meus pais que me proporcionaram tudo e chegar até aqui sem o apoio deles não seria de todo uma possibilidade. Aos meus irmãos Hélder e Helena, que adoro e admiro desde que tenho memória, pela grande paciência que tiveram de arranjar e manter para aturar a “pequena”. E, também à minha avó Assunção, que desde cedo cuidou de mim e cada vez mais percebo o quão valiosa é a sua maneira de ver o mundo, pelo que aspiro também um dia ser assim.

Resumo

A procura de processos mais sustentáveis é atualmente um dos maiores impulsionadores da investigação em Química. Entre estes, catálise. Este trabalho foca-se na CuAAC, cicloadição azida-alcino catalisada por cobre, que tem sido alvo de vários estudos nos últimos 20 anos por diversos grupos de investigação. O uso de aditivos, espécies halogenadas e a purificação dos produtos são dos grandes problemas apontados nesta reação que necessitam de solução.¹

Tem sido publicado com bons resultados o uso de complexos de cobre contendo ligandos NHC, carbeno N-heterocíclico, ou fosfina em diferentes trabalhos, mas sem uma comparação direta. Com este propósito, foram sintetizadas duas famílias de complexos heterolépticos de cobre(I) contendo ligandos BIAN (bis(aril)acenaftenodiimina) e fosfina, ou BIAN e NHC, de forma a poder comparar a eficiência dos mesmos na CuAAC. Foram também utilizados diferentes contra-íões de forma a averiguar o seu efeito e importância no *design* de catalisadores.

Partindo de descobertas publicadas anteriormente pelo grupo de investigação,^{2,3} utilizaram-se ligandos BIAN com grupos eletrodadores, e trifenilfosfina, por ser um ligando monodentado e facilitar a dissociação, na síntese de nove complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$. Prepararam-se ligandos NHC na forma de sais de imidazólio, usualmente utilizados como ligandos neste tipo de complexos, e também um novo contendo 4-*i*Pr-C₆H₅ como grupo arilo. Estes foram utilizados em conjunto com ligandos BIAN na síntese de cinco complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$.

Todos os complexos foram caracterizados por espectroscopia 1D- e 2D-RMN mono e heteronuclear, IV, AE, LC/MS e, quando possível, UV-Vis e difração de raios-X. Foi testada a sua eficiência na reação de CuAAC utilizando diferentes condições, de forma a determinar qual o melhor sistema e o melhor catalisador, que foi posteriormente utilizado na preparação de diferentes 1,2,3-triazoles.

Palavras-chave: CuAAC, BIAN, NHC, cobre(I), complexos heterolépticos, triazoles.

Abstract

The search for more sustainable processes is currently one of the main drivers of research in Chemistry. Enter, catalysis. This work focuses on CuAAC, copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, which has been the subject of several studies in the last 20 years by several research groups. The use of additives, halogenated species and the purification of the products are some of the major problems pointed out in this reaction that need a solution.¹

It has been published the use of copper complexes containing NHC ligands, N-heterocyclic carbene, or phosphine in different works with good results, but without a direct comparison. For this purpose, two families of heteroleptic copper(I) complexes containing BIAN (bis(aryl)acenaphthenediimine) and phosphine or BIAN and NHC ligands were synthesized, to compare their efficiency in CuAAC. Different counter-ions were also used to ascertain their effect and importance in the catalysts' design.

Based on previous findings by the research group,^{2,3} BIAN ligands with electron donating groups and triphenylphosphine, which facilitates dissociation, were used in the synthesis of nine complexes of the $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ type. NHC ligands were prepared in the form of imidazolium salts, commonly used as ligands in this type of complexes, including a new one containing 4-*i*Pr-C₆H₅ as aryl groups. These were used together with BIAN ligands in the synthesis of $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ type complexes.

All complexes were characterized by 1D- and 2D-mono and heteronuclear NMR spectroscopy, IR, EA, LC/MS and, when possible, UV-Vis and X-ray diffraction. Their efficiency in the CuAAC reaction was tested under different conditions, in order to determine the best system and the best catalyst, which was later used in the preparation of different 1,2,3-triazoles.

Keywords: CuAAC, BIAN, NHC, copper(I), heteroleptic complexes, triazoles.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1.	CuAAC.....	2
1.2.	Complexos heterolépticos de cobre(I).....	5
1.3.	Ligandos	6
1.4.	<i>Design</i> de catalisadores para CuAAC.....	7
1.5.	Objetivos.....	8
2	Discussão de Resultados.....	9
2.1.	Ligandos BIAN.....	9
2.1.1.	Síntese	9
2.1.2.	Caracterização Estrutural	10
2.2.	Complexos fosfina	12
2.2.1.	Síntese	12
2.2.2.	Caracterização Estrutural	14
2.2.3.	Estudos Catalíticos.....	23
2.3.	Ligandos NHC	28
2.3.1.	Síntese	28
2.3.2.	Caracterização Estrutural	30
2.4.	Complexos NHC.....	31
2.4.1.	Síntese	31
2.4.2.	Caracterização Estrutural	33
2.4.3.	Estudos catalíticos.....	38
2.5.	Catálise - Fosfina vs. NHC	39
3	Procedimentos.....	41
3.1.	Procedimentos Gerais	41
3.2.	Síntese de ligandos BIAN	42
3.3.	Síntese de complexos fosfina	44
3.3.1.	[Cu(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂]X.....	44
3.3.2.	[Cu(BIAN)(PPh ₃) ₂]X.....	45
3.4.	Síntese de ligandos NHC	51
3.4.1.	Diiminas iniciais	52
3.4.2.	Sais de imidazólio.....	53

3.5.	Síntese de complexos NHC	55
3.5.1.	[Cu(Cl)(NHC)]	55
3.5.2.	[Cu(BIAN)(NHC)]PF ₆	57
3.6.	Catálise	60
3.6.1.	Azidas	60
3.6.2.	Procedimentos CuAAC	61
3.6.3.	Triazoles	61
4	Conclusões e Perspetivas Futuras	65
5	Bibliografia	67
6	Anexos	A1

Lista de Figuras

Figura 1.1 - A : Representação do processo de catálise heterogênea; B : Representação do processo de catálise homogênea; C : Representação do processo de biocatálise.	1
Figura 1.2 - A : Exemplo de acoplamento Sonogashira, acoplamento entre alcinos terminais e haletos vinílicos/aromáticos; B : Exemplo de metátese de olefinas, permite a troca de substituintes entre olefinas; C : Epoxidação de Sharpless, epoxidação enantiosseletiva de álcoois alílicos proquirais.	2
Figura 1.3 - A : Reação de Huisgen entre azida e alcino; B : CuAAC.	3
Figura 1.4 - Ciclo catalítico CuAAC. ¹⁷	3
Figura 1.5 – Alguns exemplos de resultados de diversas publicações sobre CuAAC; A : Síntese de peptidotriazoles em fase sólida por Meldal <i>et. al.</i> em 2002; ¹² B : Sistema de catálise com formação de Cu(I) <i>in situ</i> por Sharpless <i>et. al.</i> em 2002; ¹³ C : Uso de TBTA como estabilizador de Cu(I) por Fokin <i>et. al.</i> em 2004; ²⁰ D : Complexos [Cu(NHC) ₂]X a <i>low loading</i> por Nolan e Díez-González em 2008; ²¹ E : [Cu(Br)(PPh ₃) ₂] em estritas condições <i>click</i> por Díez-González e Lal em 2011; ²² F : Uso de complexos heterolépticos de Cu(I) contendo NHC por Cazin <i>et. al.</i> em 2012; ²³ G : Uso de complexos de Cu(I) contendo NHC abnormais por Mandal <i>et. al.</i> em 2013. ²⁴	4
Figura 1.6 - Estratégia criada por Schmittel <i>et. al.</i> ²⁸	5
Figura 1.7 - Resumo das observações de qual o tipo de complexo com maior eficiência na CuAAC registadas por Li <i>et. al.</i> ^{2,3}	6
Figura 1.8 - Exemplos de ligandos comuns com átomos coordenantes N, P ou C na primeira, segunda e terceira linhas respetivamente. ^{33,35,36}	7
Figura 2.1 - Ampliação da zona aromática dos espetros de ¹ H RMN do ligando L1 livre e do complexo [Zn((4-Me-C ₆ H ₄) ₂ BIAN)Cl ₂] em CDCl ₃	10
Figura 2.2 - Expansão da sobreposição dos espetros de ¹ H RMN dos ligandos L1 - L5 em CDCl ₃	11
Figura 2.3 - A : Estrutura obtida do ligando L3 , hidrogénios omitidos para clareza; B : Estrutura de L3	11
Figura 2.4 - Complexos de cobre previamente reportados, preparados neste trabalho para poder comparar a sua eficiência catalítica sob as mesmas condições reacionais. ^{22,50}	14
Figura 2.5 - A : Complexo 3' , estrutura obtida da leitura do cristal da tentativa de cristalização do complexo 3 , anião e hidrogénios omitidos para clareza; B : Estrutura do complexo 3'	14
Figura 2.6 - Ampliação da sobreposição dos espetros de IV do complexo 3 e da mistura 3+3' normalizados entre 0 e 1, com identificação da região 1300 – 1370 cm ⁻¹	15
Figura 2.7 - Sobreposição dos espetros de UV-Vis dos complexos 1 , 2 , 3 e 3+3'	15
Figura 2.8 – Ampliação da sobreposição dos espetros de ¹ H RMN dos complexos 1 , 2 e 3 e ligando L1 , em CDCl ₃	17

Figura 2.9 - Ampliação da sobreposição dos espectros de IV dos complexos 1 , 2 e 3 normalizados entre 0 e 1 e identificação das regiões correspondentes aos contra-íões.	17
Figura 2.10 - Sobreposição dos espectros de UV-Vis dos complexos 1 – 9 e ligandos L1 – L3	20
Figura 2.11 - A : Desenho <i>Mercury</i> da estrutura molecular do catião do complexo 1 ; B : Desenho <i>Mercury</i> da estrutura molecular do catião do complexo 3 . Grupos fenilo dos ligandos PPh ₃ em <i>wireframe</i> , e hidrogénios, aniões e solventes omitidos para clareza.	21
Figura 2.12 - Desenho <i>Mercury</i> das estruturas moleculares dos catiões presentes na unidade assimétrica do complexo 2 . Grupos fenilo dos ligandos PPh ₃ em <i>wireframe</i> , e hidrogénios e aniões omitidos para clareza.	21
Figura 2.13 - A : Desenho <i>Mercury</i> da estrutura molecular do catião do complexo 5 ; B : Desenho <i>Mercury</i> da estrutura molecular do catião do complexo 8 . Grupos fenilo dos ligandos PPh ₃ em <i>wireframe</i> , e hidrogénios e aniões omitidos para clareza.	21
Figura 2.14 - A : Ângulo diedro ω , entre grupos arilo do ligando BIAN; B : Ângulo φ , entre grupos arilo e acenafteno do ligando BIAN; C : Ângulo θ , entre ligando BIAN e plano definido por P-Cu-P.	22
Figura 2.15 - Rendimentos isolados obtidos da eficiência dos complexos 4 – 6 em diversos solventes segundo as condições descritas no Esquema 2.7, e rendimentos isolados obtido em <i>neat</i> para comparação. Os resultados apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes.	26
Figura 2.16 - Expansão da sobreposição da região aromática dos espectros de ¹ H RMN dos sais de imidazólio xiii – xix , todos em CDCl ₃ exceto xviii em DMSO- <i>d</i> ⁶	31
Figura 2.17 - Expansão da sobreposição dos espectros de ¹ H RMN dos complexos [Cu(Cl)(NHC)] em CDCl ₃	33
Figura 2.18 - Expansão da sobreposição dos espectros de ¹ H RMN dos complexos 10 - 14 em CDCl ₃	34
Figura 2.19 - Ampliação da sobreposição dos espectros de IV dos complexos 10 , 13 e 14 normalizados entre 0 e 1 e identificação da região correspondente ao contra-íão. Foi omitido o complexo 11 para clareza, uma vez que a diferença de ligando BIAN não tem diferenças significativas no espectro de IV.	36
Figura 2.20 - Desenho <i>Mercury</i> da estrutura molecular do catião do complexo 13 . Grupos isopropilo do ligando NHC em <i>wireframe</i> , e hidrogénios, anião e solvente omitidos para clareza.	37
Figura 2.21 – A : Ângulo diedro τ , entre grupos arilo do ligando NHC; B : Ângulo ρ , entre grupos arilo e imidazol do ligando NHC; C : Ângulo θ , entre ligando BIAN e ligando NHC.	37

Lista de Esquemas

Esquema 2.1 - A : Síntese método <i>template</i> ; ⁴³ B : Síntese método clássico reação base de Schiff. ⁴⁴ Diferentes ligandos BIAN sintetizados.	9
Esquema 2.2 - Complexos fosfina sintetizados.	12
Esquema 2.3 - Síntese dos complexos [Cu(BIAN)(PPh ₃) ₂]X. ²	13
Esquema 2.4 – Síntese dos complexos [Cu(BIAN)(PPh ₃) ₂]NO ₃ . ^{47,48}	13
Esquema 2.5 - Possível equilíbrio entre as espécies 3 e 3'	16
Esquema 2.6 – Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos 1 – 9	24
Esquema 2.7 - Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos 4 – 6 em água, DMSO, acetona, THF, tolueno ou hexano (1 mL).	26
Esquema 2.8 - <i>Scope</i> de azidas e alcinos na CuAAC utilizando o complexo 6 como catalisador. *1 mol% catalisador. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes, e os rendimentos isolados estão representados entre ().	27
Esquema 2.9 – Precursores de ligandos NHC sintetizados.	28
Esquema 2.10 – Síntese dos precursores dos ligandos NHC.	29
Esquema 2.12 - Síntese dos complexos [Cu(Cl)(NHC)]. ⁶³	31
Esquema 2.13 - Síntese dos complexos 10 - 14 . ⁶⁴	32
Esquema 2.14 – Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos 10 , 11 e 12	38

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Resultados da caracterização dos complexos **1 – 9**: desvios de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN apresentados em ppm; bandas de UV-Vis representadas pelo comprimento de onda dos máximos de absorção em nm com os coeficientes de extinção molar correspondentes em $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; bandas de IV representadas pelo número de onda dos máximos de transmitância em cm^{-1} , intensidade da banda; análise elementar representada pela fórmula molecular do complexo mais diclorometano nos casos em que este foi observado, discriminada por composição elementar calculada (prevista) e obtida; e picos de análise de espectrometria de massa em m/z em modo positivo e modo negativo, apresentados com identificação do íon por pico assim como identificação do íon molecular por (100 %) em cada análise..... 18

Tabela 2.2 - Dados de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros selecionados dos cinco complexos **1, 2, 3, 5 e 8** e ligando **L3**. 22

Tabela 2.3 – Resultados obtidos e outros publicados em literatura da eficiência dos complexos **1 – 9**,^{22,50} precursores dos complexos e outros complexos previamente reportados na reação CuAAC representada no Esquema 2.6 em condições *neat* a 25 °C. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes, assim como os rendimentos isolados..... 24

Tabela 2.4 - Resultados da caracterização dos complexos **10 – 14** exceto **12**: desvios de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do carbono carbénico (C-Cu) apresentados em ppm; bandas de IV representadas pelo número de onda dos máximos de transmitância em cm^{-1} , intensidade da banda; análise elementar representada pela fórmula molecular do complexo discriminada por composição elementar calculada (prevista) e obtida; e picos de análise de espectrometria de massa em m/z em modo positivo e modo negativo, apresentados com identificação do íon por pico assim como identificação do íon molecular por (100 %) em cada análise..... 35

Tabela 2.5 - Dados de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros selecionados do complexo **13**. 37

Tabela 2.6 - Resultados obtidos da eficiência dos complexos **10, 11 e 11** na reação CuAAC representada no Esquema 2.14. 38

1

Introdução

O ponto em que a sociedade se encontra atualmente, com o grande salto civilizacional do último século que melhorou a qualidade de vida de milhões de pessoas, tem como um dos grandes causadores o desenvolvimento da Química como ciência e tecnologia. Desde as descobertas de novos materiais como borracha vulcanizada ou plásticos, ao campo da medicina com novos fármacos e o uso de raios-X, ao desenvolvimento agrícola graças ao processo de Haber-Bosch, à energia com as baterias de lítio, entre outros, é difícil encontrar um aspeto do nosso dia-a-dia que não tenha por trás um processo químico importante.^{4,5}

E tal como a Química permitiu muito dos desenvolvimentos alcançados, gerou, por conseguinte, alguns excessos, basta voltar a olhar para o exemplo dos plásticos. Aqui entra a Química Verde nos anos 90, em que foi estabelecido o conceito assim como definidos os seus Princípios. Que, têm por objetivo reduzir o impacto ambiental dos processos utilizados, desde o gasto de energia aos recursos necessários planeando desde o seu início com o propósito em mente.^{6,7}

De entre estes Princípios da Química Verde destaca-se a Catálise. Além de reduzir o consumo de energia e de outros recursos, consoante o tipo de reação, possibilita ainda resultados inéditos.⁸

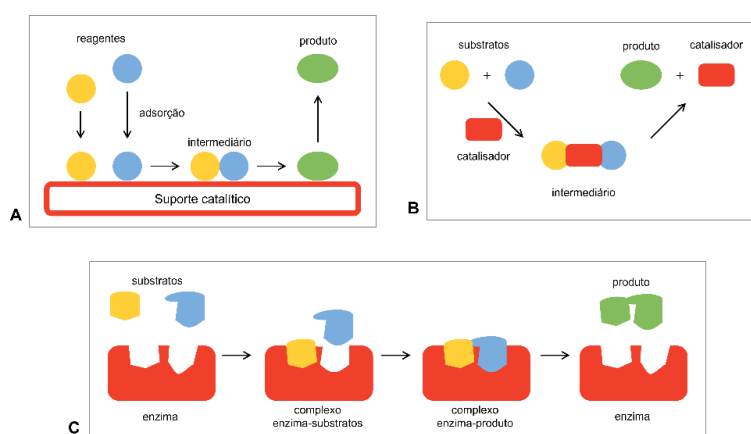


Figura 1.1 - **A:** Representação do processo de catálise heterogênea; **B:** Representação do processo de catálise homogênea; **C:** Representação do processo de biocatálise.

É acima de tudo um fenómeno cinético, acelera a velocidade de reações e baixa a energia de ativação. É normalmente dividida em três grandes classes: catálise heterogénea, homogénea e biocatálise (Figura 1.1). As catálises heterogénea e homogénea diferem no estado físico do catalisador em relação aos substratos. E, ainda que tecnicamente a biocatálise possa ser considerada um tipo de catálise homogénea, estas são diferenciadas pelas aplicações, tipos de catalisadores e meios utilizados. Mas principalmente as três classes são diferenciadas pela área que as estuda em detalhe. É por esta razão que também se criaram terminologias distintas para processos ubíquos aos três tipos. Biocatálise tem ficado sob a alçada da biologia e bioquímica; a catálise heterogénea tem na sua origem química de estado sólido e de superfícies, sendo atualmente estudada principalmente de uma perspetiva de aplicação prática e de engenharia; e a catálise homogénea tem sido mais desenvolvida pelas áreas de química orgânica/organometálica.⁸ É nesta última que se focará este trabalho e será referida como catálise no contexto do mesmo.

Na Figura 1.2, estão representados alguns exemplos de sínteses de compostos possíveis em apenas um passo graças ao uso de dado catalisador, quer pela natureza da reação ou estereo- ou regioseletividade do produto.⁹

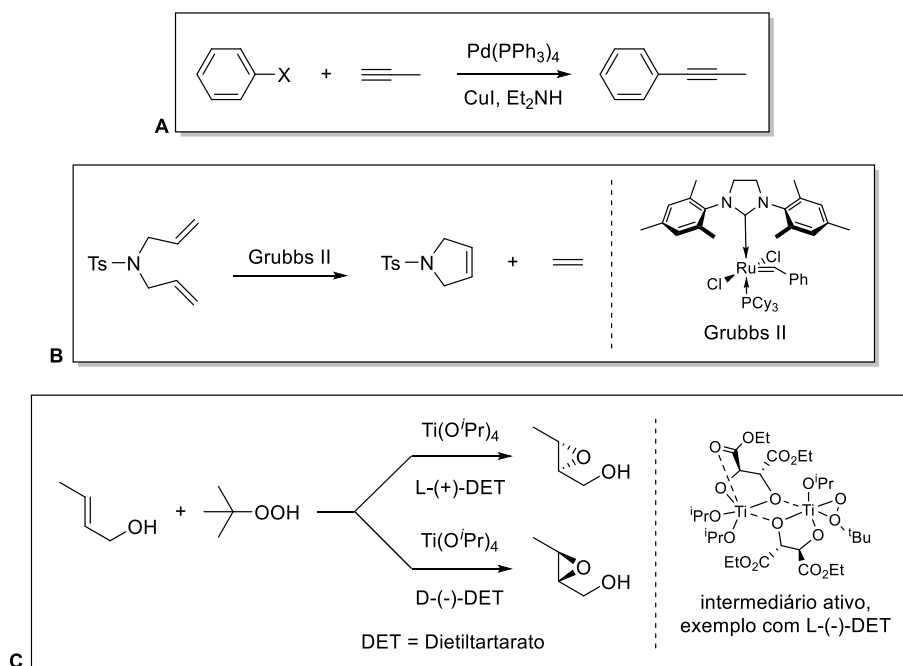


Figura 1.2 - **A**: Exemplo de acoplamento Sonogashira, acoplamento entre alcinos terminais e haletos vinílicos/aromáticos; **B**: Exemplo de metátese de olefinas, permite a troca de substituintes entre olefinas; **C**: Epoxidação de Sharpless, epoxidação enantiosseletiva de álcoois alílicos proquirais.

1.1. CuAAC

A CuAAC, cicloadição azida-alcino catalisada por cobre, é um exemplo de catálise que é uma variante de uma reação previamente conhecida, a reação de Huisgen ou reação de cicloadição 1,3-dipolar.¹⁰ Esta reação era aplicada desde os anos 60 para a obtenção de um heterociclo de 5 membros, no entanto necessitava usualmente de altas temperaturas e tempo, obtendo-se uma mistura de regioisómeros.¹¹

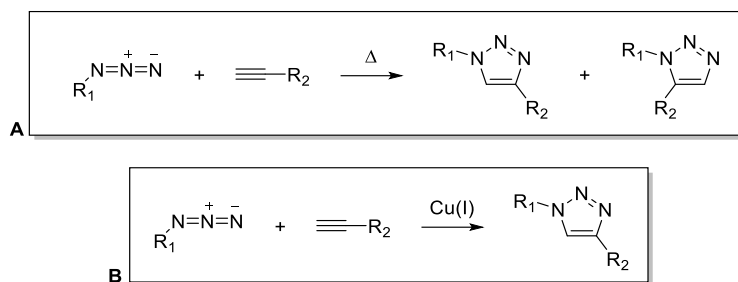


Figura 1.3 - **A:** Reação de Huisgen entre azida e alcino; **B:** CuAAC.

Em 2002 foi independentemente publicado por Meldal e Sharpless,^{12,13} o uso de Cu(I) para obtenção do isômero 1,2,3-triazole-1,4-substituído, que resultou em contínuos estudos da CuAAC até aos dias de hoje. Foi assim, adicionada à família de *click chemistry*, estipulada por Sharpless no ano anterior como reações com altos rendimentos, de purificação fácil, estereoespecíficas, que utilizam condições suaves (idealmente também insensíveis à água e oxigênio), com reagentes facilmente disponíveis e ou solventes benignos ou nenhum.¹⁴ É, portanto, crucial um *low loading* de catalisador para satisfazer os critérios expostos, visto que este aparenta ser o maior problema apontado pela dificuldade de purificação dos produtos.¹⁵

Na sua primeira publicação sobre CuAAC, Sharpless *et. al.* reportaram uma proposta mecanística para o ciclo catalítico deste tipo de reação.¹³ No entanto, esta foi posteriormente desacreditada quando foram feitos diversos estudos que indicavam a impossibilidade de participação de apenas um átomo de cobre na reação.¹⁵⁻¹⁷ O ciclo catalítico atualmente aceite, sugere a participação de dois átomos de cobre que cooperam para a formação regioseletiva do triazole 1,4-sustituído (Figura 1.4).

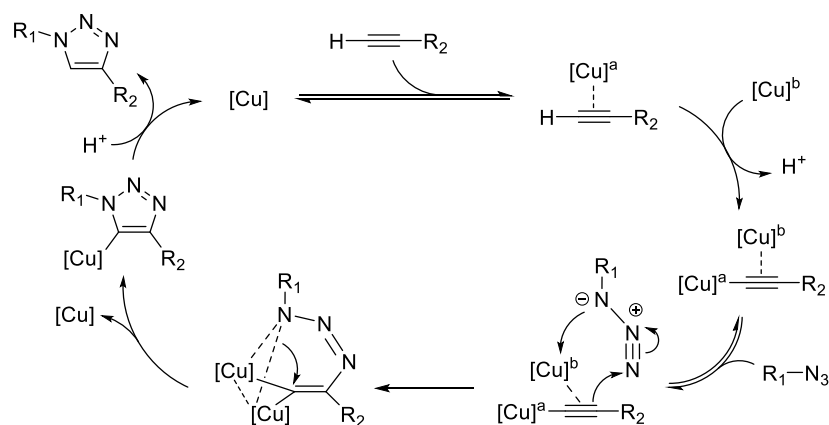


Figura 1.4 - Ciclo catalítico CuAAC.¹⁷

Esta descoberta descolou com grande impulso, não só por ser um novo método de *click chemistry*, mas também pelo anel de triazole obtido que por sua vez tem aplicações nas mais diversas áreas: fármacos, síntese orgânica, polímeros e materiais, química supramolecular e imagiologia de fluorescência.⁷ Além da CuAAC, foram também entretanto reportados outros catalisadores que originam apenas o isômero 1,4-substituído, utilizando prata ou zinco;^{7,18} o isômero 1,5-substituído utilizando rutênio ou níquel;⁷ e ainda recentemente um politriazole utilizando irídio.¹⁹ Pelo que, estas reações são usualmente denominadas por MAAC, em que M é o metal utilizado como catalisador.

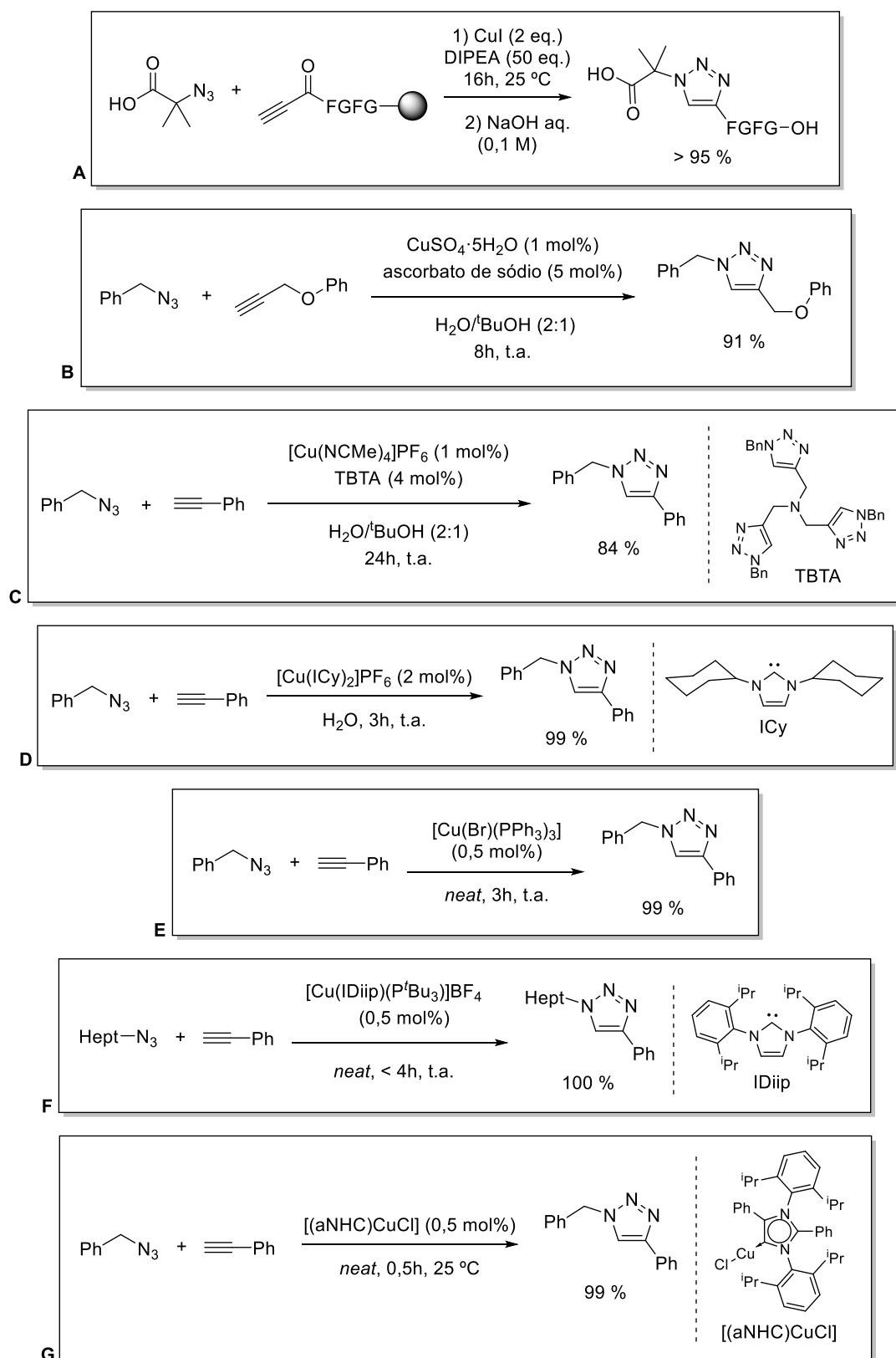


Figura 1.5 – Alguns exemplos de resultados de diversas publicações sobre CuAAC; **A**: Síntese de peptidotriazoles em fase sólida por Meldal *et. al.* em 2002;¹² **B**: Sistema de catálise com formação de Cu(I) *in situ* por Sharpless *et. al.* em 2002;¹³ **C**: Uso de TBTA como estabilizador de Cu(I) por Fokin *et. al.* em 2004;²⁰ **D**: Complexos [Cu(NHC)₂]X a *low loading* por Nolan e Díez-González em 2008;²¹ **E**: [Cu(Br)(PPh₃)₂] em estritas condições *click* por Díez-González e Lal em 2011;²² **F**: Uso de complexos heteroléticos de Cu(I) contendo NHC por Cazin *et. al.* em 2012;²³ **G**: Uso de complexos de Cu(I) contendo NHC abnormais por Mandal *et. al.* em 2013.²⁴

Apesar da enorme pesquisa sobre a CuAAC que se tem feito nos últimos vinte anos, existem exemplos de compostos de cobre mais comuns quando se utiliza esta reação rotineiramente, tanto cobre elementar como cobre(II) ou cobre(I), mantendo como espécie ativa o cobre com estado de oxidação +1.²⁵ No uso de cobre elementar, é utilizada uma fita/aparas de cobre metálico ou *clusters* de cobre nanométrico, que sofrendo oxidação a cobre(I) *in situ* catalisam a cicloadição. É por vezes aplicada radiação microondas para acelerar o processo que é tipicamente mais moroso que outros sistemas. A facilidade de purificação dos produtos é a grande vantagem deste método. O uso de sais de cobre(II) requer o uso de um aditivo, que reduza a espécie de cobre *in situ*, normalmente um ligando adicionado em excesso de 10 vezes, como ascorbato de sódio ou TBTA (tris(benziltriazolilmetil)amina). A maior vantagem deste método é a sua grande aplicabilidade pela compatibilidade com oxigênio e água, altos rendimentos e poucos produtos secundários, sendo o catalisador mais comum. Contudo, requerem, em geral, um uso em maiores quantidades de metal e a necessidade de usar aditivos, dificultando a sua separação dos produtos. Quando são utilizadas diretamente espécies de cobre(I), esta é ativa e sofre as trocas de ligando necessárias no ciclo catalítico, sem necessidade de “pré-ativação”.¹⁵

1.2. Complexos heterolépticos de cobre(I)

Complexos heterolépticos são complexos que contêm na sua esfera de coordenação diferentes ligandos. Até ao fim dos anos 90, complexos heterolépticos eram notoriamente difíceis de obter com outros metais além de Ru(II,III), devido aos rápidos processos de permuta de ligando, contrariamente ao caso do ruténio que exhibe uma cinética de permuta lenta.^{26,27} Em 1997, foi reportada a implementação de uma nova estratégia por Schmittel *et. al.*,²⁸ que consiste em utilizar ligandos volumosos que não permitem a formação dos complexos homolépticos, particularmente ligandos NN, phen (fenantrolina) com substituintes nas posições 2- e 9- e subsequente adição de diferentes fenantrolinas (Figura 1.6), ou ligandos PP mais tarde.²⁹ Desde então, foram também desenhadas novas estratégias que permitiram o uso de diferentes ligandos não volumosos, como a ‘*surfaces-as-ligands, surfaces-as-complexes*’ por Housecroft e Constable que aproveita a permuta de ligandos como fator essencial para a formação dos complexos ao manter um destes ancorado ao substrato de TiO₂, e adicionando passo a passo [Cu(NCMe)₄]⁺ e o outro ligando. Este processo tem sido aplicado para síntese de corantes para DSSCs (dye-sensitized solar cells).^{26,30}

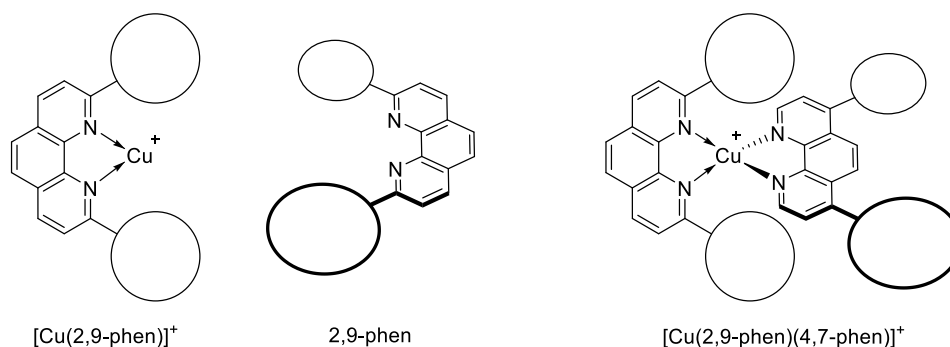


Figura 1.6 - Estratégia criada por Schmittel *et. al.*²⁸

Ao conseguir contornar os problemas de labilidade de complexos de Cu(I), têm sido sintetizados novos compostos deste tipo, mormente $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$, e estudadas as suas propriedades fotofísicas graças à sua modelação exequível pelas diferentes combinações de ligandos.^{26,31,32}

Este benefício não se reflete apenas nas propriedades fotofísicas dos complexos, permite também observar diferentes atividades catalíticas, particularmente melhores eficiências por parte dos complexos heterolépticos que os homolépticos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, segundo o trabalho reportado anteriormente pelo grupo de investigação na CuAAC.² Neste são usados ligandos BIAN (bis(aril)acenaftenodiimina) como ligandos NN, em vez de fenantrolinas e derivados, e nitrilos ou derivados de fosfina. É afirmada a melhor eficiência por parte dos complexos heterolépticos mononucleares, contendo BIAN com substituintes arilo eletrodoadores, e duas fosfinas monodentadas devido à facilidade de dissociação deste último, passo essencial à coordenação do cobre aos substratos.^{2,3}

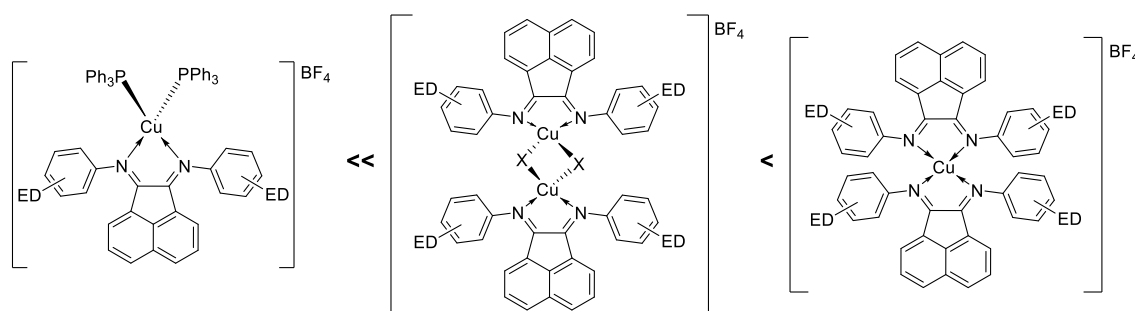


Figura 1.7 - Resumo das observações de qual o tipo de complexo com maior eficiência na CuAAC registadas por Li *et. al.*^{2,3}

1.3. Ligandos

Para tirar proveito da possibilidade de fazer complexos heterolépticos e poder ajustar as propriedades desejadas dos complexos obtidos, é necessário conhecer os ligandos e que efeitos estes podem ter no composto final. Os ligandos comumente utilizados para os propósitos acima mencionados são usualmente orgânicos com átomos coordenantes como azotos, fósforos, carbono, etc.

Diazabutadieno, fenantrolina, biperidina, BIAN, bis(oxazolona), porfirinas, entre outros são apenas alguns dos exemplos de ligandos de azoto polidentados mais frequentemente utilizados.³³ (Figura 1.8) Os átomos de azoto permitem uma forte coordenação ao metal, que confere estabilidade ao complexo formado. No caso de fenantrolinas e biperidinas, por exemplo, em que o azoto se encontra dentro do anel aromático, este é capaz de uma menor doação σ que no caso de ligandos como diazabutadienos ou BIAN que contêm as iminas exocíclicas. Substituintes eletrodoadores influenciam positivamente a capacidade de coordenação de N, pelo que a alteração destes é uma das estratégias aplicadas no estudo de ligandos de dada natureza. α -diiminas têm sido reportadas como particularmente úteis na preparação de complexos com aplicações na reação CuAAC.^{2,3,34}

Ligandos de fósforo, referidos como PP (bidentados) ou PR₃ (monodentados), são usados há décadas em complexos de metais de transição, graças à grande variedade de propriedades que estes têm ao se alterar os grupos R, tanto pelo volume do ligando e conseqüente ângulo

cônico que formará como pelo tipo de coordenação que consegue fazer, consoante R mais eletroatrator maior será a retrodoação π que P consegue aceitar, fortalecendo a ligação M-P.³³ Além disso, é ainda comum o uso de ligandos mono- ou bidentados, no caso de R ser uma ponte entre os dois P, que afetará o *bite angle* do ligando e conseqüentemente o comportamento do complexo.

Como ligandos quelantes por carbono existem por exemplo alcenos, que podem coordenar 'de lado' (η^2) *i.e.* por hapticidade, carbonilos ou carbenos.³⁵ Dentro destes últimos, estão incluídos os NHC (carbenos N-heterocíclicos) que têm sido extensivamente estudados em complexos para catálise. Devido às suas propriedades eletrônicas que permitem uma doação σ muito forte assim como aceitar doação π , estes são tipicamente comparados com ligandos fosfina apesar de produzirem efeitos distintos nos complexos e na sua atividade. Em contrapartida, permitem um maior afinamento das suas propriedades estereoquímicas e eletrônicas, tipicamente preparados na forma de sal são também mais estáveis que algumas fosfinas que são suscetíveis a oxidação. Pelo que facilita a preparação de complexos ainda estáveis, mas com menos volume ocupado na esfera de coordenação, fator importante na eficiência catalítica de um complexo.

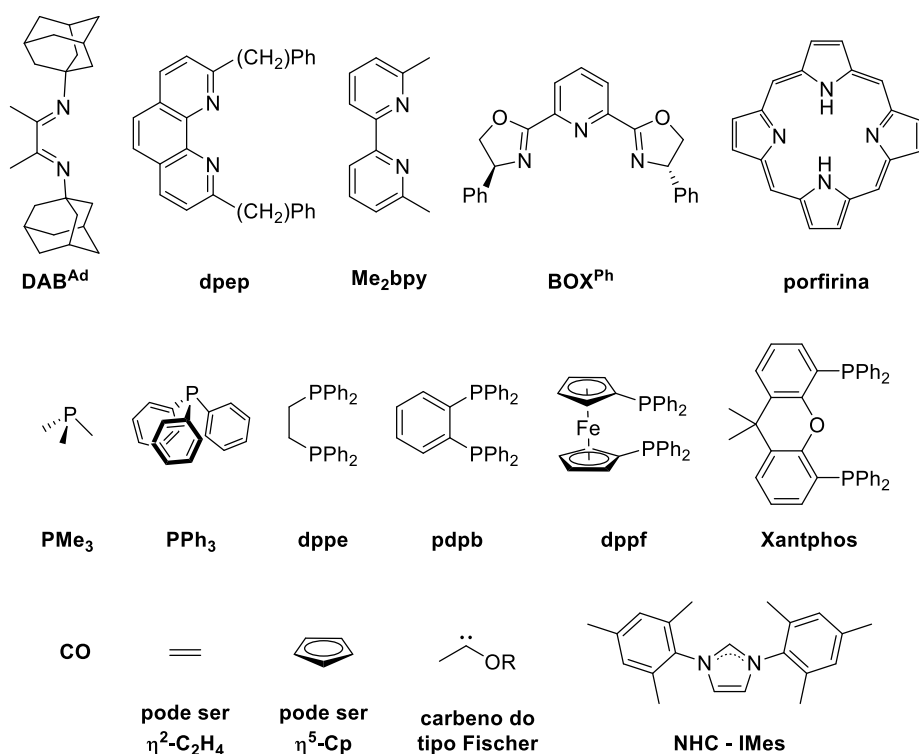


Figura 1.8 - Exemplos de ligandos comuns com átomos coordenantes N, P ou C na primeira, segunda e terceira linhas respetivamente.^{33,35,36}

1.4. Design de catalisadores para CuAAC

Quando consideradas as condições exigidas pela CuAAC, de forma a cumprir os critérios *click*, deve ter-se em atenção que: (i) deve conter ligandos capazes de sofrer dissociação e associação de forma a continuar o ciclo catalítico;³⁷ (ii) a espécie ativa de cobre deve ser estável

ao ar, humidade e a solventes benignos; (iii) e o catalisador deve ter uma eficiência que permita um *low loading* mantendo rendimentos altos e facilitando a purificação dos produtos.

Perante estas exigências, será ideal a escolha de um complexo heteroléptico de cobre(I) de forma a aplicar diretamente a espécie ativa de cobre, e garantir a aplicação em diversos sistemas e substratos além do uso de Cu(II)+aditivo em água. Para tal, é necessário garantir a sua estabilidade com um, ou mais, ligandos fortemente quelantes. No entanto, para manter a alta eficiência do catalisador, este necessita de outro, ou mais, ligandos que sejam lábeis. É frequentemente reportado o uso de PPh₃ ou diversos NHC na preparação destes catalisadores com ótimas eficiências,^{3,21-23,34,38} e ainda é apontado que a adição de aminas aromáticas melhoram os rendimentos destas catálises.^{39,40} Por último, como um complexo heteroléptico de cobre(I) com ligandos não carregados existe na forma catiónica, é necessário ter em conta o contra-íon, que terá inerentemente um efeito na atividade do mesmo.⁴¹

1.5. Objetivos

Assim, neste trabalho foram propostos complexos heterolépticos de cobre(I) utilizando como ligandos BIAN, PPh₃ e NHC numa mistura do primeiro com o segundo e do primeiro com o terceiro, combinando as propriedades consideradas mais favoráveis descritas acima dos diferentes ligandos. Foram escolhidos BF₄⁻, OTf⁻ e NO₃⁻ pela esperada estabilidade conferida pelo triflato e maior solubilidade em meio aquoso por parte do nitrato.^{41,42} Com o propósito de serem testados na CuAAC, e poder correlacionar a sua eficiência com o *design* proposto, particularmente fazendo uma comparação entre contra-íons diferentes e qual a melhor combinação de ligandos.

Esta dissertação contém na sua discussão de resultados cinco secções, duas dedicadas à síntese e caracterização estrutural dos ligandos, duas dedicadas à síntese, caracterização estrutural e estudos catalíticos dos dois tipos de complexos sintetizados e uma final dedicada à catálise em que é feita uma comparação entre os dois tipos de complexos descritos anteriormente. De seguida, encontram-se os procedimentos onde são descritos todos os compostos preparados neste trabalho assim como as suas caracterizações. Por fim, as conclusões e perspetivas futuras em que é feito um pequeno resumo dos resultados mais importantes e estabelecidos novos objetivos segundo os resultados obtidos ao longo do trabalho. Para auxiliar, pode encontrar-se no Anexo 1 uma tabela com todos os compostos, as suas referências e onde encontrar a sua preparação e caracterização estrutural.

2

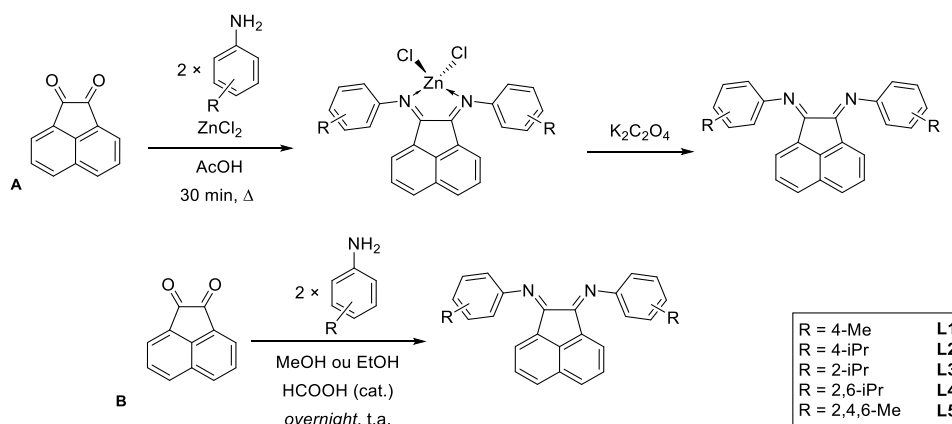
Discussão de Resultados

Foram sintetizados ligandos BIAN (bis(aril)acenaftenodiimina) e ligandos NHC (carbeno N-heterocíclico) sob a forma de sais de imidazólio, que foram posteriormente utilizados, juntamente com PPh₃, trifetilfosfina, comercial, na síntese de complexos do tipo [Cu(BIAN)(PPh₃)₂]X e [Cu(BIAN)(NHC)]PF₆, doravante denominados por complexos fosfina e complexos NHC, respectivamente, e abaixo são expostas e debatidas as suas sínteses e caracterizações. Foi testada a eficiência dos complexos como catalisadores na reação CuAAC (cicloadição azida-alcino catalisada por cobre) utilizando diversas condições, incluindo diferentes substratos para determinação do *scope* utilizando o complexo que obteve melhores resultados como catalisador.

2.1. Ligandos BIAN

2.1.1. Síntese

Foram sintetizados quatro tipos de ligandos BIAN para se utilizar na formação dos complexos do tipo [Cu(BIAN)(PPh₃)₂]X e [Cu(BIAN)(NHC)]PF₆. Estes ligandos BIAN diferem apenas na posição do grupo alquilo dos anéis aromáticos imínicos, como representado no Esquema 2.1.



Esquema 2.1 - **A**: Síntese método *template*;⁴³ **B**: Síntese método clássico reação base de Schiff.⁴⁴ Diferentes ligandos BIAN sintetizados.

Utilizaram-se dois métodos diferentes (Esquema 2.1) na síntese destes ligandos. Na síntese de **L1** empregou-se o método *template*, em meio ácido a refluxo durante 30 minutos na presença de um sal metálico e posterior descomplexação.⁴³ Foi obtido um rendimento total de 57 % que, apesar de não ideal, a fiabilidade e rapidez de execução garantem o uso continuado deste método. O produto foi obtido puro na forma de um pó laranja que foi caracterizado e confirmado por ¹H RMN.

Os restantes ligandos, **L2**, **L3** e **L4** foram sintetizados segundo o método clássico reação base de Schiff, em solvente alcoólico com quantidade catalítica de ácido, *overnight* à temperatura ambiente (Esquema 2.1B). O ligando **L5** já havia sido preparado em laboratório anteriormente segundo o mesmo método. Foram obtidos melhores rendimentos comparativamente ao método *template*, 76, 89 e 76 %, respetivamente. Uma vez que havia sido descrito anteriormente por Elsevier *et. al.* que em compostos BIAN com substituintes em *orto*- nos grupos arilo se obtém uma mistura do ligando livre e coordenado,⁴³ este será o método ideal para a síntese de ligandos do tipo dos **L3**, **L4** e **L5**. Os ligandos BIAN foram lavados com éter dietílico para remover resquícios de anilina livre, secos e armazenados em frascos para posterior utilização.

2.1.2. Caracterização Estrutural

Como os ligandos **L1** – **L5** já eram conhecidos em literatura e no laboratório de trabalho,^{2,3,44,45} confirmou-se a formação dos compostos por ¹H RMN.

No caso do ligando **L1**, ao utilizar o método *template* é possível comparar o efeito da coordenação com um metal, neste caso o zinco, nos desvios químicos do ligando, análise útil para os complexos adiante. Observou-se um desvio geral para campo baixo, em particular na posição *orto*- do acenafteno, de δ 6,94 ppm para δ 7,66 ppm (Figura 2.1, seta vermelha). O que demonstra uma modificação da disposição tridimensional dos arilos da imina para mais próximos dos prótons *orto*-, aumentando assim o efeito de desblindagem quando os azotos estão coordenados ao zinco.

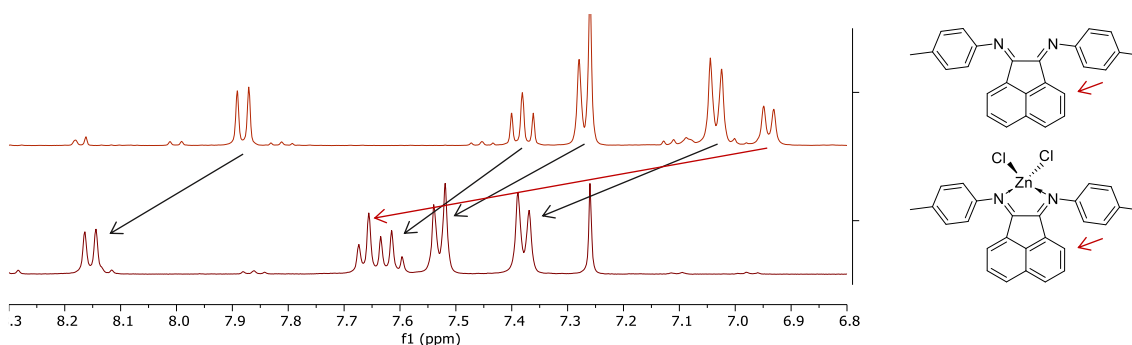


Figura 2.1 - Ampliação da zona aromática dos espetros de ¹H RMN do ligando **L1** livre e do complexo [Zn((4-Me-C₆H₄)₂BIAN)Cl₂] em CDCl₃.

Ao comparar os ligandos entre si, verifica-se o maior desvio entre os sinais da posição *orto*- do acenafteno nos espetros de ¹H RMN, entre δ 6,64 ppm e δ 6,94 ppm para todos os ligandos BIAN, mantendo os restantes sinais do acenafteno próximos dos desvios do ligando livre. Relativamente aos grupos arilo das iminas, os sinais de **L1** e **L2** são semelhantes entre si com uma diferença de apenas δ 0,03 ppm na posição *orto*-, estando o **L2** mais desviado para campo baixo. **L3**, não tendo o arilo simétrico, apresenta os sinais mais díspares e menos definidos, entre δ 7,48 ppm e δ 6,92 ppm. O **L4** tem os sinais do arilo sobrepostos a ca. δ 7,27 ppm. **L5** apresenta

um sinal aromático único de arilo a δ 6,98 ppm, a campo mais alto que os sinais *-meta* dos ligandos **L1** e **L2**. Na região dos sinais alquílicos, há uma clara diferença entre **L1** e **L2**, com o aparecimento do septeto característico do grupo isopropilo, e desdobramento e aumento da integração dos sinais metílicos, assim como um desvio dos mesmos para campo alto. Entre os sinais característicos do grupo isopropilo presentes em **L2**, **L3** e **L4**, verifica-se uma pequena diferença, encontrando-se entre δ 3,00 e δ 3,18 ppm. No espectro de ^1H RMN de **L4** observa-se ainda um desdobramento dos sinais de metilo, o que significa que existem dois ambientes químicos diferentes para os mesmos (Figura 2.2).

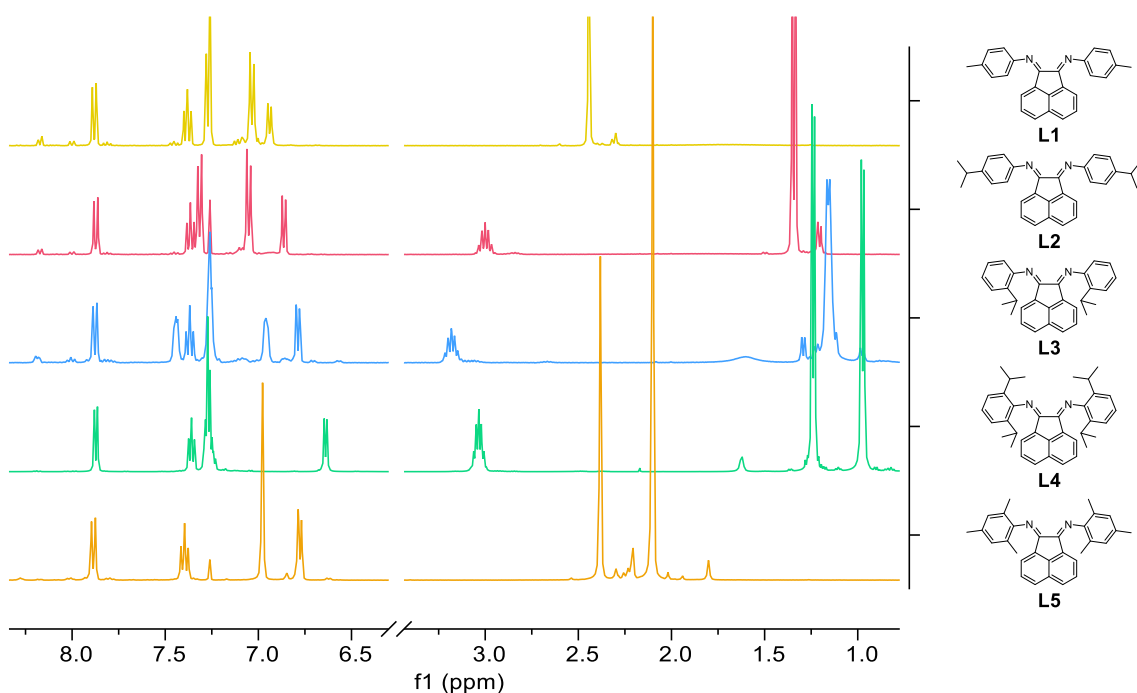


Figura 2.2 - Expansão da sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos ligandos **L1** - **L5** em CDCl_3 .

Foram obtidos cristais adequados para difração de raios-X do ligando **L3**, o único ainda não reportado no *The Cambridge Structural Database (CSD)*, em éter dietílico a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. O ligando cristalizou num sistema triclinico, grupo espacial *P*-1. A sua estrutura molecular está representada na Figura 2.3 com os átomos das ligações imínicas identificados, e os dados de comprimentos de ligação e ângulos selecionados na Tabela 2.2.

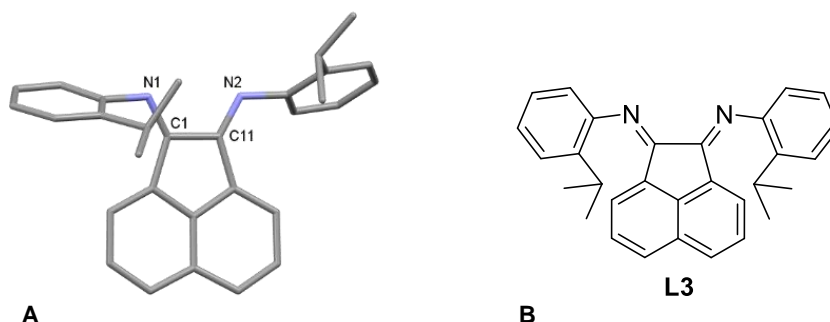


Figura 2.3 - **A**: Estrutura obtida do ligando **L3**, hidrogénios omitidos para clareza; **B**: Estrutura de **L3**.

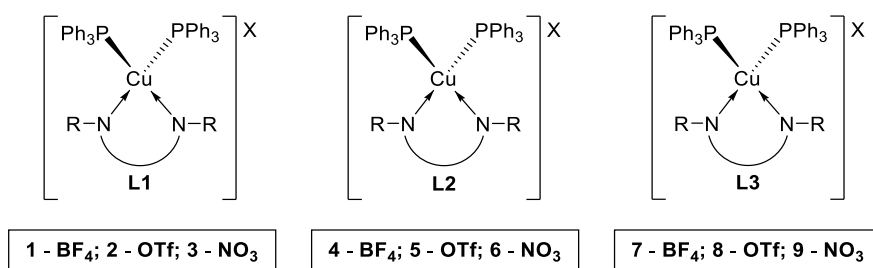
A unidade assimétrica contém apenas uma molécula. Note-se que os grupos isopropilo se apresentam para o mesmo lado relativamente ao acenafeno. Possivelmente, por isto, os arilos estão distorcidos tendo entre os seus planos um ângulo diedro [$\omega = 47,45^\circ$]. E, formando com o

plano do acenafteno ângulos diedros [$\varphi_1 = 69,40^\circ$] e [$\varphi_2 = 64,05^\circ$] com o arilo ligado ao azoto N1 e ao azoto N2, respetivamente. A estrutura é descrita em maior detalhe mais à frente na Caracterização Estrutural de Complexos fosfina, de forma a comparar com os ligandos BIAN quando coordenados.

2.2. Complexos fosfina

2.2.1. Síntese

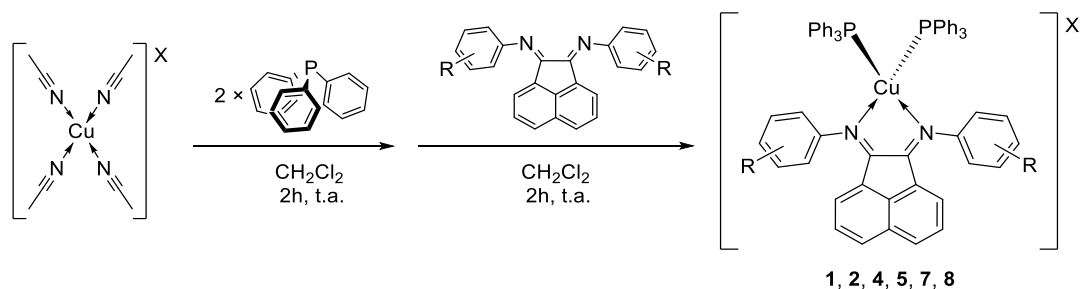
Sintetizaram-se nove complexos, com três dos ligandos BIAN descritos acima, **L1**, **L2** e **L3** e três contra-íões diferentes (Esquema 2.2). Já tinha sido observada a impossibilidade de formação de complexos deste tipo com o ligando **L4**, devido ao impedimento estereoquímico na esfera de coordenação causado pelos grupos isopropilo em *orto*. E descartou-se **L5** para manter nos complexos ligandos com apenas um substituinte no arilo. Os complexos com os grupos arilo 4-*i*Pr e 2-*i*Pr tendo como contra-íão BF_4^- já tinham sido reportados num trabalho anterior do grupo de investigação.² A partir da metodologia previamente desenvolvida foram novamente sintetizados, juntamente com os seus análogos com OTf como contra-íão, sendo acrescentado o ligando **L1**. Foram ainda sintetizados os complexos contendo NO_3^- como contra-íão segundo um novo procedimento que será descrito posteriormente (Esquema 2.4).



Esquema 2.2 - Complexos fosfina sintetizados.

A preparação dos complexos de $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ implica a preparação prévia de um complexo $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{X}$ com o contra-íão desejado a partir do sal de cobre(II) em acetonitrilo a refluxo na presença de excesso de cobre metálico. O complexo obtido é suscetível a oxidação, por isso é armazenado num Schlenk sob árgon a 4°C . Daí foram preparados os complexos pretendidos como indicado no Esquema 2.3.² Os ligandos foram adicionados, sem excesso, sequencialmente em diclorometano à temperatura ambiente, em condições de atmosfera inerte com metodologia Schlenk. Por fim obtiveram-se os complexos sob a forma de cristais vermelhos após filtração e cristalização com diclorometano e pentano por difusão líquido-líquido.

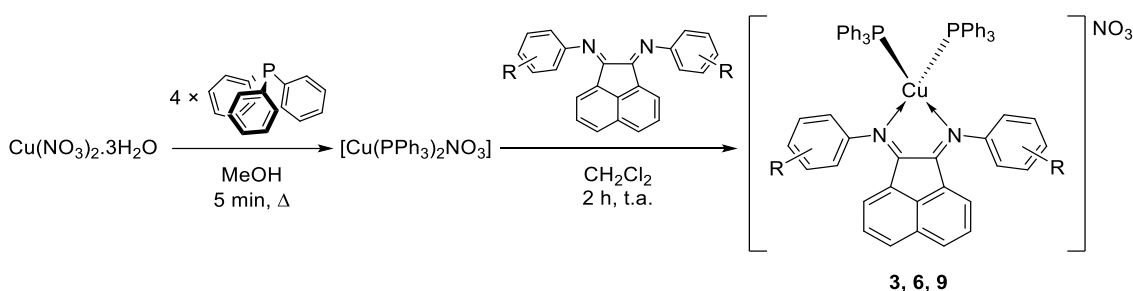
Apesar de não ser necessário o isolamento do intermediário, $[\text{Cu}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$, o mesmo também foi preparado para facilitar o armazenamento para quando necessário repetir a síntese de um dos complexos, uma vez que é mais estável que $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{X}$. Foram sintetizados os intermediários $[\text{Cu}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Cu}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ e pôde também comparar-se os desvios químicos de RMN discutido mais à frente na Caracterização Estrutural. Utilizou-se $[\text{Cu}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ em duas sínteses e foram obtidos rendimentos semelhantes aos ensaios em que se aplicou a adição sequencial de ligandos, o que demonstra a robustez do método.



Esquema 2.3 - Síntese dos complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$.²

Os complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ não se conseguiram obter pelo mesmo método, pois o complexo $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{NO}_3$ mostrou ser muito pouco estável no estado sólido. Apesar de armazenado em Schlenk sob argon a 4 °C, durante uma noite passou de branco a azul esverdeado, indicativo de oxidação do cobre(I) a cobre(II). Pode dever-se a alguma presença de água no sólido, tendo em conta a natureza do sal de cobre(II) utilizado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tentou-se, de seguida, outro método semelhante ao descrito por Leznoff *et. al.* para $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{OTf}$,⁴⁶ aplicando ao complexo com NO_3^- , que implica não secar o complexo *i.e.* é mantido em solução de acetonitrilo (de concentração conhecida) com a presença de cobre metálico para prevenir a oxidação da espécie de cobre em solução sendo recolhido o volume desejado quando necessário. Esta solução manteve-se incolor durante meses conservada num Schlenk a 4 °C, demonstrando ser um método viável. Utilizando a solução de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{NO}_3$, foram sintetizados os complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$, **3**, **6** e **9**, aplicando duas metodologias: (i) levar à secar e realizar a reação imediatamente em diclorometano para não correr o risco de oxidação; (ii) proceder com a reação em acetonitrilo na adição da PPh_3 , e adicionando posteriormente a solução de ligando BIAN em diclorometano. Em ambos os casos se obtiveram os cristais vermelhos semelhantes aos complexos com BF_4^- e OTf^- como esperado, porém os espetros de ^1H RMN indicavam a presença de cobre metálico ou cobre(II) em solução pelos sinais alargados e ruído tornando-os pouco fiáveis, apesar de terem sido preparados a partir dos cristais obtidos por recristalização em diclorometano:pentano.



Esquema 2.4 – Síntese dos complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$.^{47,48}

Foi ainda obtida por cristalografia de raios-X a estrutura representada na Figura 2.5, em que o nitrato se encontra coordenado ao centro metálico e não como contra-íão. Esta espécie foi denominada complexo **3'**. Perante os resultados incoerentes, e com a suspeita de contaminação com cobre metálico ou cobre(II), reformulou-se a síntese dos complexos **3**, **6** e **9**. Adotou-se um procedimento que reduz a espécie de cobre(II) em metanol em refluxo ao ar com excesso de PPh_3 , obtendo-se o complexo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ (Esquema 2.4). Este complexo é estável ao ar e não precisa de cuidados extra no seu armazenamento.⁴⁷ A partir deste, adicionou-se o ligando

BIAN, de forma semelhante aos métodos anteriores, e obtiveram-se os complexos desejados, confirmado pelas técnicas discutidas na Caracterização Estrutural.

Por último, de modo a poder utilizar e comparar nos estudos catalíticos, foram preparados os complexos $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$, **vi**, e $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$, **vii** (Figura 2.4), segundo métodos reportados.^{48,49} O primeiro semelhante a $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$ com o uso de brometo de cobre, e o segundo como demonstrado no Esquema 2.4 utilizando como ligando NN a fenantrolina.

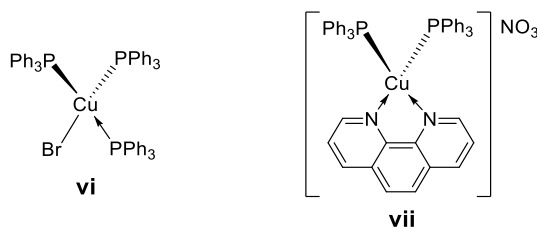


Figura 2.4 - Complexos de cobre previamente reportados, preparados neste trabalho para poder comparar a sua eficiência catalítica sob as mesmas condições reacionais.^{22,50}

2.2.2. Caracterização Estrutural

Durante a síntese dos complexos **3**, **6** e **9**, utilizaram-se diferentes técnicas para averiguar a presença das espécies com duas ou somente uma trifenilfosfina coordenada ao centro metálico. Não foi possível tirar conclusões a partir dos espectros de RMN, visto que estes eram pouco fiáveis, como referido anteriormente. E, obteve-se uma estrutura tridimensional por cristalografia de raios-X do complexo **3'** de um cristal obtido na tentativa de síntese do complexo **3** a partir da solução de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{NO}_3$ (Figura 2.5).

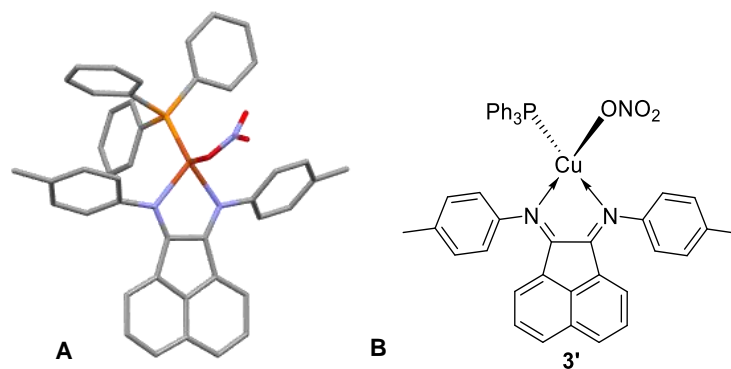


Figura 2.5 - **A**: Complexo **3'**, estrutura obtida da leitura do cristal da tentativa de cristalização do complexo **3**, anião e hidrogénios omitidos para clareza; **B**: Estrutura do complexo **3'**.

Traçaram-se os espectros de IV, mas não se encontraram diferenças significativas em relação aos complexos de diferentes contra-íões (Figura 2.9). As bandas correspondentes ao nitrato não ofereceram informação sobre a sua conectividade por se encontrarem na mesma região, $1300 - 1370 \text{ cm}^{-1}$, quer estivesse coordenado ou não (Figura 2.6). Determinou-se a possibilidade de haver a presença de mais do que uma espécie na amostra devido à inconclusividade das diferentes análises, pelo que esta é denominada por **3+3'**.

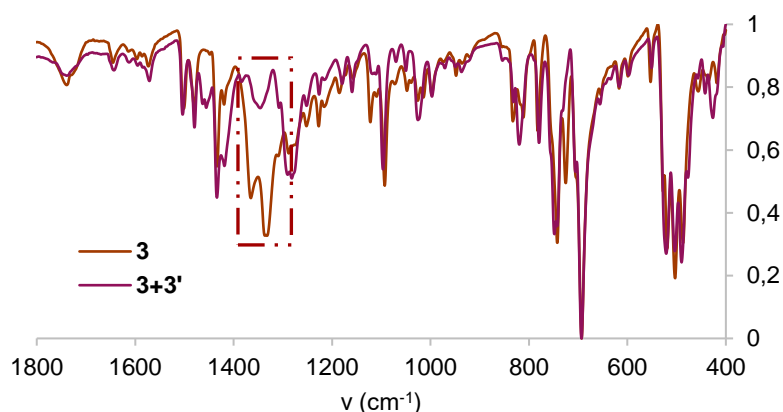


Figura 2.6 - Ampliação da sobreposição dos espectros de IV do complexo **3** e da mistura **3+3'** normalizados entre 0 e 1, com identificação da região 1300 – 1370 cm^{-1} .

Seguiu-se então para a espectroscopia de UV-Vis, uma vez que o contra-íão não terá efeito nas transições eletrônicas. Observou-se que os espectros não eram sobreponíveis com os complexos análogos, como se vê entre os espectros das espécies $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$, neste caso **1** e **2**, respetivamente (Figura 2.7). Há um ligeiro aumento no valor de absorvância a ca. 600 nm que não se observa nos complexos biscoordenados com PPh_3 , assim como diferenças de intensidade em ambos os máximos. Na Figura 2.7 é demonstrado um exemplo desta diferença, com o suposto espectro do composto **3'** identificado por **3+3'** (ver Anexo 2 e Anexo 3 para os complexos com os restantes ligandos BIAN). Postulou-se que existiria um equilíbrio dinâmico entre as duas espécies (Esquema 2.5) $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ e $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)]$, mas sem comparação com o espectro do complexo **3'** puro não se pôde tirar conclusões.

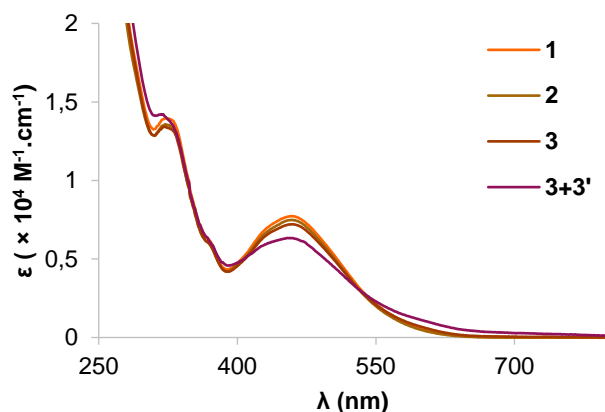
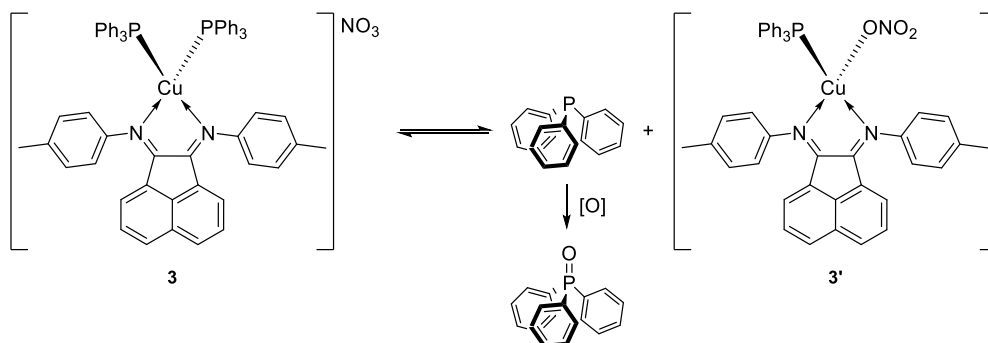


Figura 2.7 - Sobreposição dos espectros de UV-Vis dos complexos **1**, **2**, **3** e **3+3'**.

Esta hipótese foi suportada pela obtenção da espécie **3'** novamente numa tentativa de recristalização do complexo **3** confirmada por cristalografia de raios-X. Tentou-se novamente recristalizar o complexo **3**, propositadamente num sistema mais lento, utilizando clorobenzeno e hexano por difusão líquido-vapor. Quando se observou a formação de cristais, estes foram decantados, secos e as águas-mães levadas à secura também. Por espectrometria de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, verificou-se que nas águas-mães existia óxido de fosfina, mas não se conseguiu observar sinal da PPh_3 do complexo **3'** na amostra preparada a partir dos cristais. Este foi confirmado por

^1H RMN. Este resultado é indicativo tratar-se de um equilíbrio do tipo do Esquema 2.5, e estão neste momento a decorrer cálculos de DFT para estudar detalhadamente este sistema. Não se conseguiu isolar os pressupostos complexos **6'** e **9'**.



Esquema 2.5 - Possível equilíbrio entre as espécies **3** e **3'**.

Após a mudança de estratégia de síntese dos complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$, aplicaram-se as mesmas técnicas para confirmação estrutural. Na análise por IV, nota-se uma diferença importante após comparação da mistura obtida anteriormente com o complexo **3** puro, as bandas correspondentes ao nitrato são mais intensas, desdobradas e desviadas para maiores ν em relação à suposta mistura de **3+3'**, na região de 1300 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} (Figura 2.6). Por UV-Vis observou-se imediatamente que se tinha o complexo desejado e não o equilíbrio previamente observado. Os espectros de UV-Vis sobrepõem-se com os complexos análogos, como ilustrado na Figura 2.7 pelos compostos **1**, **2** e **3**. No espectro de ^1H RMN vê-se uma maior definição dos sinais, assim como têm um aspeto mais semelhante ao esperado, comparativamente aos complexos análogos.

Tendo garantidamente todos os complexos fosfina, é possível comparar as suas estruturas. Os espectros de ^1H RMN, de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN e de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN são idênticos entre complexos análogos, como se vê pela Figura 2.8 e Tabela 2.1, pelo que para diferenciar entre complexos por espectrometria de RMN apenas é possível por $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN devido aos contra-íões. No exemplo apresentado (Figura 2.8), com o ligando **L1**, observa-se também um desvio para campo baixo dos prótons *-orto* do acenafteno como mencionado no caso do complexo de zinco devido à posição dos arilos, de δ 6,94 ppm para ca. δ 7,30 ppm no espectro de ^1H RMN. Por outro lado, os sinais dos arilos sofreram um desvio para campo alto em relação ao ligando.

Entre diferentes ligandos BIAN nos complexos, além das diferenças óbvias na zona dos sinais alquílicos, o perfil dos sinais aromáticos mantém-se muito semelhante entre os complexos com **L1** e **L2**. No caso dos complexos com **L3**, **7**, **8** e **9**, pelo contrário, observa-se um grande desvio em relação aos complexos com **L1** e **L2** mas não ao ligando **L3**, novamente na posição *orto*-do acenafteno, de ca. δ 7,3 ppm dos complexos para δ 6,78 ppm estando o ligando a δ 6,79 ppm (Anexo 5 e Anexo 6). Observa-se ainda, um alargamento e desdobramento dos sinais alifáticos devido aos isómeros *syn* e *anti*. Para o complexo **9** foi necessário fazer o espectro de ^1H RMN a $0\text{ }^\circ\text{C}$, pois a $25\text{ }^\circ\text{C}$, ao contrário dos restantes, os sinais não eram claros e definidos. Fez-se também espectro da mesma amostra a $50\text{ }^\circ\text{C}$, e verificou-se que os sinais dos arilos ficaram sobrepostos entre δ 6,9 ppm e δ 7,6 ppm juntamente com os sinais dos fenilos das fosfinas e com o solvente deuterado (Anexo 4).

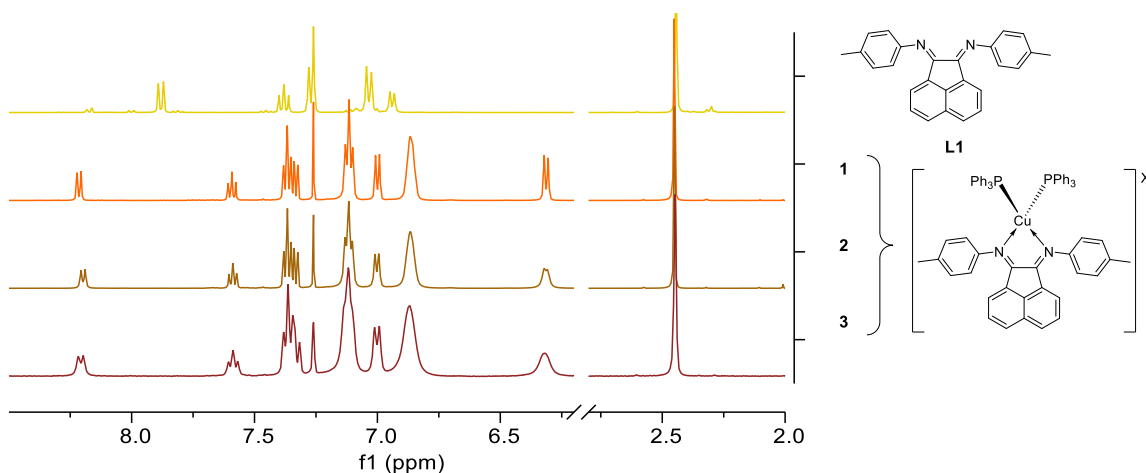


Figura 2.8 – Ampliação da sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos complexos **1**, **2** e **3** e ligando **L1**, em CDCl_3 .

Os espectros de IV, cujas bandas estão descritas na Tabela 2.1, apresentam bandas fracas correspondentes às distensões $\text{C}=\text{N}$ dos ligandos BIAN a ca. 1640 cm^{-1} , a banda característica de PPh_3 a 1435 cm^{-1} e as bandas correspondentes aos diferentes contra-íões. Através destas, é possível distinguir as amostras de complexos análogos sem margem de dúvida (Figura 2.9). As bandas correspondentes a BF_4^- surgem como várias bandas alargadas entre ca. 930 cm^{-1} e ca. 1130 cm^{-1} sendo as bandas a 1050 cm^{-1} e a 1035 cm^{-1} as mais fortes; as bandas do OTf^- foram atribuídas aos números de onda de 1267 cm^{-1} e 636 cm^{-1} característicos do grupo CF_3 , a 1032 cm^{-1} as distensões $\text{C}-\text{F}$ e a 1155 cm^{-1} a distensão $\text{S}=\text{O}$ todas elas fortes exceto esta última; por fim, as bandas do ião NO_3^- , como referido anteriormente localizam-se na região entre 1300 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , especificamente como bandas de intensidade média a 1365 cm^{-1} e 1332 cm^{-1} no caso do nitrato como contra-íão.

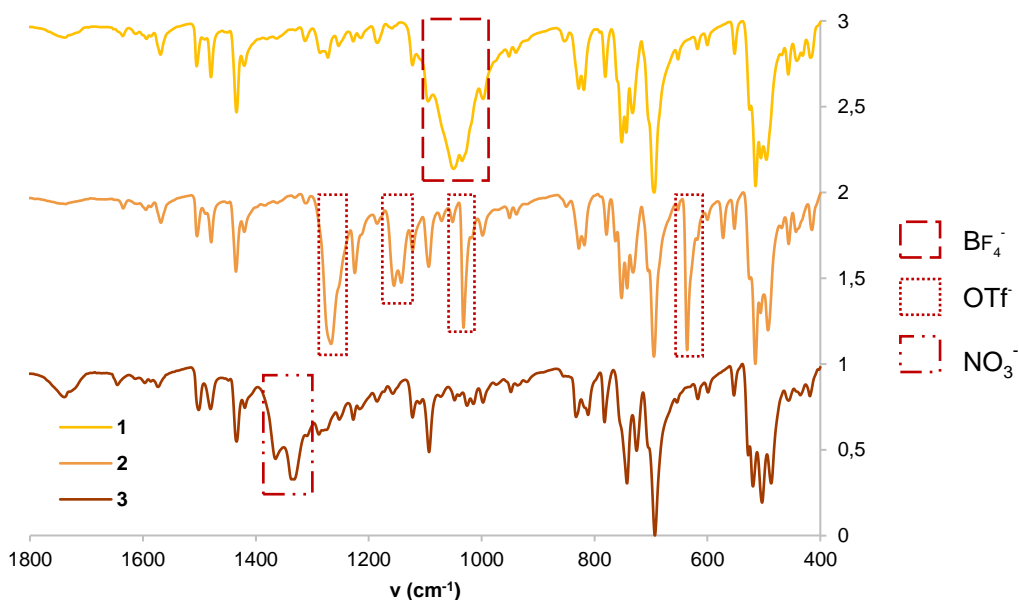


Figura 2.9 - Ampliação da sobreposição dos espectros de IV dos complexos **1**, **2** e **3** normalizados entre 0 e 1 e identificação das regiões correspondentes aos contra-íões.

Tabela 2.1 - Resultados da caracterização dos complexos **1 – 9**: desvios de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN apresentados em ppm; bandas de UV-Vis representadas pelo comprimento de onda dos máximos de absorção em nm com os coeficientes de extinção molar correspondentes em $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; bandas de IV representadas pelo número de onda dos máximos de transmitância em cm^{-1} , intensidade da banda; análise elemental representada pela fórmula molecular do complexo mais diclorometano nos casos em que este foi observado, discriminada por composição elemental calculada (prevista) e obtida; e picos de análise de espectrometria de massa em m/z em modo positivo e modo negativo, apresentados com identificação do íon por pico assim como identificação do íon molecular por (100 %) em cada análise.

Complexo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (ppm)	UV-Vis $\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) [ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]	IV ATR v máx (cm^{-1})	AE	LC/MS (NCMe/ H_2O) m/z
1	1,1	322 (1,40); 372 _{ombro} (0,60); 460 (0,77)	1636, f; 1434, m; 1050, F; 1035, F; 694, F	$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{CuBN}_2\text{F}_4\text{P}_2\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Calculada: C 69,65; H 4,77; N 2,60 Obtida: C 69,35; H 4,75; N 2,57	M. pos.: 783,2 $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]^+$; 685,2 (100 %) $[\text{Cu}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)]^+$; 587,2 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 361,1 $[\text{L}1+\text{H}]^+$; 263,1 $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ M. neg.: 197,1 $[(\text{BF}_4)_2+\text{Na}]^-$; 87,1 (100 %) $[\text{BF}_4]^-$
2	1,3	322 (1,36); 372 _{ombro} (0,58); 459 (0,75)	1635, f; 1435, m; 1267, F; 1155, m; 1032, F; 695, F; 636, F	$\text{C}_{63}\text{H}_{50}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{F}_3\text{P}_2\text{S}\cdot\text{1CH}_2\text{Cl}_2$ Calculada: C 65,00; H 4,43; N 2,37; S 2,71 Obtida: C 65,00; H 4,45; N 2,39; S 2,59	M. pos.: 783,2 $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]^+$; 685,2 (100 %) $[\text{Cu}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)]^+$; 587,1 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 361,1 $[\text{L}1+\text{H}]^+$; 263,1 $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ M. neg.: 321,0 $[(\text{OTf})_2+\text{Na}]^-$; 149,0 (100 %) $[\text{OTf}]^-$
3	1,2	321 (1,34); 372 _{ombro} (0,58); 460 (0,72)	1641, f; 1434, m; 1365, m; 1332, m; 693, F	$\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Calculada: C 71,29; H 4,88; N 3,99 Obtida: C 71,42; H 4,93; N 3,85	M. pos.: 783,2 $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]^+$; 685,1 (100 %) $[\text{Cu}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)]^+$; 587,1 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 361,2 $[\text{L}1+\text{H}]^+$; 263,1 $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ M. neg.: 186,8 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^-$; 62,1 (100 %) $[\text{NO}_3]^-$
4	1,2	324 (1,35); 372 _{ombro} (0,60); 458 (0,76)	1636, f; 1435, m; 1052, F; 1039, F; 694, F	/	/

5	1,3	324 (1,47); 372 _{ombro} (0,65); 457 (0,83)	1634, f; 1434, m; 1264, F; 1140, m; 1030, F; 693, F; 635, F	$C_{67}H_{58}CuN_2O_3F_3P_2S$ Calculada: C 69,75; H 5,07; N 2,43; S 2,78 Obtida: C 69,70; H 5,03; N 2,45; S 2,64	M. pos.: 895,3 [Cu(L1) ₂] ⁺ ; 741,2 (100 %) [Cu(L2)(PPh ₃)] ⁺ ; 587,1 [Cu(PPh ₃) ₂] ⁺ ; 417,3 [L2+H] ⁺ ; 263,1 [PPh ₃ +H] ⁺ M. neg.: 321,0 [(OTf) ₂ +Na] ⁻ ; 149,0 (100 %) [OTf] ⁻
6	1,3	322 (1,41); 372 _{ombro} (0,63); 460 (0,76)	1635, f; 1434, m; 1345, m; 1339, m; 695, F	$C_{66}H_{58}CuN_3O_3P_2$ Calculada: C 74,32; H 5,48; N 3,94 Obtida: C 74,53; H 5,12; N 3,89	M. pos.: 895,3 [Cu(L1) ₂] ⁺ ; 741,2 (100 %) [Cu(L2)(PPh ₃)] ⁺ ; 587,1 [Cu(PPh ₃) ₂] ⁺ ; 417,2 [L2+H] ⁺ ; 263,1 [PPh ₃ +H] ⁺ M. neg.: 186,9 [Cu(NO ₃) ₂] ⁻ ; 62,0 (100 %) [NO ₃] ⁻
7	-1,7	321 (1,39); 457 (0,48)	1635, f; 1434, m; 1055, F; 1034, F; 693, F	/	/
8	-1,5	320 (1,43); 457 (0,52)	1634, f; 1434, m; 1260, F; 1152, m; 1032, F; 693, F; 637, F	$C_{67}H_{58}CuN_2O_3F_3P_2S$ Calculada: C 69,75; H 5,07; N 2,43; S 2,78 Obtida: C 69,60; H 5,35; N 2,38; S 2,53	M. pos.: 895,3 [Cu(L1) ₂] ⁺ ; 741,2 (100 %) [Cu(L3)(PPh ₃)] ⁺ ; 587,1 [Cu(PPh ₃) ₂] ⁺ ; 417,2 [L3+H] ⁺ ; 263,1 [PPh ₃ +H] ⁺ M. neg.: 321,0 [(OTf) ₂ +Na] ⁻ ; 149,0 (100 %) [OTf] ⁻
9	-1,7	319 (1,31); 456 (0,36)	1634, f; 1434, m; 1357, m; 1326, m; 693, F	$C_{66}H_{58}CuN_3O_3P_2 \cdot \frac{2}{5}CH_2Cl_2$ Calculada: C 72,46; H 5,38; N 3,82 Obtida: C 72,52; H 5,52; N 3,69	M. pos.: 895,2 [Cu(L1) ₂] ⁺ ; 741,2 (100 %) [Cu(L3)(PPh ₃)] ⁺ ; 587,0 [Cu(PPh ₃) ₂] ⁺ ; 417,2 [L3+H] ⁺ ; 263,1 [PPh ₃ +H] ⁺ M. neg.: 62,1 (100 %) [NO ₃] ⁻

Os espectros de UV-Vis, como constatado anteriormente pela Figura 2.7 apresentam um perfil idêntico entre iguais espécies catiônicas, e também entre os dois tipos de complexos com ligandos BIAN com substituinte em *para*- nos grupos arilo. Pela Figura 2.10 é possível comparar o perfil dos espectros de UV-Vis dos diferentes complexos, e ainda dos ligandos BIAN. Nota-se alguma discrepância na sobreposição dos espectros com os seus análogos, particularmente no caso dos complexos **5** e **9**, mas tal pode ser desprezada visto que continuam a ser sobreponíveis quando multiplicados por um fator *x*, este desvio foi atribuído ao erro associado ao cálculo dos coeficientes de extinção molar.

Os complexos apresentam bandas a ca. 460 nm e a ca. 322 nm, atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ dos ligandos BIAN (ILCT), uma vez que estas também são observáveis nos espectros dos ligandos livres, tendo sofrido um desvio para o vermelho, para maiores comprimentos de onda que é indicativo da coordenação com o metal.⁵¹ Além disso, no caso dos complexos **1** a **6**, observa-se também um ombro a 372 nm que pode ser atribuído às transições metal – ligando (MLCT).

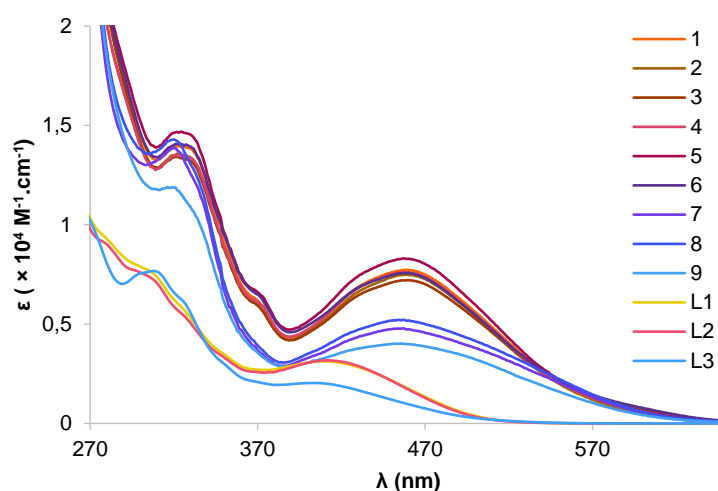


Figura 2.10 - Sobreposição dos espectros de UV-Vis dos complexos **1** – **9** e ligandos **L1** – **L3**.

Os complexos fosfina, exceto **4** e **7**, foram ainda caracterizados por análise elementar e espectrometria de massa, de modo a obter uma caracterização mais completa dos novos compostos. Por análise elementar obtiveram-se apenas nalguns casos – **1**, **2**, **3** e **9** - pequenas contaminações com diclorometano. Por espectrometria de massa, foram identificados os picos dos ligandos e dos ligandos coordenados ao metal no modo positivo, como descrito na Tabela 2.1. No entanto, não foi encontrado o catião molecular em nenhum dos casos. Foram ainda encontrados os picos correspondentes aos diferentes contra-íões isolados e complexados no modo negativo.

Após recristalização por difusão líquido-líquido, foram obtidos cristais adequados para difração de raios-X dos complexos contendo o ligando **L1**, **1** e **2**. O complexo **3** foi obtido após recristalização por difusão líquido-vapor a partir da amostra utilizada para RMN utilizando hexano como contra solvente. Foram também obtidos cristais dos complexos **5** e **8** dos quais se conseguiram ler estruturas do catião, mas com alguma desordem no contra-íão. Dos restantes complexos fosfina não se conseguiram obter cristais apropriados para difração de raios-X. O complexo **1** cristalizou num sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*; o complexo **2** cristalizou num sistema triclinico, grupo espacial *P-1*; o complexo **3** cristalizou num sistema monoclinico,

grupo espacial $P2_1/c$; e os complexos **5** e **8** cristalizaram ambos num sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$.

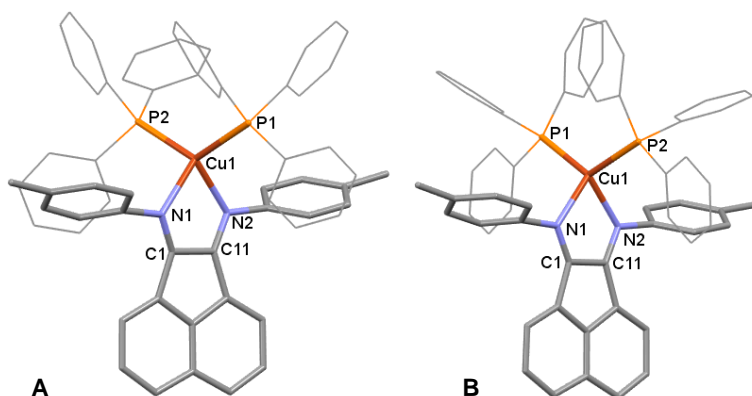


Figura 2.11 - **A**: Desenho *Mercury* da estrutura molecular do catião do complexo **1**; **B**: Desenho *Mercury* da estrutura molecular do catião do complexo **3**. Grupos fenilo dos ligandos PPh_3 em *wireframe*, e hidrogénios, aniões e solventes omitidos para clareza.

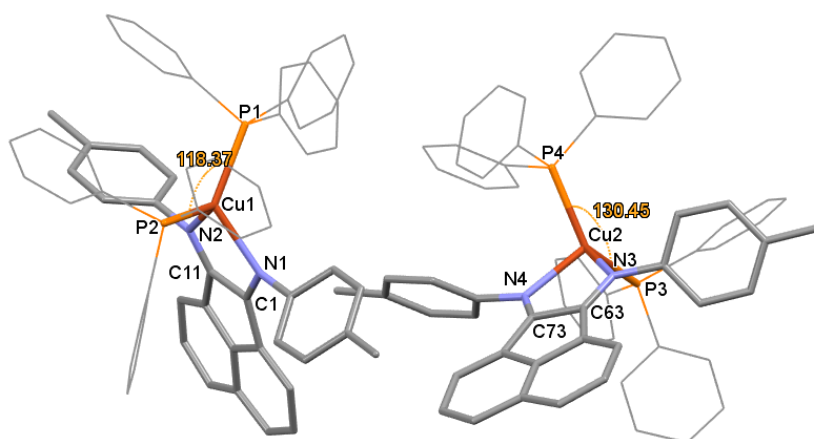


Figura 2.12 - Desenho *Mercury* das estruturas moleculares dos catiões presentes na unidade assimétrica do complexo **2**. Grupos fenilo dos ligandos PPh_3 em *wireframe*, e hidrogénios e aniões omitidos para clareza.

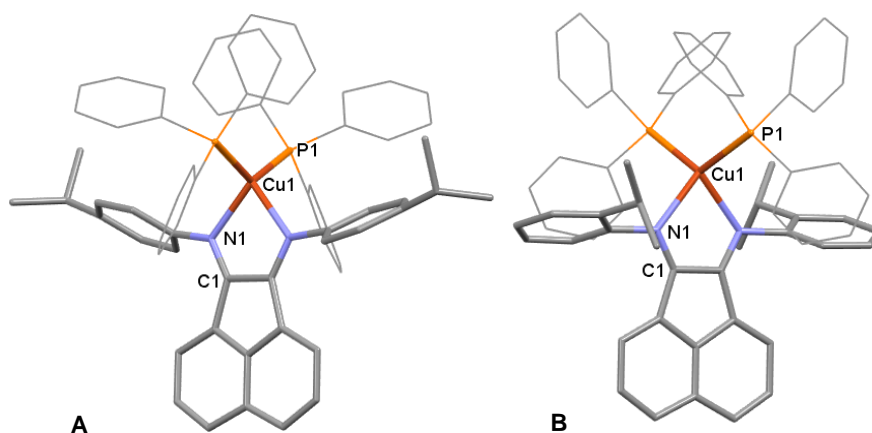


Figura 2.13 - **A**: Desenho *Mercury* da estrutura molecular do catião do complexo **5**; **B**: Desenho *Mercury* da estrutura molecular do catião do complexo **8**. Grupos fenilo dos ligandos PPh_3 em *wireframe*, e hidrogénios e aniões omitidos para clareza.

Os complexos **1** e **3** contêm nas suas unidades assimétricas apenas uma molécula do complexo, o catião e anião, e também o solvente de cristalização, diclorometano para **1** e clorofórmio para **3**. As estruturas moleculares dos catiões estão representadas na Figura 2.11 com o cobre, átomos da esfera de coordenação e carbonos imínicos identificados. O complexo **2** contém duas moléculas na unidade assimétrica e não tem solvente cocrystalizado. A estrutura molecular do catião está representada na Figura 2.12 com o cobre, átomos da esfera de coordenação e carbonos imínicos identificados, e ângulos P-Cu-P evidenciados, uma das maiores diferenças entre as duas moléculas da unidade assimétrica. Os complexos **5** e **8** contêm apenas “meia molécula” nas suas unidades assimétricas, uma vez que metade das moléculas são geradas pelas operações de simetria características do grupo espacial em que cristalizam. Não têm solvente cocrystalizado. As estruturas moleculares dos catiões estão representadas na Figura 2.13 com o cobre, átomos da esfera de coordenação e carbonos imínicos identificados.

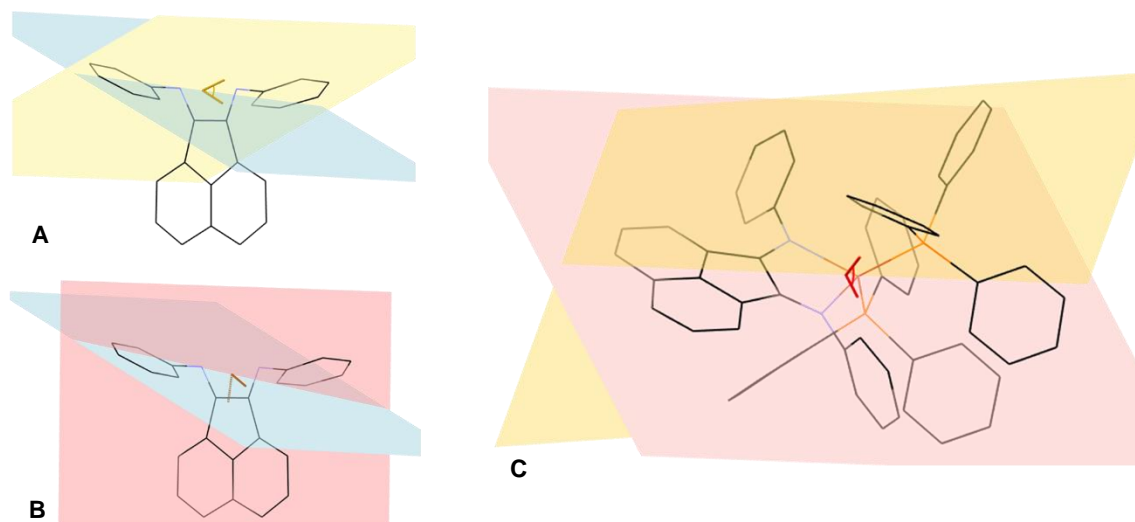


Figura 2.14 - **A**: Ângulo diedro ω , entre grupos arilo do ligando BIAN; **B**: Ângulo ϕ , entre grupos arilo e acenafteño do ligando BIAN; **C**: Ângulo θ , entre ligando BIAN e plano definido por P-Cu-P.

Tabela 2.2 - Dados de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros seleccionados dos cinco complexos **1**, **2**, **3**, **5** e **8** e ligando **L3**.

	C-N [Å]	Cu-N [Å]	Cu-P [Å]	N-Cu-N [°]	P-Cu-P [°]	ω [°]	ϕ_1 [°] ϕ_2 [°]	θ [°]
1	1,272(5)	2,121(3)	2,2571(10)	78,84(11)	122,10(4)	41,31	71,38	65,82
	1,281(5)	2,100(3)	2,2656(10)				71,46	
2	1,282(6)	2,161(4)	2,2580(14)	78,63(15)	118,37(5)	48,52	58,67	71,96
	1,286(6)	2,091(4)	2,2709(14)				75,21	
3	1,271(6)	2,109(4)	2,2522(14)	78,76(15)	130,45(6)	63,26	60,56	80,44
	1,266(6)	2,125(4)	2,2573(14)				61,97	
5	1,273(5)	2,089(3)	2,2551(11)	79,44(12)	120,46(4)	36,56	77,21	78,34
	1,288(5)	2,092(3)	2,2608(11)				71,63	
8	1,277(15)	2,090(10)	2,239(3)	80,4(5)	111,9(3)	53,01	66,53	86,28
	L3	1,277(3)	/	/	/	/	69,40	/
						47,45	64,05	

Os dados de comprimentos de ligação e ângulos selecionados dos cinco complexos estão descritos na Tabela 2.2 assim como do ligando **L3** para comparação, e a representação dos ângulos diedros na Figura 2.14. Ao comparar as distâncias das ligações C-N, verifica-se que não existe nenhuma diferença significativa do ligando livre para o complexo, todos ca. 1,28 Å. Isto é indicativo de que o carácter de dupla ligação não sofre alteração com a coordenação dos átomos de azoto ao metal, ou seja, não existe participação da ligação π na ligação N-Cu. Estas ligações, além disso, são entre os complexos apresentados muito semelhantes, tal como as ligações Cu-P, que mantêm sempre uma distância próxima de 2,26 Å.

Quanto ao *bite angle* do ligando BIAN, observam-se também valores muito constantes, ca. 79° em todos os casos. O ângulo P-Cu-P tem um valor mais divergente dos restantes na segunda molécula da unidade assimétrica do complexo **2** e no complexo **5**, com um desvio de ca. 10°, para ambos, dos ca. 120° dos restantes catiões.

Já no ângulo diedro ω , entre os planos dos arilos existe uma grande discrepância entre todos os compostos, variando entre [$\omega = 36,31^\circ$] para o complexo **8** e [$\omega = 63,26^\circ$] para a segunda molécula da unidade assimétrica do complexo **2**. A diferença entre o [$\omega = 47,45^\circ$] para o ligando **L3** e o complexo **8** pode ser explicada pela posição relativa dos grupos isopropilo, uma vez que estando em *orto*- têm um grande impedimento estereoquímico. No ligando encontram-se ambos para o mesmo lado relativamente ao acenafteno mas no complexo encontram-se para lados opostos.

Os ângulos diedros φ , entre os planos dos arilos do ligando e o esqueleto BIAN são todos semelhantes entre si, exceto no caso da primeira molécula da unidade assimétrica do complexo **2**, com uma diferença de 17° entre arilos. Do mesmo modo, as diferenças entre catiões idênticos dos diferentes complexos, podem ser justificadas pelas interações intermoleculares que as moléculas fazem entre si e com os contra-íões.

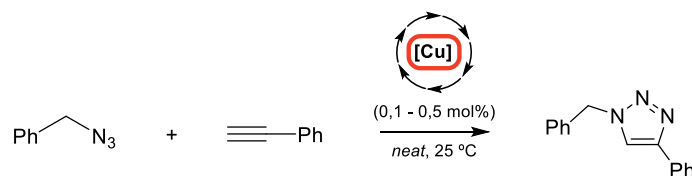
Por fim, os ângulos diedros θ , sendo todos eles diferentes de 90°, indicam tratar-se de uma geometria tetraédrica distorcida para todos os complexos, como aparenta pelas imagens das estruturas. O complexo **5** é o que mais se aproxima do tetraedro perfeito com [$\theta = 86,28^\circ$], e o complexo **1** o mais distorcido com [$\theta = 65,82^\circ$].

2.2.3. Estudos Catalíticos

Sistema catalítico – avaliação da eficácia dos complexos 1 a 9

A eficiência dos complexos **1 – 9** como catalisadores na reação de CuAAC foi testada em diversas condições. Começou por se definir um sistema simples e robusto, representado no Esquema 2.6, no qual se utilizou benzilazida e fenilacetileno como substratos, 1 mmol e 1,05 mmol respetivamente, 0,5 mol% de catalisador e realizou-se a reação a 25 °C, sem solvente, condições *neat* (Anexo 7 e Anexo 8). Ao longo dos ensaios, foram ajustados alguns parâmetros como a quantidade de catalisador e o tempo para obter os resultados apresentados na Tabela 2.3, em que as percentagens de conversão são superiores a 97 %, mas mantendo a temperatura, solvente e quantidade de substrato. Estas condições foram aplicadas a todos os complexos **1 – 9** e a outros descritos em literatura como catalisadores da CuAAC,^{22,50} de forma a poder comparar com os presentes.

As percentagens de conversão foram determinadas por ¹H RMN pela relação entre o sinal benzílico do triazole obtido e da benzilazida, reagente limitante, o qual sofre um desvio de ca. 1 ppm para campo baixo (Anexo 10). Em condições *neat* foi recolhida uma amostra diretamente da reação e preparada a amostra de RMN em CDCl₃, após ter sido verificado que este solvente faz *quench* da reação CuAAC. Os rendimentos isolados foram determinados após tratamento do produto obtido e confirmada uma pureza > 95 %. Não se verificou a formação de produtos secundários, como acoplamentos de Glaser.⁵²



Esquema 2.6 – Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos **1 – 9**.

Tabela 2.3 – Resultados obtidos e outros publicados em literatura da eficiência dos complexos **1 – 9**,^{22,50} precursores dos complexos e outros complexos previamente reportados na reação CuAAC representada no Esquema 2.6 em condições *neat* a 25 °C. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes, assim como os rendimentos isolados.

Entrada	Cat.	[cat.] mol%	Tempo (h)	%conversão	η
1	1	0,5	1	98	89
2	2	0,5	1	99	94
3	3	0,1	0,5	98	92
4	4	0,5	1	99	91
5	5	0,3	0,5	99	93
6	6	0,1	0,5	97	96
7	7	0,5	1	98	89
8	8	0,5	1	100	92
9	9	0,1	0,5	98	92
10 *	iii	0,5	0,5	2	/
11 *	iv	0,5	0,5	2	/
12 *	v	0,5	0,5	8	/
13	vi	0,5	0,5	97	94
14	vi	0,5	3	/	99
15	vii	0,5	0,5	100	87
16	vii	1	0,083	/	97
17	/	/	0,5	0	0

*Devido à baixa percentagem de conversão não se determinou qual o rendimento destes ensaios; complexo precursor de [Cu(BIAN)(PPh₃)₂]X.

Definiu-se o tempo de 1 hora para garantir uma percentagem de conversão desejável para os complexos **1, 2, 4, 7 e 8** (entradas 1, 2, 4, 7 e 8 na Tabela 2.3). No caso dos complexos **3, 5, 6 e 9** (entradas 3, 5, 6 e 9 na Tabela 2.3), definiu-se uma menor quantidade de catalisador devido à alta eficiência dos mesmos a 0,5 mol%. Os complexos **vi** e **vii** foram também testados no mesmo sistema (entradas 13 e 15 na Tabela 2.3), e estão descritos também os resultados

publicados segundo as mesmas condições de temperatura solvente (entradas 14 e 16 na Tabela 2.3).^{22,50}

Após alguns ensaios inconsistentes pela não reprodutibilidade do mesmo resultado utilizando benzilazida comercial, determinou-se que era necessário o uso de azida recém-preparada e seca. Pelo que a benzilazida foi preparada segundo o método reportado na literatura,⁵³ a partir do brometo de benzilo com azida de sódio segundo um mecanismo de substituição, e armazenada ao abrigo da luz até ao máximo de uma semana.

Como apresentado na Tabela 2.3, todas as percentagens de conversão foram superiores a 97 % e com rendimentos isolados superiores a 89 % para os ensaios com os complexos **1 a 9** como catalisadores, resultados muito promissores. É importante mencionar, no entanto, que com os complexos **1, 2, 4, 7 e 8** foi preciso mais que 30 minutos para a reação ocorrer com uma percentagem de conversão ideal (Anexo 7 e Anexo 8). Apesar de, possivelmente, necessitar de menos tempo que 1 hora devido à paragem de agitação observada dado que o produto é um sólido, os substratos são líquidos e a reação é realizada sem solvente. Notou-se uma tendência para um melhor desempenho por parte dos complexos com ligandos BIAN com substituintes em *-para*. Teriam de se fazer mais ensaios com diferentes tempos de reação para poder diferenciar.

Para os restantes complexos, **3, 5, 6 e 9**, por outro lado, obtiveram-se ótimos resultados em apenas 30 minutos, pelo que foi diminuída a quantidade utilizada para 0,3 mol% e de seguida 0,1 mol%, mantendo ainda assim as altas percentagens de conversão. O fator que se revela mais significativo é o contra-íão, mesmo em condições *neat*. Os complexos **3, 6 e 9** demonstraram os melhores resultados podendo descer até apenas 0,1 mol% de catalisador, mantendo os 30 minutos de reação.

Perante estes resultados, testou-se ainda com o complexo **6** em quantidades mais baixas, 500 ppm e 100 ppm (Anexo 9). Os resultados obtidos foram positivos, com conversões acima de 60 % a partir de 1 hora de reação para 500 ppm e até 25 % em 6 horas de reação para 100 ppm. No entanto, estes resultados revelaram-se incoerentes e não reprodutíveis, possivelmente porque o catalisador foi preparado de forma diferente. Como seria necessário medir uma massa abaixo de 1 mg, optou-se por se preparar uma solução em diclorometano de concentração conhecida e retirar o volume desejado para o frasco de reação, de seguida evaporar o solvente e secar. Ainda, como mencionado também por Díez-González ao utilizar quantidades mínimas de catalisador observa-se também a formação do regioisómero 1,5-triazole,²² o que se verificou apenas ocasionalmente utilizando 100 ppm de catalisador; um máximo de 98:2 de regioisómero 1,4 e 1,5 respetivamente. Esta razão de isómeros, ainda que mínima, é indesejada (Anexo 10).

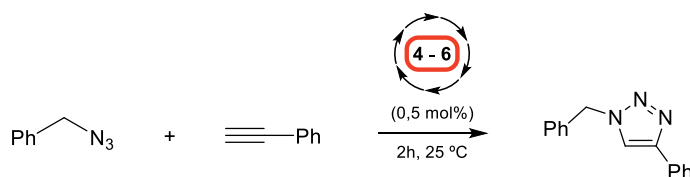
É de notar que, utilizando estes complexos em quantidades abaixo de 1 mol%, as reações requerem um tratamento fácil e rápido, sendo duas lavagens com éter dietílico e éter de petróleo 40:60 °C numa mistura 1:2 suficientes para purificar o produto, sem necessidade de cromatografia como usualmente descrito.^{50,54-56} Houve casos em que se verificou uma contaminação de cobre, mas esta foi facilmente removida ao filtrar num pequeno *pad* de celite.

Os complexos anteriormente reportados aplicados no sistema desenvolvido, [CuBr(PPh₃)₃] e [Cu(phen)(PPh₃)₂]NO₃, obtiveram também ótimos resultados, entradas 14 e 16 da Tabela 2.3. Seria necessário reduzir também a quantidade utilizada para poder fazer uma comparação exata com os complexos deste trabalho, mas devido a restrições de tempo tal não se conseguiu aplicar.

Contudo, notou-se uma grande desvantagem no uso de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$, dado que este composto é muito suscetível a oxidação.

Estudo em solventes – efeito contra-anião

Após determinação do ligando **L2** como o mais benéfico, escolheram-se os complexos **4 – 6** para o estudo da influência do contra-íon em diferentes solventes. Manteve-se um sistema semelhante, com benzilazida e fenilacetileno como substratos, 1 mmol e 1,05 mmol respectivamente, 0,5 mol% de catalisador a 25 °C mas utilizando como solventes: água, DMSO, acetona, THF, tolueno e hexano (1 mL). Estabeleceram-se 2 horas de reação para todos os ensaios. Novamente, foi utilizada benzilazida recém-preparada e seca. Não foram determinadas percentagens de conversão, apenas rendimentos isolados de modo a facilitar os procedimentos e avaliação dos resultados.



Esquema 2.7 - Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos **4 – 6** em água, DMSO, acetona, THF, tolueno ou hexano (1 mL).

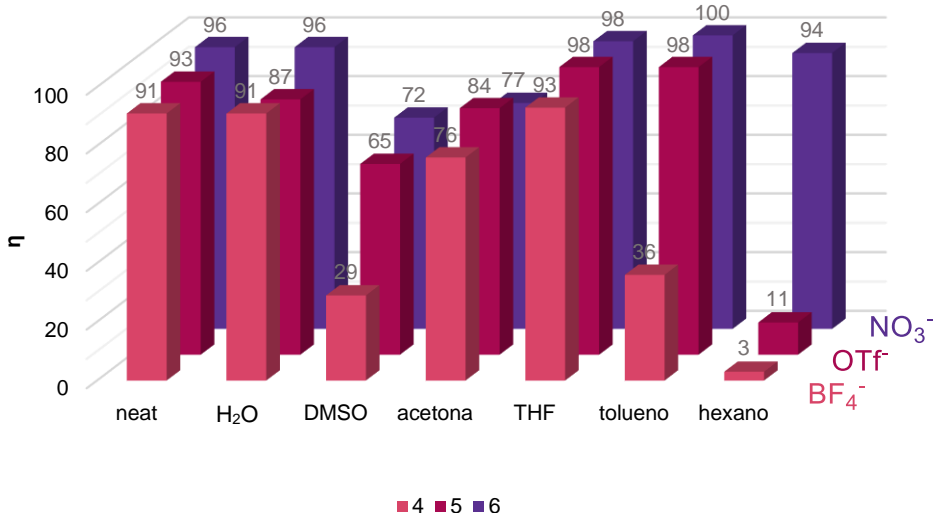


Figura 2.15 – Rendimentos isolados obtidos da eficiência dos complexos **4 – 6** em diversos solventes segundo as condições descritas no Esquema 2.7, e rendimentos isolados obtido em *neat* para comparação. Os resultados apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes.

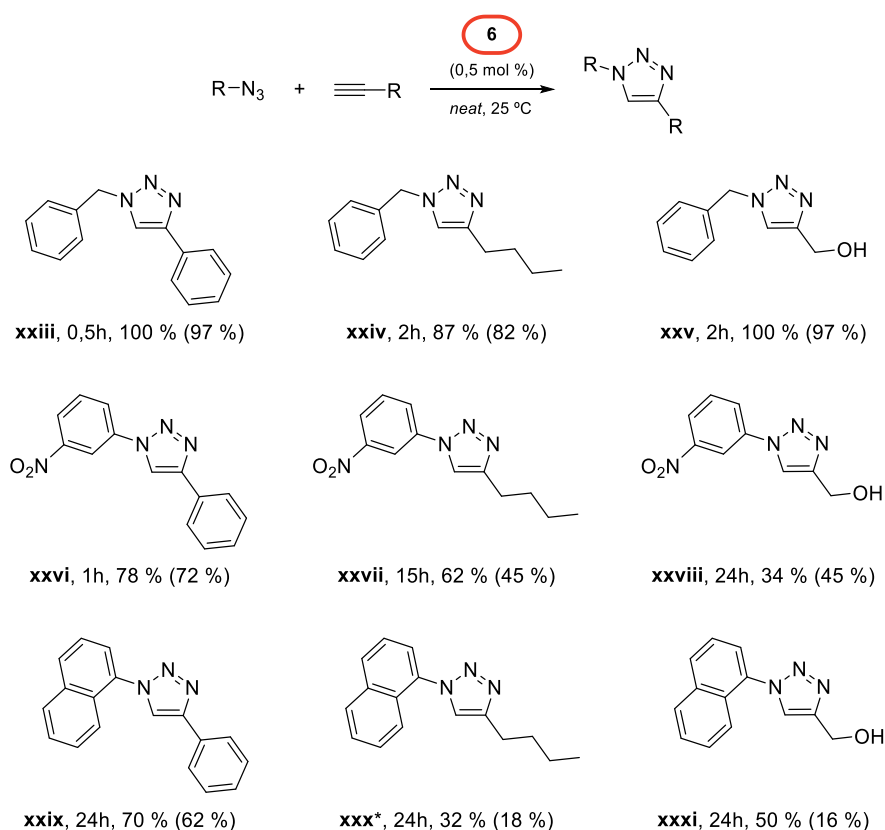
Foram obtidos os resultados apresentados na Figura 2.15 aplicando as condições do Esquema 2.7. É evidente a primazia do complexo **6** como catalisador nos diversos solventes, sendo apenas ultrapassado por **5** em acetona, mas por apenas 7 %. Do mesmo modo, verifica-se que, dos complexos testados, **4** é o que tem pior eficiência, ou seja, determina-se o efeito do contra-íon como $\text{NO}_3^- >> \text{OTf}^- > \text{BF}_4^-$ para melhor eficiência, na maioria dos sistemas. É possível

também constatar que solventes mais apolares tendem a resultar em melhores rendimentos. Sendo que a água é a exceção, uma vez que o catalisador não está dissolvido.

Além da água, também em hexano o catalisador não dissolveu e o produto precipitou ao longo da reação facilitando a sua recuperação. Em DMSO, todos os componentes dissolveram incluindo o produto, pelo que este foi recuperado por extração líquido-líquido, o que pode justificar parcialmente os rendimentos mais baixos que nos restantes solventes em geral. Em acetona, THF e tolueno houve uma dissolução total dos substratos e catalisador assim como do produto até uma dada concentração, isto é, a partir de determinado ponto da reação observou-se também a precipitação do triazole. Este foi precipitado por completo com éter de petróleo, facilitando a sua recuperação.

Scope de azidas e alcinos

Partindo dos resultados anteriores, foi selecionado o complexo **6** para o *scope* de diferentes azidas e alcinos. Como se utilizou o sistema em *neat*, as percentagens de conversão foram também determinadas diretamente por ^1H RMN. Foram selecionadas a benzilazida, 3-nitrofenilazida e 1-azidonaftaleno como azida e o fenilacetileno, hexino e álcool propargílico como alcino (Esquema 2.8).



Esquema 2.8 - *Scope* de azidas e alcinos na CuAAC utilizando o complexo **6** como catalisador. *1 mol% catalisador. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes, e os rendimentos isolados estão representados entre ().

Os alcinos escolhidos são comerciais e foram utilizados diretamente da embalagem, sem qualquer tratamento prévio. As azidas 3-nitrofenilazida e 1-azidonaftaleno foram também

preparadas em laboratório como a benzilazida, segundo um método modificado,⁵⁷ preparando o sal de diazônio da anilina desejada *in situ* e adicionando azida de sódio.

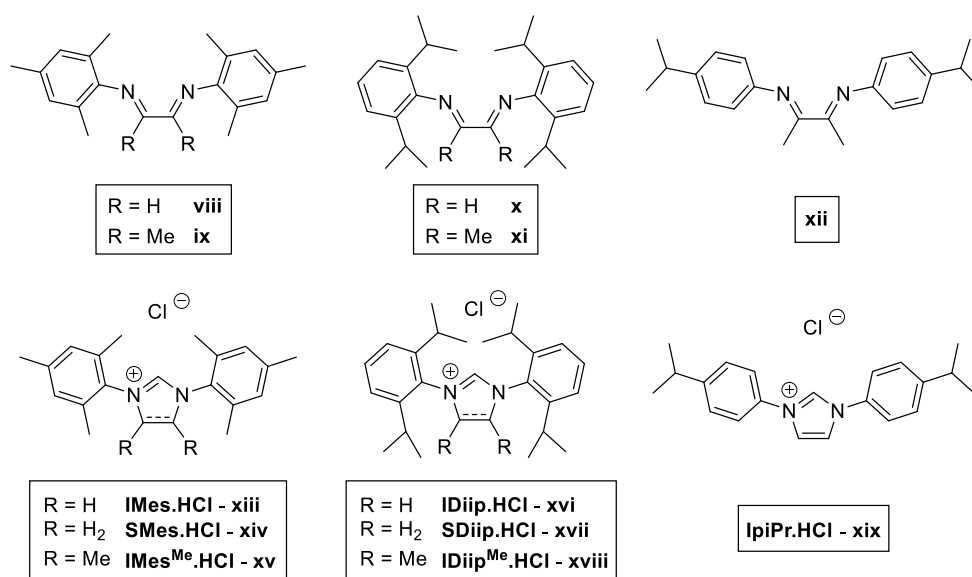
Os melhores resultados foram obtidos para a benzilazida, o que pode ser justificado pela dificuldade de agitação do meio reacional em *neat*, uma vez que a 3-nitrofenilazida é um sólido e 1-azidonaftaleno um óleo muito viscoso. Notam-se também melhores percentagens de conversão no uso de fenilacetileno, álcool propargílico e hexino nesta ordem.

No caso de **xxv**, verificaram-se algumas incoerências no tempo necessário sem ter sido encontrada justificação. Na preparação de **xxvii**, com o risco de explosão, a reação foi preparada num frasco mais resistente e ocorreu dentro de um recipiente com água. O triazole **xxx** foi preparado com 1 mol% de catalisador, dado que os resultados iniciais com 0,5 mol% não eram satisfatórios, tendo obtido apenas uma conversão de 10 % em 24 horas. Os triazoles **xxiii** – **xxv** foram facilmente purificados para a determinação dos rendimentos isolados: **xxv**, como **xxiii**, por lavagens com éter dietílico e éter de petróleo 40 – 60 °C, uma vez que tiveram rendimentos quantitativos; e **xxiv** cristalizou facilmente por evaporação lenta de éter de petróleo 40 – 60 °C. O triazole **xxvi** foi lavado com clorofórmio devido à sua baixa solubilidade e foi recuperado o sólido. Os restantes triazoles foram purificados por coluna cromatográfica utilizando os sistemas de eluentes adequados aos mesmos.

2.3. Ligandos NHC

2.3.1. Síntese

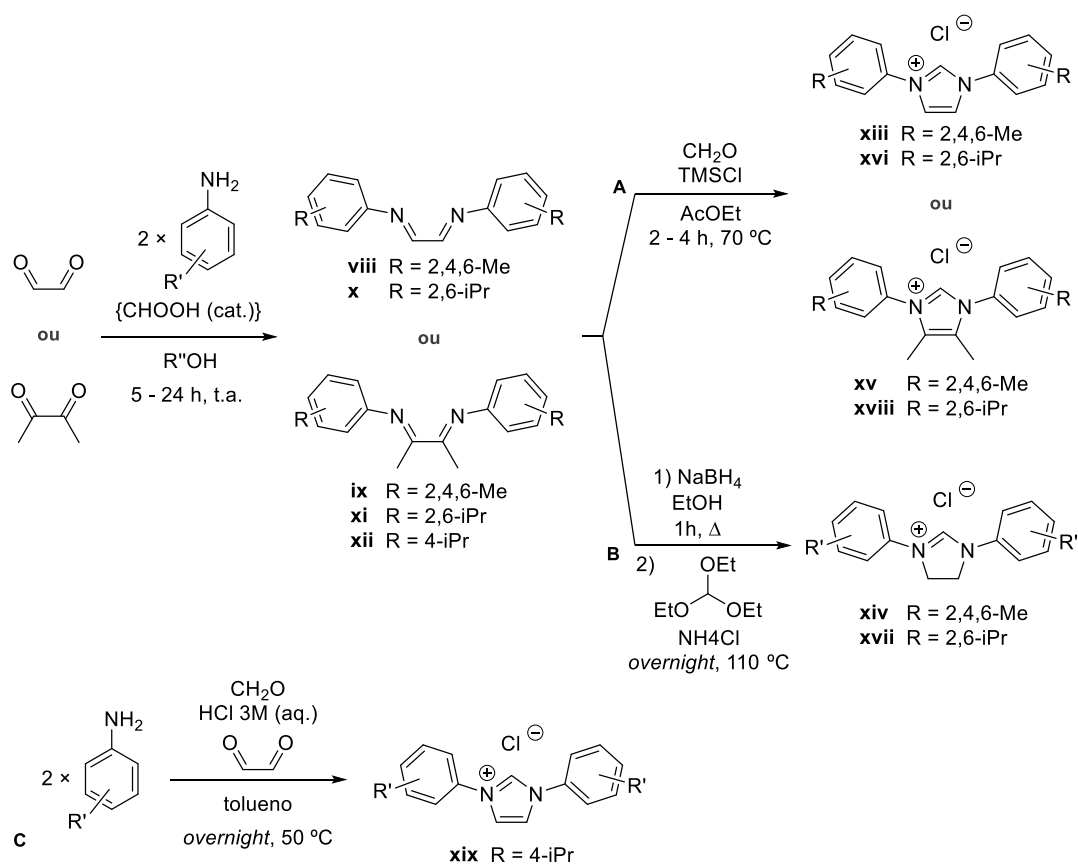
Foram preparados seis tipos de ligandos NHC na forma de sais de imidazólio para se utilizar na formação dos complexos do tipo [Cu(BIAN)(NHC)]PF₆. Estes ligandos NHC diferem nos substituintes arilo dos azotos do anel, e no grupo R do anel imidazol, como representado no Esquema 2.9.



Esquema 2.9 – Precursores de ligandos NHC sintetizados.

Utilizaram-se três métodos diferentes (Esquema 2.10) na síntese destes ligandos. Para a síntese dos sais de imidazólio **xiii** - **xv** começou-se pela preparação das diiminas **viii** e **ix**. Estas

diiminas e **xii** foram preparadas por métodos semelhantes, em solvente alcoólico à temperatura ambiente e os produtos precipitaram no meio, sendo separados por filtração. Na síntese da diimina **viii**, utilizando glicoxal como dicetona inicial foi aplicado um método robusto,⁵⁸ com uma mistura de água:isopropanol (1:1) como solvente e sem necessidade de quantidade catalítica de ácido, como habitual na formação de diiminas, que permitiu uma grande escala, 40 g. Para as diiminas **ix** e **xii** utilizou-se 2,3-butadiona como dicetona. Verificou-se que no caso da diimina **xii**, com atmosfera inerte, como aplicada em **ix**, não houve melhoria de rendimento. Obtiveram-se rendimentos de 85, 86 e 63 % para **viii**, **ix** e **xii** respectivamente, sendo este último justificado pelo curto tempo de reação. Tentou-se também sintetizar uma diimina deste tipo a partir de 4-iPr-anilina e glicoxal como 'dicetona', mas não se conseguiu por nenhum método semelhante aos descritos. As diiminas **x** e **xi** já tinham sido preparadas anteriormente no laboratório. Todas estas diiminas são amarelas.



Esquema 2.10 – Síntese dos precursores dos ligandos NHC.

Os sais de imidazólio **xiii**, **xv** e **xviii** foram sintetizados segundo o método **A** do Esquema 2.10 a partir das diiminas correspondentes,⁵⁹ **viii**, **ix** e **xi**, utilizando TMSCl como fonte de contra-íon e o paraformaldeído de carbono. Após alguns ensaios, verificou-se a extrema importância da dissolução completa do paraformaldeído e adição lenta do TMSCl refletida nos rendimentos obtidos. Obteve-se uma suspensão branca no fim com o sobrenadante preto, possivelmente resultante de produtos secundários devido à hidrólise da diimina e seguida oxidação da anilina. Os rendimentos obtidos foram 81, 7 e 21 % respectivamente. Supõe-se que a diimina **ix** é mais sensível, daí a necessidade de a fazer sob atmosfera inerte, e os baixos rendimentos na tentativa de fazer o sal de imidazólio. Não se conseguiu voltar a obter o sal **ix**, por isso não se fez o complexo de cobre correspondente, em consequência da pouca quantidade.

Os sais de imidazólio **xiv** e **xvii**, como têm no anel heterocíclico uma ligação saturada, foram preparados segundo o método **B** do Esquema 2.10. Prepararam-se a partir das diiminas correspondentes, **viii** e **x**, como no método **A**, mas começando por reduzir estas a diamina, seguidas da formação do sal com NH_4Cl como fonte de cloreto e trietilortofornato como fonte de carbono.⁶⁰ Obtiveram-se rendimentos de 53 e 56 % respetivamente. Mais uma vez, estes sais de imidazólio eram brancos como os seus análogos insaturados. Tentou-se ainda preparar sais semelhantes, contendo grupos metilo no anel de imidazol mas tal não foi possível. Determinou-se que o passo limitante desta reação é a redução da diimina. No caso de **xiv** e **xvii**, foi suficiente o uso de NaBH_4 para a redução das diiminas **viii** e **x**. Contudo, tal não foi possível para as diiminas **ix** e **xi**, nem mesmo com o uso de LiAlH_4 , um agente redutor mais forte.

O sal de imidazólio **xvi** já tinha sido preparado anteriormente no laboratório. Por último, o sal de imidazólio **xix** foi preparado segundo o método **C** do Esquema 2.10. Como foi irrealizável a síntese da diimina correspondente, optou-se por uma condensação *one-pot* da anilina correspondente, paraformaldeído e glicoxal em meio ácido. A ordem de adição dos reagentes e temperatura da reação mostrou ser o fator-chave na facilidade de purificação do produto. Obteve-se um rendimento de 78 %. Contrariamente aos anteriores, este sal é castanho-claro. Tentou-se também a formação do sal semelhante com grupos metilo no anel de imidazol segundo este método e a partir da diimina **xii**, mas todas as tentativas foram malsucedidas. Não se testou o uso deste método para a formação dos sais **xiii** e **xvi**.

2.3.2. Caracterização Estrutural

Sendo que a maioria das diiminas e sais de imidazólio já eram conhecidos, confirmou-se a formação dos mesmos por ^1H RMN. No caso de **xix**, não reportado, este foi caracterizado por ^1H RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN e IV.

Os espetros de ^1H RMN das diiminas **viii** e **ix** estavam de acordo com o reportado, e da diimina **xii** foi dado como confirmado pela semelhança com os restantes. Notou-se alguma dificuldade na realização desta caracterização, pois estas diiminas hidrolisam em clorofórmio, logo a preparação da amostra da diimina **vi** foi feita em benzeno deuterado. As restantes foram preparadas e imediatamente adquiridos os espetros de ^1H RMN.

Novamente, como os espetros de ^1H RMN dos sais **xiii** – **xv**, **xvii** e **xviii** estavam conforme o reportado em literatura,^{59–62} estes não foram caracterizados por outras técnicas. Foi necessário preparar a amostra de **xviii** em DMSO deuterado, por não se conseguir dissolver em clorofórmio. Entre estes, mantêm-se também os mesmos padrões de desvios químicos entre compostos com os mesmos grupos arilo, com alguns maiores desvios dos sinais aromáticos entre os anéis saturados e insaturados. No entanto, a maior diferença observada é no protão carbénico, com uma variação de δ 8,27 a δ 11,73 ppm para os sais **xvii** e **xix** respetivamente. Verifica-se uma tendência nos NHC saturados para aparecer este protão a campos mais altos, e a manter-se com ou sem metilos no anel de imidazol (Figura 2.16).

O sal IpiPr.HCl , **xix**, apresenta no espetro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN um desvio de δ 150,8 ppm para o carbono carbénico, entre os valores observados em NHC insaturados, a ca. δ 140 ppm, e saturados, a ca. δ 160 ppm.^{59–62} No espetro de IV identificou-se a banda a correspondente à ligação C-N no anel de imidazol a 1553 cm^{-1} .

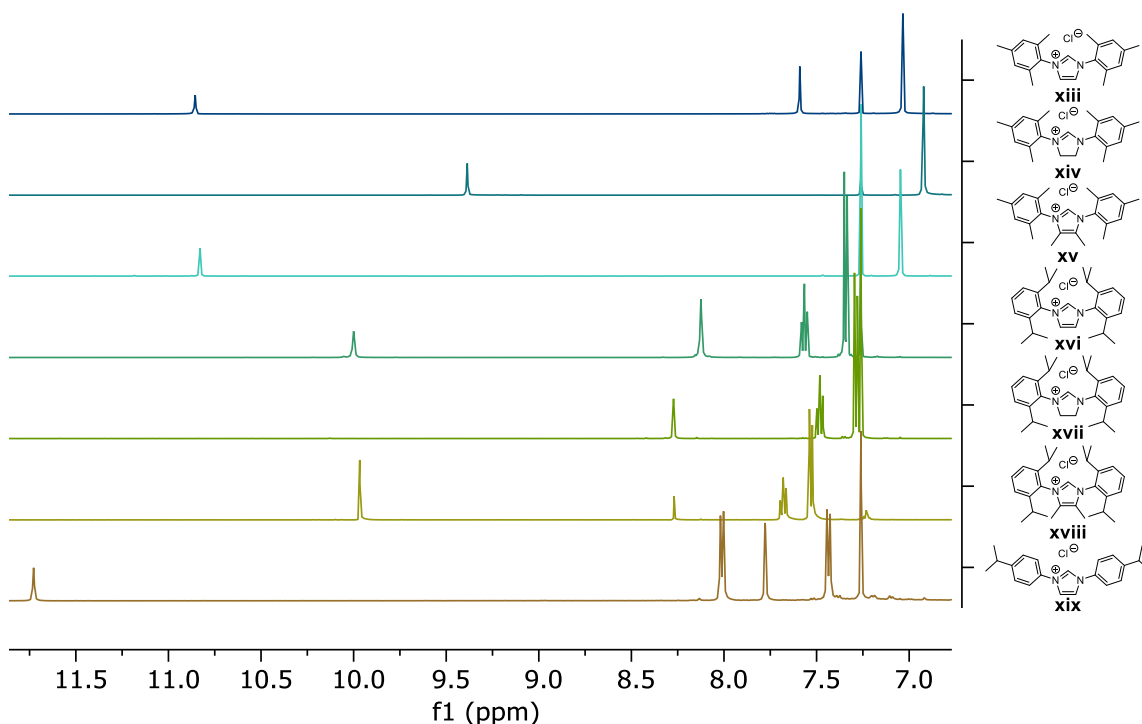
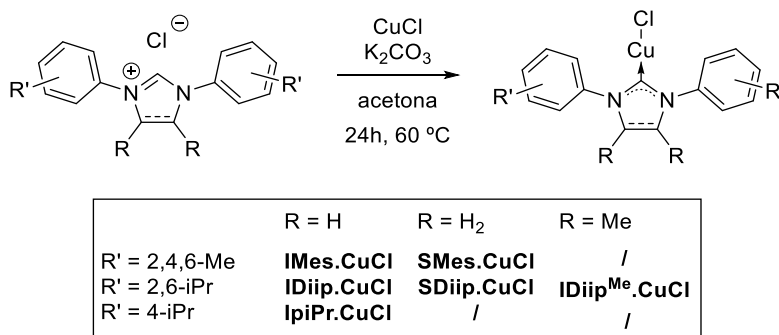


Figura 2.16 - Expansão da sobreposição da região aromática dos espectros de ^1H RMN dos sais de imidazólio **xiii** – **xix**, todos em CDCl_3 exceto **xviii** em $\text{DMSO}-d_6$.

2.4. Complexos NHC

2.4.1. Síntese

Sintetizaram-se cinco complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$, com três ligandos NHC dos sais de imidazólio descritos acima e dois ligandos BIAN, **L1** e **L2**. Ao contrário dos complexos heteroléticos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$, os ligandos não são adicionados ao metal seguidamente. É necessária a preparação prévia da espécie $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$ (Esquema 2.11). Como referido anteriormente, não se conseguiu quantidade suficiente de **xv** para utilizar na formação do complexo de cobre, mas com a adição de **xvi** antes preparado, sintetizaram-se também seis destes compostos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$, referidos pelo nome simplificado do seu ligando NHC.CuCl .

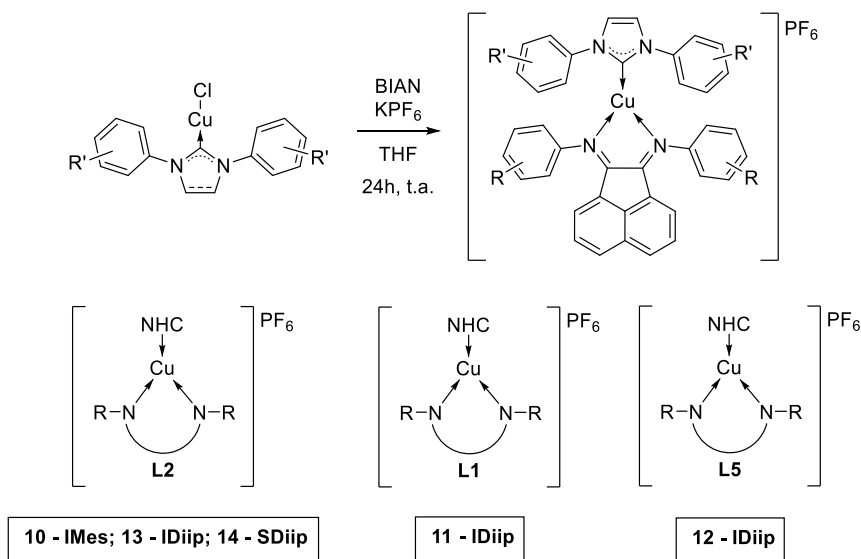


Esquema 2.11 - Síntese dos complexos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$.⁶³

Utilizou-se o mesmo método para todos, ao juntar o sal de imidazólio desejado com cloreto de cobre(I) e K_2CO_3 em acetona, reportado por Cazin *et. al.* com rendimentos 33 – 84 %.⁶³ Por

fim, os compostos obtidos variam entre o branco e o castanho/verde. A reação foi realizada ao ar num balão de fundo redondo, e observou-se sempre no fim um sólido azul claro, típico de cobre(II). Como é usada uma quantidade equimolar de sal de cobre, o facto desta reação não ser realizada em atmosfera inerte pode ter causado alguns dos rendimentos mais baixos. É reportado o uso de apenas 1 mL de acetona para 100 mg de NHC, e verificou-se alguma dificuldade em manter a quantidade certa de solvente. Como a reação ocorre a refluxo *overnight*, aconteceu secar o solvente e notar-se uma maior quantidade de cobre(II) que em ensaios em que tal não aconteceu. Assim como se notou um rendimento mais baixo nos casos em que se utilizou maior quantidade de solvente, devido à diluição do meio reacional. Não se conseguiu repetir a síntese do **IDiip^{Me}.CuCl**, por isso não se fez o complexo com o ligando BIAN correspondente, em consequência da pouca quantidade obtida no único ensaio realizado.

Os restantes cinco complexos foram, de seguida, utilizados na síntese dos complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ juntando-lhes o ligando BIAN desejado, como representado no Esquema 2.12. Em condições de Schlenk, misturando o complexo $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$, o ligando BIAN desejado e KPF_6 à temperatura ambiente é obtido o complexo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$.⁶⁴ Realizou-se um teste sem o uso de solvente seco e verificou-se a formação do composto desejado mas com pouco rendimento. Foi tentada também a síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{Cl}$ e verificou-se que apesar de a reação acontecer, confirmada pela mudança de cor do meio reacional de vermelho para verde/azul escuro, ao tentar recuperar o produto por cristalização no fim observou-se a formação de cristais brancos – $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$, cristais laranja – ligando BIAN e um pouco de cristais verdes – $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{Cl}$.



Esquema 2.12 - Síntese dos complexos **10 - 14**.⁶⁴

Começou por se utilizar **IDiip.CuCl** e os ligandos **L1 – L3**, como para os complexos fosfina. A reação com o ligando **L3** não ocorreu, não se observou mudança de cor. Colocou-se a mistura em refluxo e houve uma ligeira mudança, mas esta desapareceu quando voltou à temperatura ambiente. Isto deve-se ao impedimento estereoquímico na esfera de coordenação causado pelos grupos isopropilo em *orto*-, tal como com **L4** nos complexos fosfina. Com **L5** o mesmo problema não se verificou, tendo-se obtido o complexo **12**, porém com um rendimento de 28 %. Os restantes complexos foram sintetizados com rendimentos de 63 – 78 %. Foram preparados os complexos **11** e **13**, com os ligandos **L1** e **L2** respetivamente, e decidiu-se de resto preparar

complexos de diferentes NHC só com o ligando **L2**, pois este estava a conseguir, paralelamente, melhores resultados nos estudos catalíticos noutros complexos.

Foi sintetizado o complexo **10** a partir de **IMes.CuCl**, do qual se obteve o melhor rendimento e se notou uma maior reatividade pela mudança de cor instantânea aquando da adição do KPF_6 para azul petróleo. Os restantes complexos variam entre tons de verde seco e verde-escuro. Foi sintetizado também o complexo **14** a partir de **SDiip.CuCl** que apenas se notou mudança de cor ao fim de algumas horas.

Tentou-se fazer também os complexos $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{lpiPr})]\text{PF}_6$ mas sem sucesso. No caso do $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})]\text{PF}_6$ pensa-se que se poderá ter conseguido o complexo desejado mas impuro. Esta hipótese será exposta mais à frente na Caracterização Estrutural.

2.4.2. Caracterização Estrutural

Como apenas o complexo **lpiPr.CuCl** foi preparado a partir de um sal de imidazólio novo, este foi caracterizado por IV, ^1H RMN e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Os restantes complexos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$ foram caracterizados por ^1H RMN e confirmados com a literatura. Comparando os espetros de ^1H RMN, observa-se um padrão semelhante entre complexos com ligandos NHC semelhantes, com os mesmos substituintes arilo, ainda que com as diferenças evidentes dos grupos R do anel de imidazol e ligação (in)saturada (Figura 2.17).

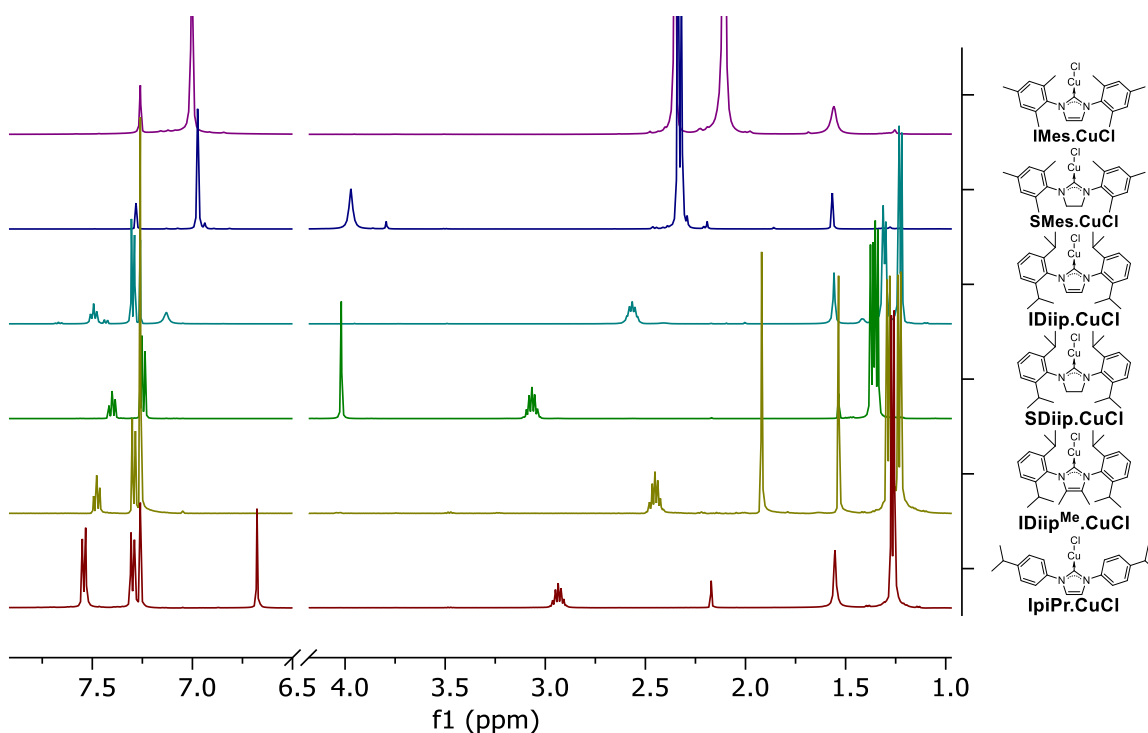


Figura 2.17 - Expansão da sobreposição dos espetros de ^1H RMN dos complexos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$ em CDCl_3 .

O complexo **lpiPr.CuCl** apresenta no espetro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN um desvio de δ 150,8 ppm para o carbono carbénico, um desvio muito pequeno em relação ao sal de imidazólio **xix**, δ 151,5 ppm. Este valor é substancialmente diferente para os restantes complexos que aparecem a ca. δ 180 ppm para NHC insaturados e δ 200 ppm para NHC saturados.⁶³ No espetro de IV identificou-se a banda a correspondente à ligação C-N no anel de imidazol a 1512 cm^{-1} , menor

frequência que a observada no sal de imidazólio correspondente, 1553 cm^{-1} , o que é indicativo da coordenação do carbono ao cobre.

Os complexos **10** – **14** foram caracterizados por ^1H RMN, e excetuando o complexo **12** também por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, IV, análise elementar, espectrometria de massa e, quando possível, por cristalografia de raios-X.

Pela análise de ^1H RMN, verificou-se um comportamento muito semelhante dos desvios químicos dos prótons do acenafteno do ligando BIAN nos complexos que contêm IDiip ou SDiip, **11** – **14**, assim como os arilos do anel de imidazol. No caso do complexo **10** observa-se um desvio geral dos sinais do acenafteno para campos mais baixos, mas principalmente no próton *orto*. Os prótons do anel de imidazol variam entre δ 7,01 e δ 7,16 ppm para **10** – **13** e encontram-se a δ 3,97 ppm, devido à ligação saturada (Figura 2.18). Os sinais do NHC nos complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ deslocam-se tanto para campo baixo como campo alto no mesmo espectro em relação aos complexos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$ correspondentes. Desviando um máximo de δ 0,10 ppm nos sinais aromáticos e δ 0,43 ppm nos sinais alifáticos.

No caso do complexo **12** não se fizeram mais análises, uma vez que já tinha sido reportado e confirmou-se apenas pela literatura que se tratava do mesmo.⁶⁴ Para os restantes fez-se também $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, onde mais uma vez se verificaram algumas diferenças nos ambientes químicos dos carbonos dos ligandos dada a sua natureza, diferentes grupos arilo e diferentes substituintes. A mais relevante a apontar é relativa ao carbono carbénico, que nos complexos **10**, **11** e **13** aparece a ca. δ 180 ppm e no **14** a δ 200 ppm, mantendo-se, ainda assim, semelhantes aos $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{NHC})]$ correspondentes. (Tabela 2.4)

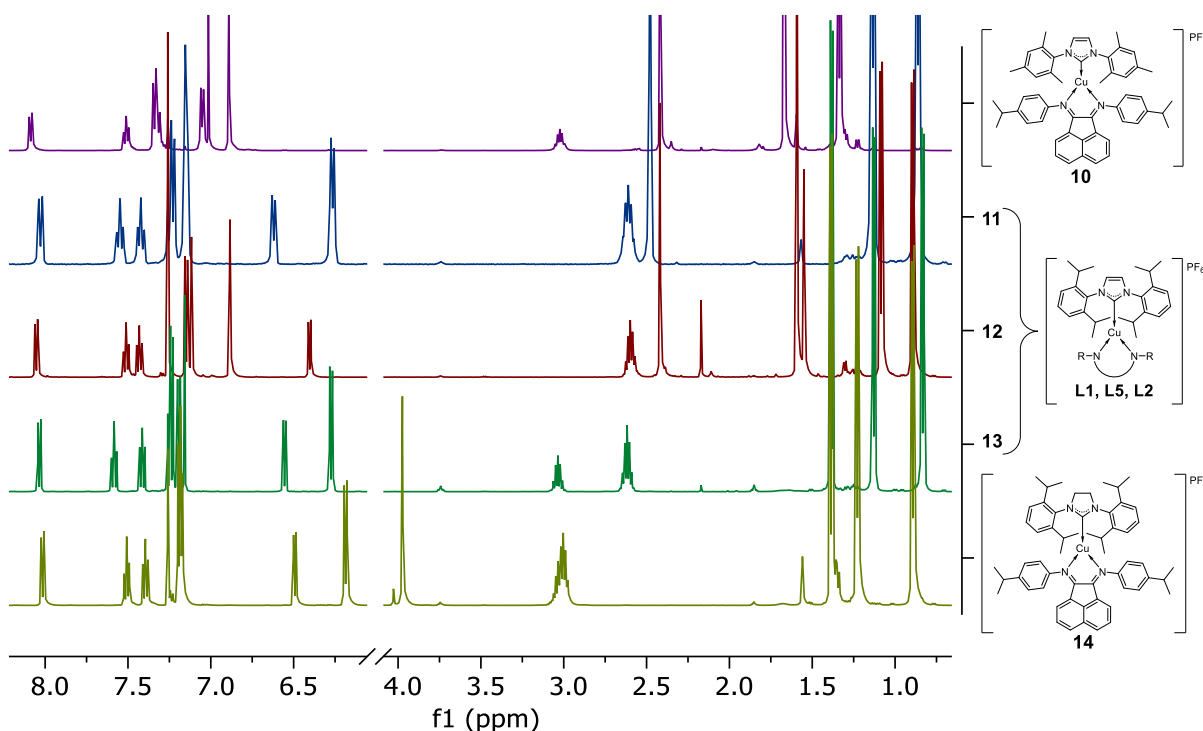


Figura 2.18 - Expansão da sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos complexos **10** - **14** em CDCl_3 .

Tabela 2.4 - Resultados da caracterização dos complexos **10** – **14** exceto **12**: desvios de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do carbono carbênico (C-Cu) apresentados em ppm; bandas de IV representadas pelo número de onda dos máximos de transmitância em cm^{-1} , intensidade da banda; análise elemental representada pela fórmula molecular do complexo discriminada por composição elemental calculada (prevista) e obtida; e picos de análise de espectrometria de massa em m/z em modo positivo e modo negativo, apresentados com identificação do íon por pico assim como identificação do íon molecular por (100 %) em cada análise.

Complexo	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (ppm) C-Cu	IV ATR v máx (cm^{-1})	AE (%)	LC/MS (NCMe/ H_2O) m/z
10	177,5	1642, f; 1487, f; 838, F	$\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{CuN}_4\text{F}_6\text{P}$ Calculada: C 65,90; H 5,64; N 6,03 Obtida: C 65,58; H 5,21; N 5,87	M. pos.: 895,2 $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$; 671,3 (100 %) $[\text{Cu}(\text{IMes})_2]^+$; 520,1 $[\text{Cu}(\text{L}2)+\text{K}]^+$; 417,2 $[\text{L}2+\text{H}]^+$ M. neg.: 312,8 $[(\text{PF}_6)_2+\text{Na}]^-$; 145,0 (100 %) $[\text{PF}_6]^-$
11	181,6	1658, f; 1455, f; 837, F	$\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{CuN}_4\text{F}_6\text{P}$ Calculada: C 66,48; H 5,89; N 6,64 Obtida: 66,57; H 5,88; N 5,80	M. pos.: 811,3 (100 %) $[\text{Cu}(\text{L}1)(\text{IDiip})]^+$; 492,3 $[\text{Cu}(\text{IDiip})+\text{K}]^+$; 361,2 $[\text{L}1+\text{H}]^+$ M. neg.: 328,9 $[(\text{PF}_6)_2+\text{K}]^-$; 313,0 $[(\text{PF}_6)_2+\text{Na}]^-$; 145,1 (100 %) $[\text{PF}_6]^-$
13	181,5	1656, f; 1457, f; 836, F	$\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{F}_6\text{P}$ Calculada: C 67,54; H 6,36; N 5,53 Obtida: C 67,63; H 6,46; N 5,51	M. pos.: 895,2 $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$; 867,4 (100 %) $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{IDiip})]^+$; 492,3 $[\text{Cu}(\text{IDiip})+\text{K}]^+$; 417,3 $[\text{L}2+\text{H}]^+$ M. neg.: 329,0 $[(\text{PF}_6)_2+\text{K}]^-$; 313,0 $[(\text{PF}_6)_2+\text{Na}]^-$; 145,0 (100 %) $[\text{PF}_6]^-$
14	205,0	1651, f; 1455, f; 836, F	$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{CuN}_4\text{F}_6\text{P}$ Calculada: C 67,40; H 6,55; N 5,52 Obtida: 67,30; H 6,43; N 5,36	M. pos.: 895,2 $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$; 869,3 $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{SDiip})]^+$; 494,3 (100 %) $[\text{Cu}(\text{IMes})+\text{K}]^+$; 417,2 $[\text{L}2+\text{H}]^+$ M. neg.: 312,8 $[(\text{PF}_6)_2+\text{Na}]^-$; 145,0 (100 %) $[\text{PF}_6]^-$

No caso da tentativa de síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})]\text{PF}_6$ foi obtido um sólido verde escuro, que após análise por ^1H RMN e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN concluiu tratar-se de uma mistura de dois compostos. Notou-se que todos os sinais apareciam em duplicado, sem nenhum em falta, em ambos os espectros e postulou-se de que se trataria de uma mistura 1:1 de $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})(\text{Cl})]$ (Anexo 11 e Anexo 12). Ou seja, o complexo $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{SMes})(\text{Cl})]$ deverá tratar-se de um intermediário da reação e a troca iónica por PF_6^- não ocorreu a 100 %. Isto poderá ser comprovado ao repetir a síntese sem adição de KPF_6 .

Os espectros de IV, cujas bandas estão descritas na Tabela 2.4, são idênticos entre os complexos com diferentes ligandos NHC (Figura 2.19). Estes apresentam bandas fracas a ca. 1650 cm^{-1} correspondentes às distensões $\text{C}=\text{N}$ dos ligandos BIAN, semelhante aos complexos fosfina. Encontram-se também as bandas $\text{C}-\text{N}$ do anel de imidazol na região dos 1500 cm^{-1} e uma banda muito forte corresponde ao anião, PF_6^- , a ca. 830 cm^{-1} .

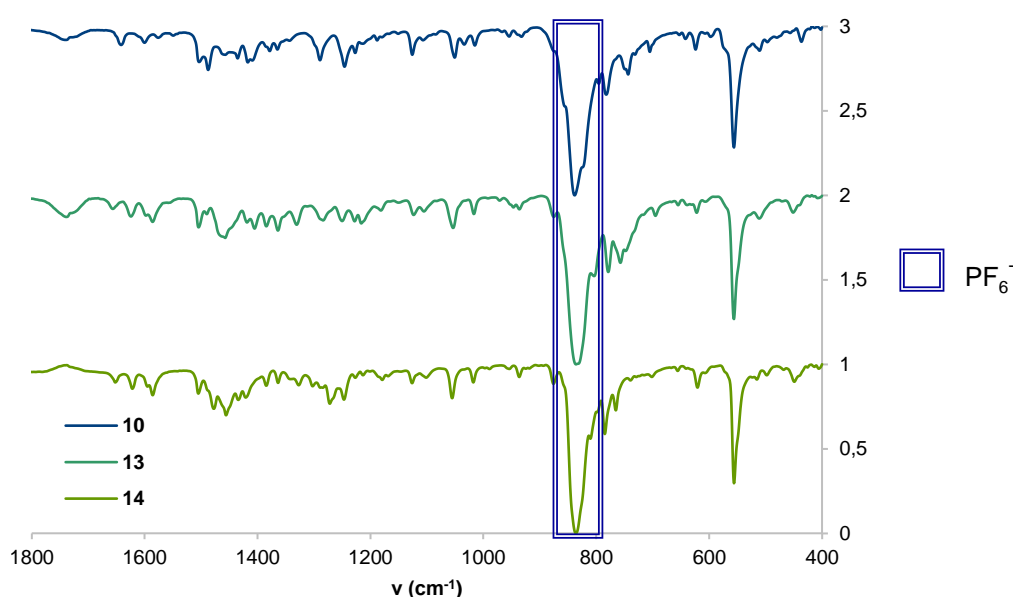


Figura 2.19 - Ampliação da sobreposição dos espectros de IV dos complexos **10**, **13** e **14** normalizados entre 0 e 1 e identificação da região correspondente ao contra-íão. Foi omitido o complexo **11** para clareza, uma vez que a diferença de ligando BIAN não tem diferenças significativas no espectro de IV.

Por análise elementar dos novos complexos obtiveram-se valores muito próximos dos esperados. Por espectrometria de massa, foram identificados os picos dos cátions moleculares em **11**, **13** e **14**. Foram identificados também derivados dos complexos, como $[\text{Cu}(\text{BIAN})_2]^+$ ou $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+$, e ligandos no modo positivo. No modo negativo foram encontrados os picos do PF_6^- isolados e complexados com sódio ou potássio.

Finalmente, foi ainda obtido um cristal adequado para cristalografia de raios-X de um dos complexos, o **13**, por difusão líquido-líquido no fim da sua síntese. O complexo **13** cristalizou num sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. A sua unidade assimétrica contém uma molécula do complexo, cátion e anião, e também uma molécula de diclorometano, solvente de cristalização. A estrutura molecular do cátion está representada na Figura 2.20 com o cobre, átomos da esfera de coordenação, carbonos imínicos e azotos carbénicos identificados.

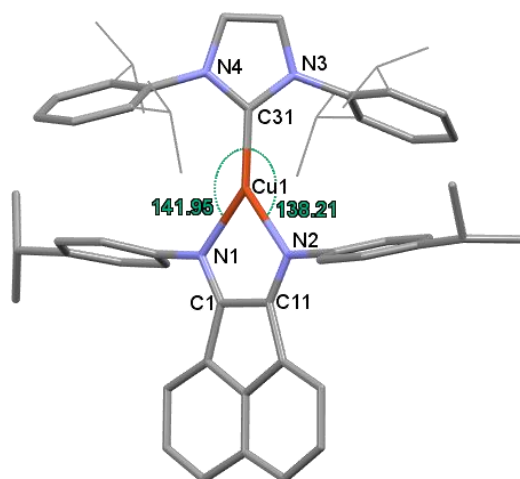


Figura 2.20 - Desenho *Mercury* da estrutura molecular do catião do complexo **13**. Grupos isopropilo do ligando NHC em *wireframe*, e hidrogénios, anião e solvente omitidos para clareza.

Os dados de comprimentos de ligação e ângulos diedros seleccionados estão descritos na Tabela 2.5. Verifica-se que a as distâncias de ligação C-N no ligando BIAN, assim como o ângulo N-Cu-N, seguem a mesma tendência que nos complexos fosfina (Tabela 2.2). O complexo apresenta uma geometria trigonal planar distorcida, com os ângulos C-N a ca. 140° (Figura 2.20) devido ao *bite angle* do ligando BIAN de $79,84(6)^\circ$. A distância de ligação Cu-C é menor que nos complexos **1** – **9** a ligação Cu-P, 1,897 Å e 2,25 Å, respetivamente. Isto pode dever-se a um maior carácter de retrodoação π no ligando NHC, ao maior raio atómico do fósforo, ou a um conjunto de ambos os fatores.

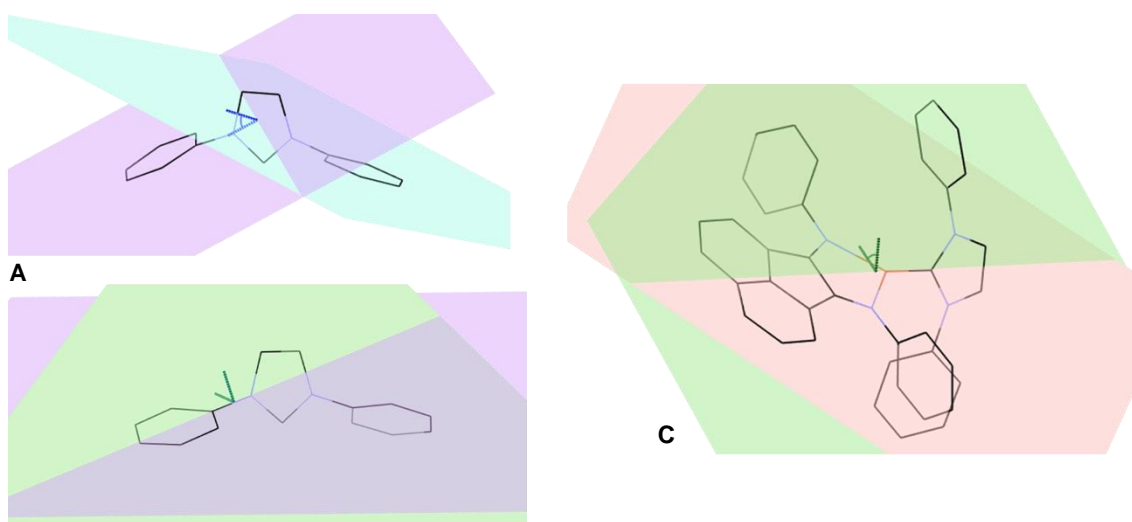


Figura 2.21 – **A**: Ângulo diedro τ , entre grupos arilo do ligando NHC; **B**: Ângulo ρ , entre grupos arilo e imidazol do ligando NHC; **C**: Ângulo θ , entre ligando BIAN e ligando NHC.

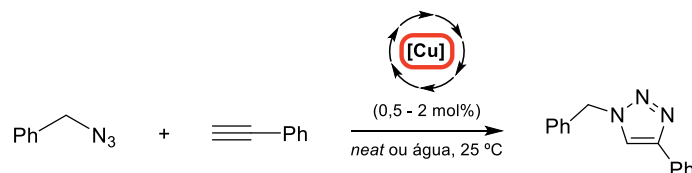
Tabela 2.5 - Dados de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros seleccionados do complexo **13**.

	C-N (BIAN) [Å]	Cu-N [Å]	C-N (NHC) [Å]	Cu-C [Å]	N-Cu-N (BIAN) [°]	ω [°]	φ_1 [°] φ_2 [°]	τ [°]	ρ_1 [°] ρ_2 [°]	θ [°]
13	1.286(2)	2.0846(15)	1.365(2)	1.8972(16)	79.84(6)	23,41	78,28	46,25	73,27	50,84
	1.278(2)	2.0964(14)	1.362(2)				78,83		77,61	

O ângulo [$\omega = 23,41^\circ$] é notavelmente inferior aos ângulos ω descritos anteriormente. É evidente o menor constrangimento destes grupos e orientação favorecida pela disposição “ortogonal” dos ligandos. Os arilos do NHC apresentam um maior ângulo diedro, τ , em relação a ω , que se deverá aos grupos isopropilo em *orto*-. Os ângulos φ são muito idênticos entre si e os ângulos ρ , com uma diferença de ca. 4° , mantêm ainda assim a simetria do ligando como no anterior. Por fim, o ângulo [$\theta = 50,84^\circ$], entre os planos dos ligandos, indica a quase ortogonalidade mencionada acima, necessária devido aos grupos volumosos arilo de ambos os ligandos.

2.4.3. Estudos catalíticos

Foram testados os complexos **10**, **11** e **13** como catalisadores na CuAAC segundo diversas condições, como publicadas em literatura, sem solvente (*neat*) ou em água, ambos a 25°C .^{21,65} O complexo **14** ainda não tinha sido preparado aquando da realização dos estudos. Utilizaram-se benzilazida e fenilacetileno como substratos, 1 mmol e 1,05 mmol respetivamente, a 25°C .



Esquema 2.13 – Síntese de 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole por CuAAC utilizando como catalisador de cobre os complexos **10**, **11** e **12**.

Tabela 2.6 - Resultados obtidos da eficiência dos complexos **10**, **11** e **11** na reação CuAAC representada no Esquema 2.13.

Entrada	Cat.	Solvente	[cat.] (mol%)	Tempo (h)	%conversão OU η (%)
1	10	<i>neat</i>	0,5	3	65
2	10	<i>neat</i>	1	0,5	20
3	10	<i>neat</i>	1	1,5	86
4 ^{a,b}	10	H ₂ O	2	6	62
5 ^{a,c}	10	H ₂ O	2	18	94
6 ^d	11	<i>neat</i>	0,5	4,5	0
7	11	<i>neat</i>	1	0,5	0
8	11	<i>neat</i>	1	18	93
9 ^{a,b}	11	H ₂ O	2	6	63
10 ^{a,c}	11	H ₂ O	2	18	91
11 ^d	13	<i>neat</i>	0,5	4,5	2
12	13	<i>neat</i>	1	0,5	1
13	13	<i>neat</i>	1	18	100
14 ^{a,b}	13	H ₂ O	2	6	69
15 ^{a,c}	13	H ₂ O	2	18	86

^aSão apresentados apenas os rendimentos; ^bReação decantada e sólido lavado com éter de petróleo 40 – 60 $^\circ\text{C}$; ^cReação tratada com uma solução saturada de NH₄Cl e produto extraído com acetato de etilo; ^dUtilizada azida recém-preparada e seca.

Foi realizado apenas um ensaio para cada entrada apresentada na Tabela 2.6. As percentagens de conversão foram determinadas por ^1H RMN, pela relação entre o sinal benzílico do triazole obtido e da benzilazida, para os ensaios *neat*, em que foi recolhida uma amostra diretamente da reação e preparada a amostra de RMN em CDCl_3 . E foram determinados rendimentos isolados para os ensaios em água (2 mL). Apenas nos ensaios 6 e 11 da Tabela 2.6 se utilizou benzilazida recentemente preparada e seca, nos restantes utilizou-se comercial, uma vez que ainda não tinha sido descoberto o efeito negativo da mesma.

Apesar de não se terem obtido ótimas conversões e rendimentos, acima de 90 %, nos menores tempos e *loading* de catalisador, é possível fazer uma comparação pelos melhores resultados por complexo. Verificou-se que o complexo que exibiu melhor eficiência foi o **10**, $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{IMes})]\text{PF}_6$, em *neat* obtendo uma conversão de 86 % em 1,5 horas utilizando 1 mol% de complexo. Em 0,5 horas obtiveram-se 20 %, ao contrário de **11** e **13** em que não se obteve produto neste primeiro e apenas 1 % de conversão no segundo, nos tempos testados. Isto é corroborado pelo facto de o complexo **10** mostrar melhor eficiência quando é utilizado 0,5 mol% e azida comercial em comparação com os 0 e 2 % para **11** e **13** respetivamente, quando utilizado também 0,5 mol% mas azida recém preparada. Contudo, em água os resultados não parecem tão claros na sua tendência, visto que em 6 horas se verificou uma ordem de melhor catalisador de **13** > **11** > **10**, mas em 18 horas a ordem contrária. Pode esperar-se então que o ligando **L2** e o ligando **IMes** são a melhor combinação de entre os complexos NHC. A pior eficiência observada dos complexos contendo ligandos **IDIip** é coerente com o impedimento estereoquímico causado pelos grupos isopropilo na esfera de coordenação do cobre e conseqüente menor atividade catalítica.

2.5. Catálise - Fosfina vs. NHC

Não houve oportunidade de realizar os estudos catalíticos dos complexos NHC completos como com os complexos fosfina. No entanto, tendo sido aplicado o mesmo sistema otimizado para os complexos fosfina, em dois exemplos de complexos NHC, **11** e **13**, e estes virtualmente não apresentarem atividade catalítica, pode afirmar-se que estes complexos, contendo **IDIip**, são piores catalisadores que os complexos **3**, **5**, **6** e **9**. As trifenilfosfinas têm ainda a vantagem de serem dois ligandos monodentados, possibilitando mais oportunidades de dissociação e início do ciclo catalítico, graças à sua mencionada labilidade. Quanto aos ligandos BIAN, confirmou-se também no caso dos complexos NHC uma melhor atividade destes contendo **L2**, 4-isopropilo nos grupos arilo. Seria ainda necessário preparar e testar os complexos fosfina com PF_6^- como contra-íão, ou os complexos NHC com NO_3^- como contra-íão, após ter sido confirmada a sua grande influência na atividade catalítica dos complexos.

3

Procedimentos

3.1. Procedimentos Gerais

As reações foram realizadas ao ar exceto quando explicitado o contrário. Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos na *Alfa Aesar*, *Sigma-Aldrich* e *TCI*. No caso das sínteses em que são referidas as técnicas de Schlenk utilizaram-se solventes previamente secos em montagem de destilação com o respetivo agente secante (sódio para éter dietílico, pentano e tetrahidrofurano e hidreto de cálcio para acetonitrilo e diclorometano). Foi utilizado éter de petróleo p.e. 40 – 60 °C doravante mencionado como apenas éter de petróleo. Em purificações por coluna cromatográfica foi utilizada como fase estacionária *Silica gel 60* (0.040-0.063 mm), de granulometria *230-400 mesh*.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos com um espectrofotómetro *Varian Cary 100 Bio* e as soluções preparadas em diclorometano previamente filtrado em alumina básica com concentrações de ca. 5×10^{-5} M. A caracterização por UV-Vis é apresentada por: comprimento de onda do máximo de absorção (coeficiente de extinção molar).

Os espectros de IV foram adquiridos com um *FT-IR Spectrum Two (Perkin-Elmer)* utilizando o módulo ATR sem preparação prévia das amostras. A intensidade das bandas de IV é descrita pelas abreviaturas f (fraca), m (média) e F (forte). A caracterização por IV é apresentada por: número de onda do máximo de transmitância (intensidade da banda, atribuição).

Os espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN e 2D mono e heteronuclear foram adquiridos pelo espectrómetro Bruker Avance III 500, os espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN pelo espectrómetro Bruker Avance III 400 e os espectros de ^1H RMN por ambos, a 25 °C e usando como solvente deuterado na preparação das amostras CDCl_3 , exceto em casos pontuais indicados na caracterização abaixo. Os desvios químicos são reportados em ppm a campo baixo em relação ao TMS utilizando o sinal de CDCl_3 como referência, 7,26 ppm para ^1H RMN e 77,16 ppm para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. As multiplicidades dos sinais são abreviadas como s (singuleto), d (duplete), t (tripleto), qt (quintuplete), sx (sexteto), sept (septeto), m (multiplete), dd (duplete de dupletos) e lg (largo). As constantes de acoplamento apresentadas em ^1H RMN são do tipo $^3J_{\text{HH}}$. A atribuição completa dos sinais foi confirmada por COSY, HSQC e/ou HMBC nos casos em que não estava previamente reportado em literatura. A caracterização por RMN é apresentada por: desvio

químico (multiplicidade, [constante de acoplamento], integração, atribuição) no caso de ^1H RMN, e desvio químico (atribuição) nos restantes casos.

A análise elementar foi determinada com o uso do equipamento *Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS series*. A caracterização por AE é apresentada por: fórmula molecular: composição esperada; composição obtida.

A espectrometria de massa foi realizada com os equipamentos *LC Agilent 1200 Series* com bomba binária / *MS Agilent 6130B Single Quadrupole* com fonte *ESI*. A caracterização por LC/MS é apresentada por: pico m/z ião correspondente, para o modo positivo e modo negativo com identificação do pico base por (100 %).

As estruturas cristalinas deste trabalho foram determinadas no Serviço de Cristalografia de moléculas pequenas do LAQV-REQUIMTE (DQ). Os monocristais foram selecionados, cobertos com óleo Fomblin e montados num *loop* de nylon. Os dados foram recolhidos a 110(2) K num difratómetro *Bruker D8 Venture* equipado com um detetor *Photon 100 CMOS* usando radiação de $\text{Mo-K}\alpha$ monocromada ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e com um sistema de frio da *Oxford Cryosystems*.

3.2. Síntese de ligandos BIAN

O composto **bis[N-(2,4,6-trimetilfenil)imino]acenafteno, L5**, já tinha sido previamente preparado em laboratório segundo um procedimento reportado em literatura,⁴³ semelhante ao descrito em Geral B.

Geral A

A uma suspensão de acenaftenoquinona (1,00 eq.) em metanol foi adicionada anilina desejada (2,40 – 2,50 eq.) e quantidade catalítica de ácido fórmico. A mistura foi agitada à temperatura ambiente *overnight*. Foi adicionada água à suspensão resultante e o produto foi extraído com diclorometano (3 x 40 mL). A fase orgânica foi seca sob MgSO_4 anidro e o solvente removido sob pressão reduzida. O sólido resultante foi filtrado em placa porosa e lavado com éter dietílico (3 x 5 mL).

Geral B

1º passo

A uma solução de acenaftenoquinona (1,00 eq.) em ácido acético glacial foi adicionado cloreto de zinco(II) (1,02 eq.). A solução foi aquecida até 60 °C e depois adicionada anilina desejada (2,20 eq.) em ácido acético glacial. A mistura foi agitada sob refluxo durante 30 minutos e posteriormente arrefecida até à temperatura ambiente. O precipitado laranja resultante foi filtrado e lavado com ácido acético (2 x 5 mL) e éter dietílico (3 x 5 mL).

2º passo

A uma solução do produto acima descrito em diclorometano foi adicionada uma solução de oxalato de potássio 10 % (m/m). A mistura foi agitada à temperatura ambiente num Erlenmeyer por 30 minutos. A fase orgânica foi lavada com água (3 x 10 mL) e seca sob Na_2SO_4 anidro. O

solvente foi removido sob pressão reduzida, obtendo-se o ligando desejado sob a forma de um pó laranja.

L1 – bis[N-(4-metilfenil)imino]acenafteno

Segundo o procedimento Geral B,

1º passo

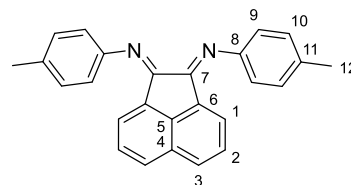
Utilizou-se acenaftenoquinona (0,77 g; 4,23 mmol) em ácido acético glacial (5 mL), cloreto de zinco(II) (0,59 g; 4,33 mmol) e 4-metilaniлина (1,00 g; 9,33 mmol) em ácido acético glacial (5 mL), e foi obtido o complexo $[Zn((p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{BIAN})Cl_2]$ (1,62 g; 3,26 mmol; $\eta = 77\%$).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-3); 7,66 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-1); 7,62 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H-2); 7,53 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H-9); 7,38 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H-10); 2,48 (s, 6H, H-12).

2º passo

Utilizou-se o complexo $[Zn((p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{BIAN})Cl_2]$ (0,90 g; 1,81 mmol) em diclorometano (25 mL) e solução de oxalato de potássio 10 % m/m (5 mL), e foi obtido o ligando **L1** sob a forma de um pó laranja (0,48 g; 1,33 mmol; $\eta = 74\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁴⁵

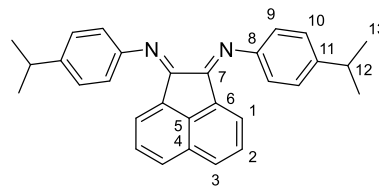
$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,88 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H-3); 7,38 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-2); 7,28 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, H-9); 7,03 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, H-10); 6,94 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, H-1); 2,44 (s, 6H, H-12).



L2 – bis[N-(4-isopropilfenil)imino]acenafteno

Segundo o procedimento Geral A, utilizou-se acenaftenoquinona (2,75 g; 15,10 mmol) em metanol (120 mL), 4-isopropilanilina (5,2 mL; 38,04 mmol), ácido fórmico (0,5 mL) e água (150 mL), e foi obtido o ligando **L2** sob a forma de um pó amarelo escuro (4,80 g; 11,52 mmol; $\eta = 76\%$).

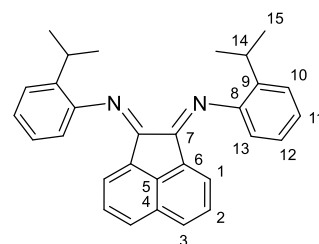
$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,87 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H-3); 7,36 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-2); 7,31 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H-9); 7,05 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H-10); 6,86 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-1); 3,00 (sept, $J = 6,9$ Hz, 2H, H-12); 1,34 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-13).



L3 – bis[N-(2-isopropilfenil)imino]acenafteno

Segundo o procedimento Geral A, utilizou-se acenaftenoquinona (2,78 g; 15,26 mmol) em metanol (120 mL), 2-isopropilanilina (5,2 mL; 36,73 mmol), ácido fórmico (0,5 mL) e água (150 mL), e foi obtido o ligando **L3** sob a forma de um pó amarelo torrado (5,69 g; 13,65 mmol; $\eta = 89\%$). Foram obtidos cristais amarelos após recristalização em éter dietílico a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H-3); 7,48 – 7,41 (m, 2H, H-13); 7,37 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H-2); 7,29

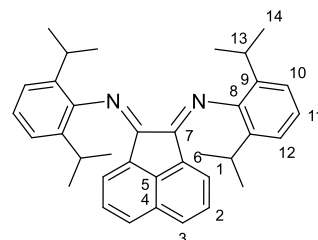


– 7,22 (m, 4H, H-11,12); 6,99 – 6,92 (m, 2H, H-10); 6,79 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, H-1) 3,18 (sept, $J = 6,8$ Hz, 2H, H-14); 1,16 (d, $J = 6,8$ Hz, 12H, H-15).

L4 – bis[N-(2,6-diisopropilfenil)imino]acenafteno

Segundo o procedimento Geral A, utilizou-se acenaftenoquinona (2,75 g; 15,10 mmol) em metanol (120 mL), 2,6-diisopropilanilina (7,2 mL; 38,17 mmol), ácido fórmico (0,5 mL) e água (150 mL), e foi obtido o ligando **L4** sob a forma de um pó laranja claro (5,71 g; 11,40 mmol; $\eta = 76$ %), após lavagens com éter dietílico. A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁴⁴

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,87 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H-3); 7,36 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-2); 7,31 – 7,22 (m, 6H, H-10,11,12); 6,64 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, H-1); 3,03 (sept, $J = 7,0$ Hz, 4H, H-13); 1,24 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-14); 0,97 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-14).

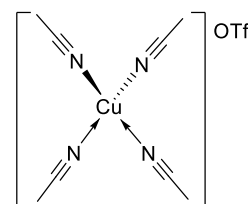


3.3. Síntese de complexos fosfina

O composto **[Cu(NCMe)₄]BF₄**, **i**, já tinha sido previamente preparado em laboratório segundo um procedimento reportado em literatura,⁶⁶ semelhante ao descrito para **ii**.

ii - [Cu(NCMe)₄]OTf

A uma solução de triflato de cobre (II) (1,00 eq.; 1,00 g; 2,77 mmol) em acetonitrilo (30 mL) foi adicionado cobre metálico (2,28 eq.; 0,40 g; 6,30 mmol). A suspensão ficou em agitação *overnight* em refluxo, passando de uma cor azul-turquesa para incolor com depósito de cobre metálico. Filtrou-se em celite e transferiu-se a solução filtrada para um Schlenk. Concentrou-se e guardou-se a -20 °C, tendo sido obtido o complexo **ii** sob a forma de cristais brancos (0,66 g; 1,75 mmol; $\eta = 30$ %).



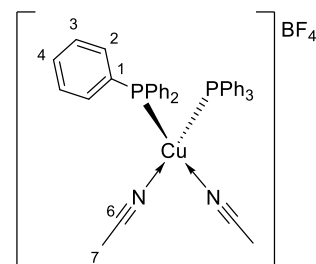
3.3.1. [Cu(NCMe)₂(PPh₃)₂]X

Geral C

Utilizando técnicas de Schlenk, uma solução de **[Cu(NCMe)₄]X** (1,00 eq.) e de PPh₃ (2,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL) foi colocada em agitação durante 6 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se por cânula para outro Schlenk, concentrou-se e fez-se camada de pentano para cristalizar tendo sido colocado a -20 °C após difusão completa de modo a crescer os cristais formados. Foram obtidos cristais brancos, os quais foram lavados com pentano e secos sob vácuo.

iii - [Cu(NCMe)₂(PPh₃)₂]BF₄

Segundo o procedimento Geral C, utilizou-se **[Cu(NCMe)₄]BF₄**, **i**, (0,50 g; 1,60 mmol) e PPh₃ (0,83 g; 3,18 mmol), e foi obtido o complexo **iii** sob a forma de cristais brancos (1,15 g; 1,52 mmol; $\eta = 95$ %).



$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,40 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H, H-4); 7,29 (t, $J = 7,6$ Hz, 12H, H-3); 7,22 (d, $J = 7,5$ Hz, 12H, H-2); 2,10 (s, 6H, H-7).

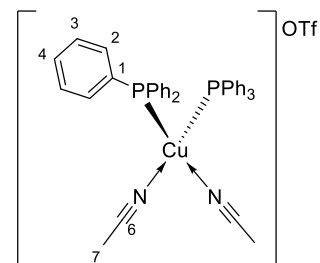
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): - 0,4.

iv- $[\text{Cu}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$

Segundo o procedimento Geral C, utilizou-se **ii** - $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{OTf}$ (0,44 g; 1,23 mmol) e PPh_3 (0,64 g; 2,46 mmol), e foi obtido o complexo **iv** sob a forma de cristais brancos (0,81 g; 1,01 mmol; ($\eta = 82\%$)).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,42 – 7,37 (m, 6H, H-4); 7,32 – 7,27 (m, 24H, H-2,3); 2,03 (s, 6H, H-7).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): - 1,1.

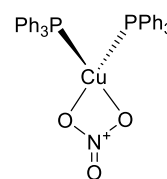


v - $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$

A uma solução de PPh_3 (3,89 eq.; 4,31 g; 16,45 mmol) em metanol quente (40 mL) foi adicionado nitrato de cobre(II) (1,00 eq.; 1,02 g; 4,23 mmol) em porções. A solução manteve-se incolor/amarela, formando um precipitado branco apenas no fim da adição. A mistura foi levada a refluxo durante 5 minutos e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Filtrou-se em placa porosa, lavou-se o sólido branco com etanol e éter dietílico e secou-se sob vácuo, tendo-se obtido o complexo **v** sob a forma de um pó branco cristalino (2,46 g; 3,78 mmol; $\eta = 90\%$).⁴⁷

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,42 – 7,31 (m, 6H); 7,31 – 7,18 (m, 24H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): - 0,4.

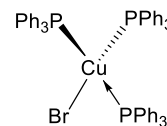


vi - $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$

A uma solução de PPh_3 (3,87 eq.; 3,64 g, 13,86 mmol) em metanol quente (40 mL) foi adicionado brometo de cobre(I) (1,00 eq.; 0,51 g; 3,51 mmol) em porções. A solução manteve-se incolor/amarela com algum sólido verde em suspensão. A mistura foi levada a refluxo durante 1 hora e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Filtrou-se em placa porosa, lavou-se o sólido verde-claro com etanol e éter dietílico e secou-se sob vácuo. Lavou-se de seguida com acetona e recuperaram-se as águas-mães que se evaporaram à secura para obter o complexo **vi** sob a forma de um pó branco cristalino (0,88 g; 0,95 mmol; $\eta = 26\%$).⁴⁹

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,44 – 7,30 (m, 27H); 7,24 (t, $J = 8,1$ Hz, 18H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): - 4,5.



3.3.2. $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$

Geral D

Utilizando as técnicas de Schlenk, uma solução incolor de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{X}$ (1,00 eq.) e PPh_3 (2,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL) foi colocada em agitação durante 2 horas à temperatura

ambiente e em seguida adicionada uma solução de **BIAN** (1,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL). A mistura mudou rapidamente para vermelho e permaneceu em agitação por mais 2 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se por cânula para outro Schlenk, concentrou-se e fez-se camada de pentano para cristalizar tendo sido colocada a -20 °C após difusão completa de modo a crescer os cristais formados.²

Geral E

Utilizando as técnicas de Schlenk, a uma solução incolor de **[Cu(NCMe)₂(PPh₃)₂]X** (1,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL) foi adicionada uma solução de **BIAN** (1,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL). A mistura mudou rapidamente para vermelho e permaneceu em agitação por mais 2 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se por cânula para outro Schlenk, concentrou-se e fez-se camada de pentano para cristalizar tendo sido colocada a -20 °C após difusão completa de modo a crescer os cristais formados.

Geral F

Utilizando as técnicas de Schlenk, a uma solução incolor de **[Cu(PPh₃)₂(NO₃)]** (1,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL) foi adicionada uma solução de **BIAN** (1,00 eq.) em diclorometano (ca. 10 mL). A mistura mudou rapidamente para vermelho e permaneceu em agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se por cânula para outro Schlenk e precipitou-se imediatamente com pentano, obtendo-se um sólido em forma de pó que foi lavado com pentano e seco sob vácuo.⁴⁸

1 – [Cu(L1)(PPh₃)₂]BF₄

Segundo o procedimento Geral E, utilizou-se **[Cu(NCMe)₄]BF₄**, **i**, (0,15 g; 0,20 mmol) e **L1** (0,07 g; 0,20 mmol), e foi obtido o complexo **1** sob a forma de cristais vermelhos (0,18 g; 0,18 mmol; η = 88 %) que foram utilizados para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 322 (1,40); 372_{ombro} (0,60); 460 (0,77).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1636 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1050 (F, BF₄); 1035 (F, BF₄); 694 (F, C conj.).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,21 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H-3); 7,59 (t, J = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,36 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H-4'); 7,33 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H-1); 7,12 (t, J = 7,5 Hz, 12H, H-3'); 7,00 (d, J = 7,9 Hz, 4H, H-9); 6,92 – 6,80 (lg, 12H, H-2'); 6,31 (d, J = 8,0 Hz, 4H, H-10); 2,45 (s, 6H, H-12).

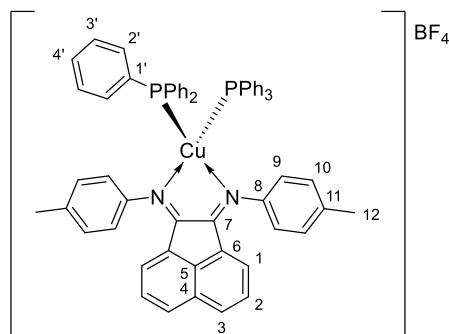
¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,8 (C-7); 144,6 (C-8); 143,7 (C-5); 137,9 (C-11); 133,3 (C-2'); 132,0 (C-3); 131,52 (C-4); 131,49 (t, ¹J_{CP} = 17,4 Hz, C-1'); 130,6 (C-4'); 130,4 (C-9); 129,1 (C-3'); 128,7 (C-2); 126,0 (C-6); 125,1 (C-1); 120,8 (C-10); 21,3 (C-12).

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -154,6.

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,1.

Análise elementar (%) calculada para $C_{62}H_{50}CuBN_2F_4P_2 \cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$: C 69,65; H 4,77; N 2,60; obtida: C 69,35; H 4,75; N 2,57.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 783,2 [Cu(L1)₂]⁺; 685,2 (100 %) [Cu(L1)(PPh₃)]⁺; 587,2 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 361,1 [L1+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 197,1 [(BF₄)₂+Na]⁻; 87,1 (100 %) [BF₄]⁻.



2 – [Cu(L1)(PPh₃)₂]OTf

Segundo o procedimento Geral D, utilizou-se [Cu(NCMe)₄]OTf, ii, (0,15 g; 0,40 mmol), PPh₃ (0,22 g; 0,83 mmol) e L1 (0,15 g; 0,42 mmol), e foi obtido o complexo **2** sob a forma de cristais vermelhos (0,37 g; 0,34 mmol; η = 85 %) que foram utilizados para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 322 (1,36); 372_{ombro} (0,58); 459 (0,75).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1635 (f, C=N); 1435 (m, PPh₃); 1267 (F, CF₃); 1155 (m, S=O); 1032 (F, C-F); 695 (F, C conj.); 636 (F, CF₃).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,20 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-3); 7,59 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,36 (t, *J* = 7,5 Hz, 6H, H-4'); 7,33 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 7,12 (t, *J* = 7,4 Hz, 12H, H-3'); 7,00 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H-9); 6,92 – 6,81 (lg, 12H, H-2'); 6,31 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-10); 2,45 (s, 6H, H-12).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,8 (C-7); 144,6 (C-8); 143,7 (C-5); 137,9 (C-11); 133,3 (C-2'); 131,9 (C-3); 131,5 (sobrep.: t, ¹J_{CP} = 17,4 Hz, C-1'; s, C-4); 130,6 (C-4'); 130,4 (C-9); 129,1 (C-3'); 128,7 (C-2); 126,0 (C-6); 125,1 (C-1); 120,8 (C-10); 21,3 (C-12).

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -78,0.

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,3.

Análise elementar (%) calculada para C₆₃H₅₀CuN₂O₃F₃P₂S · 1CH₂Cl₂: C 65,00; H 4,43; N 2,37; S 2,71; obtida: C 65,00; H 4,45; N 2,39; S 2,59.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 783,2 [Cu(L1)₂]⁺; 685,2 (100 %) [Cu(L1)(PPh₃)]⁺; 587,1 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 361,1 [L1+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 321,0 [(OTf)₂+Na]⁻; 149,0 (100 %) [OTf]⁻.

3 – [Cu(L1)(PPh₃)₂]NO₃

Segundo o procedimento Geral F, utilizou-se [CuNO₃(PPh₃)₂], v, (0,15 g; 0,24 mmol) e L1 (0,09 g; 0,24 mmol), e foi obtido o complexo **3** sob a forma de um pó vermelho-escuro (0,22 g; 0,22 mmol; η = 92 %). Foi recristalizado por difusão em clorofórmio/hexano, obtendo-se cristais para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 321 (1,34); 372_{ombro} (0,58); 460 (0,72).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1641 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1365, 1332 (m, NO₃); 693 (F, C conj.).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,21 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,59 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-2); 7,39 – 7,31 (sobrep., m, 8H, H-4',1); 7,12 (t, *J* = 7,4 Hz, 12H, H-3'); 7,00 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-9); 6,96 – 6,75 (lg, 12H, H-2'); 6,42 – 6,21 (lg, 4H, H-10); 2,45 (s, 6H, H-12).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,8 (C-7); 144,6 (C-8); 143,6 (C-5); 137,9 (C-11); 133,3 (C-2'); 131,9 (C-3); 131,5 (sobrep.: t, *J* = 17,5 Hz, C-1'; s, C-4); 130,6 (C-4'); 130,4 (C-9); 129,0 (C-3'); 128,7 (C-2); 126,0 (C-6); 125,0 (C-1); 120,8 (C-10); 21,3 (C-12).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,2.

Análise elementar (%) calculada para C₆₂H₅₁CuN₃O₃P₂·½CH₂Cl₂: C 71,29; H 4,88; N 3,99; obtida: C 71,42; H 4,93; N 3,85.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 783,2 [Cu(L1)₂]⁺; 685,1 (100 %) [Cu(L1)(PPh₃)]⁺; 587,1 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 361,2 [L1+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 186,8 [Cu(NO₃)₂]⁻; 62,1 (100 %) [NO₃]⁻.

4 – [Cu(L2)(PPh₃)₂]BF₄

Segundo o procedimento Geral D, utilizou-se [Cu(NCMe)₄]BF₄, i, (0,11 g; 0,36 mmol), PPh₃ (0,19 g; 0,72 mmol) e L2 (0,15 g; 0,36 mmol), e foi obtido o complexo 4 sob a forma de cristais vermelhos (0,36 g; 0,33 mmol; η = 92 %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.²

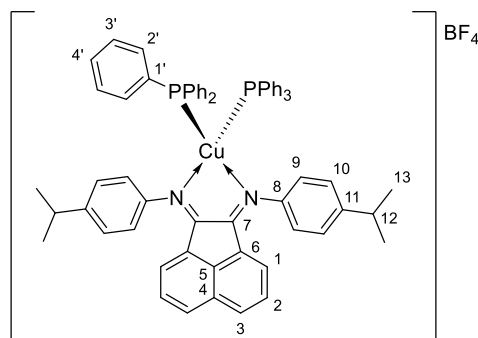
UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 324 (1,35); 372_{ombro} (0,60); 458 (0,76).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1636 (f, C=N); 1435 (m, PPh₃); 1052 (F, BF₄); 1039 (F, BF₄); 694 (F, C conj.).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,23 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,60 (t, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-2); 7,36 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H, H-4'); 7,29 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-1); 7,11 (t, *J* = 7,6 Hz, 12H, H-3'); 7,05 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H-9); 6,93 – 6,83 (lg, 12H, H-2'); 6,36 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H-10); 3,00 (sept, *J* = 7,0 Hz, 2H, H-12); 1,34 (d, *J* = 7,0 Hz, 12H, H-13).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,9 (C-7); 148,9 (C-11); 144,8 (C-8); 143,7 (C-5); 133,3 (C-2'); 132,1 (C-3); 131,53 (C-4); 131,52 (t, ¹J_{CP} = 17,4 Hz, C-1'); 130,6 (C-4'); 129,1 (C-3'); 128,7 (C-2); 127,8 (C-9); 125,9 (C-6); 125,1 (C-1); 120,8 (C-10); 33,9 (C-12); 24,3 (C-13).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,2.



5 – [Cu(L2)(PPh₃)₂]OTf

Segundo o procedimento Geral D, utilizou-se [Cu(NCMe)₄]OTf, ii, (0,10 g; 0,27 mmol), PPh₃ (0,16 g; 0,60 mmol) e L2 (0,13 g; 0,30 mmol), e foi obtido o complexo 5 sob a forma de cristais vermelhos (0,26 g; 0,23 mmol; η = 83 %) que foram utilizados para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 324 (1,47); 372_{ombro} (0,65); 457 (0,83).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1634 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1264 (F, CF₃); 1140 (m, S=O); 1030 (F, C-F); 693 (F, C conj.); 635 (F, CF₃).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,21 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,59 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,36 (t, *J* = 7,5 Hz, 6H, H-4'); 7,30 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 7,11 (t, *J* = 7,6 Hz, 12H, H-3'); 7,05 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H-9); 6,93 – 6,83 (lg, 12H, H-2'); 6,36 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H-10); 2,99 (sept, *J* = 6,9 Hz, 2H, H-12); 1,34 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-13).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,9 (C-7); 149,0 (C-11); 144,8 (C-8); 143,7 (C-5); 133,3 (C-2'); 132,0 (C-3); 131,51 (C-4); 131,50 (t, ¹*J*_{CP} = 17,4 Hz, C-1'); 130,6 (C-4'); 129,1 (C-3'); 128,7 (C-2); 127,8 (C-9); 126,0 (C-6); 125,1 (C-1); 120,8 (C-10); 34,0 (C-12); 24,3 (C-13).

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -78,0.

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,3.

Análise elementar (%) calculada para C₆₇H₅₈CuN₂O₃F₃P₂S: C 69,75; H 5,07; N 2,43; S 2,78; obtida: C 69,70; H 5,03; N 2,45; S 2,64.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,3 [Cu(L1)₂]⁺; 741,2 (100 %) [Cu(L2)(PPh₃)]⁺; 587,1 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 417,3 [L2+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 321,0 [(OTf)₂+Na]⁻; 149,0 (100 %) [OTf]⁻.

6 – [Cu(L2)(PPh₃)₂]NO₃

Segundo o procedimento Geral F, utilizou-se [CuNO₃(PPh₃)₂], **v**, (0,41 g; 0,63 mmol) e **L2** (0,26 g; 0,63 mmol), e foi obtido o complexo **6** sob a forma de um pó vermelho-escuro (0,66 g; 0,61 mmol; η = 98 %).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹): 322 (1,41); 372_{ombro} (0,63); 460 (0,76).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1635 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1345, 1339 (m, NO₃); 695 (F, C conj.).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,23 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,59 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,36 (t, *J* = 7,6 Hz, 6H, H-4'); 7,29 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, H-1); 7,12 (t, *J* = 7,5 Hz, 12H, H-3'); 7,05 (d, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-9); 6,99 – 6,79 (lg, 12H, H-2'); 6,45 – 6,27 (lg, 4H, H-10); 2,99 (sept, *J* = 7,0 Hz, 2H, H-12); 1,34 (d, *J* = 7,0 Hz, 12H, H-13).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,9 (C-7); 148,9 (C-11); 144,8 (C-8); 143,7 (C-5); 133,3 (C-2'); 132,0 (C-3); 131,5 (sobrep.: t, ¹*J*_{CP} = 17,2 Hz, C-1'; s, C-4); 130,6 (C-4'); 129,0 (C-3'); 128,7 (C-2); 127,8 (C-9); 126,0 (C-6); 125,0 (C-1); 120,8 (C-10); 34,0 (C-12); 24,3 (C-13).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,3.

Análise elementar (%) calculada para C₆₆H₅₈CuN₃O₃P₂: C 74,32; H 5,48; N 3,94; obtida: C 74,53; H 5,12; N 3,89.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,3 [Cu(L1)₂]⁺; 741,2 (100 %) [Cu(L2)(PPh₃)]⁺; 587,1 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 417,2 [L2+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 186,9 [Cu(NO₃)₂]⁻; 62,0 (100 %) [NO₃]⁻.

7 – [Cu(L3)(PPh₃)₂]BF₄

Segundo o procedimento Geral D, utilizou-se [Cu(NCMe)₄]BF₄, **i**, (0,11 g; 0,36 mmol), PPh₃ (0,19 g; 0,73 mmol) e **L3L2** (0,15 g; 0,36 mmol), e foi obtido o complexo **7** sob a forma de cristais vermelhos (0,31 g; 0,28 mmol; η = 77 %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.²

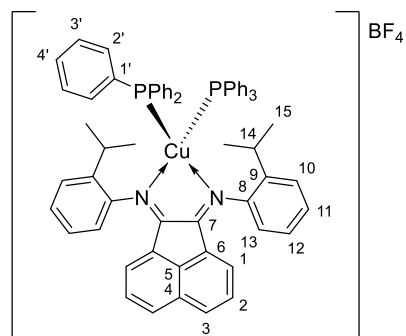
UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 321 (1,39); 457 (0,48).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1635 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1055 (F, BF₄); 1034 (F, BF₄); 693 (F, C conj.).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,22 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,54 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-2); 7,47 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-13); 7,41 – 7,30 (sobrep.: m, 6H, H-4'); 7,33, t, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-12); 7,23 – 6,95 (sobrep.: lg, 14H, H-2', 3'); 6,85 – 6,62 (sobrep.: lg, 10H, H-2'); 6,77, d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-1); 6,72, t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-11); 5,65 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-10); 3,32 (sept, *J* = 6,7 Hz, 1,8H, H-14); 3,13 (sept, *J* = 6,7 Hz, 0,2H, H-14); 0,90 – 0,82 (m, 7H, H-15); 0,48 (d, *J* = 6,7 Hz, 5H, H-15).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,7 (C-7); 146,4 (C-8); 143,5 (C-5); 140,8 (C-9); 133,5 (C-2'); 132,2 (C-3); 131,5 (C-4); 131,4 (C-1'); 130,8 (C-4'); 129,3 (C-3'); 128,9 (C-2); 128,4 (C-12); 127,5 (C-11); 126,54 (C-6); 126,50 (C-13); 125,6 (C-1); 121,6 (C-10); 29,8, 29,1 (C-14); 26,1, 20,0, 14,2 (C-15).

³¹P{¹H} RMN (162 M Hz, CDCl₃) δ (ppm): -1,7.



8 – [Cu(L3)(PPh₃)₂]OTf

Segundo o procedimento Geral D, utilizou-se [Cu(NCMe)₄]OTf, ii, (0,11 g; 0,30 mmol), PPh₃ (0,16 g; 0,60 mmol) e L3 (0,13 g; 0,30 mmol), e foi obtido o complexo 8 sob a forma de cristais vermelhos (0,31 g; 0,27 mmol; η = 90 %) que foram utilizados para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 320 (1,43); 457 (0,52).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1634 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1260 (F, CF₃); 1152 (m, S=O); 1032 (F, C-F); 693 (F, C conj.); 637 (F, CF₃).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,20 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, H-3); 7,53 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-2); 7,47 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-13); 7,40 – 7,31 (sobrep.: m, 6H, H-4'); 7,33, t, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-12); 7,20 – 7,01 (sobrep.: lg, 14H, H-2', 3'); 6,89 – 6,60 (sobrep.: lg, 10H, H-2'); 6,78, d, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-1); 6,72, t, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-11); 5,65 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-10); 3,33 (sept, *J* = 6,8 Hz, 1,8H, H-14); 3,14 (sept, *J* = 6,8 Hz, 0,2H, H-14); 0,92 – 0,84 (m, 7H, H-15); 0,48 (d, *J* = 6,8 Hz, 5H, H-15).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,6 (C-7); 146,4 (C-8); 143,5 (C-5); 140,8 (C-9); 133,5 (C-2'); 132,1 (C-3); 131,5 (sobrep., C-4, 1'); 130,8 (C-4'); 129,2 (C-3'); 128,9 (C-2); 128,4 (C-12); 127,4 (C-11); 126,6 (C-6); 126,5 (C-13); 125,6 (C-1); 121,6 (C-10); 29,8, 29,0 (C-14); 26,1, 20,0, 14,2 (C-15).

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -78,0.

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -1,5.

Análise elementar (%) calculada para C₆₇H₅₈CuN₂O₃F₃P₂S: C 69,75; H 5,07; N 2,43; S 2,78; obtida: C 69,60; H 5,35; N 2,38; S 2,53.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,3 [Cu(L1)₂]⁺; 741,2 (100 %) [Cu(L3)(PPh₃)]⁺; 587,1 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 417,2 [L3+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 321,0 [(OTf)₂+Na]⁻; 149,0 (100 %) [OTf]⁻.

9 – [Cu(L3)(PPh₃)₂]NO₃

Segundo o procedimento Geral F, utilizou-se [CuNO₃(PPh₃)₂], **v**, (0,15 g; 0,23 mmol) e **L3** (0,10 g; 0,23 mmol), e foi obtido o complexo **9** sob a forma de um pó vermelho-escuro (0,17 g; 0,16 mmol; η = 69 %).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx.} (nm) [ε (× 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹)]: 319 (1,31); 456 (0,36).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1634 (f, C=N); 1434 (m, PPh₃); 1357, 1326 (m, NO₃); 693 (F, C conj.).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 0 °C) δ (ppm): 8,22 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, H-3); 7,54 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,46 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-13); 7,41 – 7,29 (sobrep.: m, 6H, H-4'); 7,33 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-12); 7,22 – 6,91 (sobrep., lg, 14H, H-2',3'); 6,90 – 6,34 (sobrep.: lg, 10H, H-2'); 6,79 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-1); 6,70 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-11); 5,58 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-10); 3,32 (sept, *J* = 6,8 Hz, 2H, H-14); 0,87 – 0,82 (m, 7H, H-15); 0,42 (d, *J* = 6,7 Hz, 5H, H-15).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 165,2 (C-7); 145,9 (C-8); 142,8 (C-5); 140,0 (C-9); 133,1 (C-2'); 131,8 (C-3); 131,0 (C-4); 130,6 (sobrep., C-4,1'); 129,0 (C-3'); 128,8 (C-2); 128,1 (C-12); 127,1 (C-11); 126,6 (C-13); 126,4 (C-6); 124,7 (C-1); 121,0 (C-10); 28,9 (C-14); 25,6, 25,2, 20,1 (C-15).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -1,7.

Análise elementar (%) calculada para C₆₆H₅₈CuN₃O₃P₂·²/₅CH₂Cl₂: C 72,46; H 5,38; N 3,82; obtida: C 72,52; H 5,52; N 3,69.

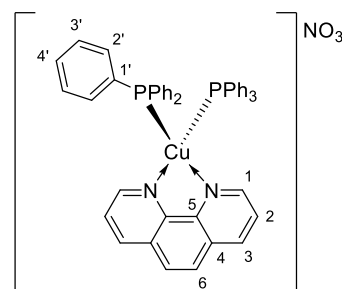
LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,2 [Cu(L1)₂]⁺; 741,2 (100 %) [Cu(L3)(PPh₃)]⁺; 587,0 [Cu(PPh₃)₂]⁺; 417,2 [L3+H]⁺; 263,1 [PPh₃+H]⁺. Modo negativo: 62,1 (100 %) [NO₃]⁻.

vii – [Cu(phen)(PPh₃)₂]NO₃

Segundo o procedimento Geral F, utilizou-se [CuNO₃(PPh₃)₂], **v**, (0,30 g; 0,46 mmol) e fenantrolina (phen) (0,08 g; 0,47 mmol), e foi obtido o complexo **vii** sob a forma de um pó amarelo (0,33 g; 0,40 mmol; η = 87 %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁴⁸

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,68 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H, H-1); 8,60 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 8,06 (s, 2H, H-6); 7,79 (dd, *J* = 8,1; 4,7 Hz, 2H, H-2); 7,31 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H, H-4'); 7,15 (t, *J* = 7,6 Hz, 12H, H-3'); 7,06 (d, *J* = 7,2 Hz, 12H, H-2').

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3,0.



3.4. Síntese de ligandos NHC

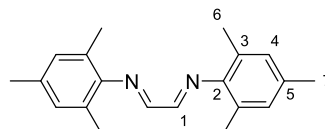
Os compostos bis[N-(2,6-diisopropilfenil)imino]-etano (**x**), 2,3-bis[N-(2,6-diisopropilfenil)imino]-butano (**xi**) e cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazólio (**xvi**)

já tinham sido previamente preparados em laboratório segundo procedimentos reportados em literatura, semelhantes aos descritos abaixo.

3.4.1. Diiminas iniciais

viii – bis[N-(2,4,6-trimetilfenil)imino]-etano

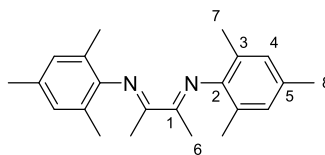
A uma solução de 2,4,6-trimetilanilina (2,00 eq.; 40,0 mL; 284,89 mmol) em isopropanol (150 mL) foi adicionado glicoxal (40 % sol. aquosa; 1,00 eq.; 16,46 mL; 144,88 mmol) diluído numa mistura de água:isopropanol (1:1; 50 mL: 50 mL). Formou precipitado amarelo ao fim de 10 minutos. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h. A suspensão amarela resultante foi filtrada em placa porosa e lavada com água (2 x 100 mL). O sólido foi recuperado e seco na estufa a 60 °C até se ler uma massa constante. O composto **viii** foi obtido sob a forma de um pó amarelo (35,25 g; 120,54 mmol; $\eta = 85\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁸



¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,10 (s, 2H, H-1); 6,91 (s, 4H, H-4); 2,30 (s, 6H, H-7); 2,16 (s, 12H, H-6).

ix – 2,3-bis[N-(2,4,6-trimetilfenil)imino]-butano

A uma solução de 2,4,6-trimetilanilina (2,00 eq.; 4,8 mL; 34,19 mmol), num Schlenk, em metanol (15 mL) com ácido fórmico (0,6 mL), foi adicionada 2,3-butadiona (1,00 eq.; 1,5 mL; 17,09 mmol) lentamente. Formou precipitado amarelo ao fim de 10 minutos. A mistura foi agitada à temperatura ambiente *overnight* sob argón. A suspensão amarela resultante foi filtrada em placa porosa e lavada com metanol frio (2 x 20 mL). O sólido foi recuperado e seco sob vácuo. O composto **ix** foi obtido sob a forma de um pó amarelo (4,71 g; 14,69 mmol; $\eta = 86\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶⁷

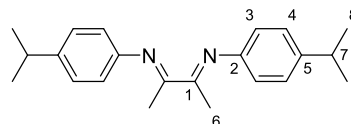


¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6,89 (s, 4H, H-4); 2,29 (s, 6H, H-6); 2,03 (s, 6H, H-8); 2,00 (s, 12H, H-8).

xii – 2,3-bis[N-(4-isopropilfenil)imino]-butano

A uma solução de 4-isopropilanilina (2,00 eq.; 6,5 mL; 47,54 mmol) em metanol (7 mL) com ácido fórmico (0,5 mL), foi adicionada 2,3-butadiona (1,00 eq.; 2,0 mL; 22,79 mmol). Formou precipitado amarelo ao fim de 5 minutos. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 5 h. A suspensão amarela resultante foi filtrada em placa porosa e lavada com metanol frio (2 x 10 mL). O sólido foi recristalizado em isopropanol a quente (25 mL), recuperado e seco sob vácuo. O composto **xii** foi obtido sob a forma de cristais amarelos (4,63 g; 14,45 mmol; $\eta = 63\%$).

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 7,10 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H, H-3); 6,78 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H-4); 2,74 (sept, $J = 6,9$ Hz, 2H, H-7); 2,20 (s, 6H, H-6); 1,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 12H, H-8).



3.4.2. Sais de imidazólio

Geral G

A uma solução de **diimina** desejada (1,00 eq.) em acetato de etilo a 70 °C foi adicionado paraformaldeído (1,00 eq.). Após dissolução completa, foi adicionado uma solução de TMSCl (1,00 eq.) diluído 1:5 em acetato de etilo gota a gota. A mistura reacional foi mantida em agitação a 70 °C durante 2 – 4 horas. Depois de arrefecer foi colocada a 4 °C *overnight* e filtrada sob vácuo em placa porosa, lavada com acetato de etilo (2 x 15 mL) e éter dietílico (2 x 25 mL) e seca sob vácuo.⁵⁹

Geral H

1º passo

A uma suspensão de **diimina** desejada (1,00 eq.) em etanol foi adicionado NaBH₄ (19,00 eq.), sobre banho de gelo, em porções durante 10 minutos. Ao fim de 30 minutos, a mistura foi aquecida até refluxo até se tornar incolor. Após arrefecimento, foi adicionado *Brine* (20 mL) e agitou-se durante 30 minutos. De seguida, foram adicionados CHCl₃ (40 mL) e água (30 mL) e extraiu-se o produto da fase aquosa com mais CHCl₃ (2 x 20 mL). A fase orgânica foi lavada com água (3 x 15 mL), seca sob Na₂SO₄ anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo até se obter uma solução concentrada. Esta solução foi transferida para um Schlenk e secou-se o restante solvente sob vácuo tendo-se obtido cristais laranja.⁶⁰

2º passo

Ao produto obtido acima descrito foi adicionado NH₄Cl (1,10 – 1,20 eq.) e ortoformato de trietilo (3,5 – 6 mL). A mistura ficou em agitação a 110 °C *overnight* sob argon. Foi adicionado éter dietílico (20 – 40 mL) e recuperou-se o precipitado que foi posteriormente dissolvido em diclorometano e filtrado para remover restante depósito de NH₄Cl. A solução de diclorometano foi utilizada para recrystalizar o produto por difusão líquido-líquido com éter dietílico a 4 °C.

Geral I

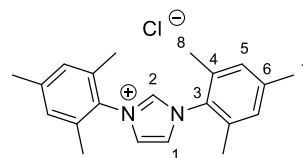
A uma solução de anilina desejada (1,00 eq.) em tolueno à temperatura ambiente foi adicionado paraformaldeído (1,01 eq.) e agitou durante 45 minutos. De seguida, adicionou-se a restante anilina (1,00 eq.) e agitou-se por mais 15 minutos. Sobre um banho de gelo, adicionou-se HCl (3 M sol. aquosa; 1,03 eq.) gota a gota durante 5 minutos e agitou mais 10 minutos. À temperatura ambiente, adicionou-se glioxal (40 % sol. aquosa; 1,01 eq.) e aqueceu-se até 50 °C, mantendo-se em agitação *overnight*. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, adicionou-se diclorometano (20 mL) e água (10 mL) e extraiu-se o produto da fase aquosa com mais diclorometano (3 x 5 mL). A fase orgânica foi seca sob MgSO₄ anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo. O sólido viscoso castanho obtido foi lavado com éter dietílico (4 x 20 mL) até não remover cor e com pentano (30 mL).

xiii – IMes.HCl

Segundo o procedimento Geral G, utilizou-se a diimina **viii** (2,00 g; 6,84 mmol) em acetato de etilo (30 mL), paraformaldeído (0,20 g; 6,84 mmol) e TMSCl (0,87 mL; 6,85 mmol), e foi obtido

o sal de imidazólio **xiii** sob a forma de um pó branco (1,89 g; 5,54 mmol; $\eta = 81\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁹

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,86 (s, 1H, H-2); 7,59 (s, 2H, H-1); 7,03 (s, 4H, H-5); 2,34 (s, 6H, H-7); 2,19 (s, 12H, H-8).



xiv – SMes.HCl

Segundo o procedimento Geral H,

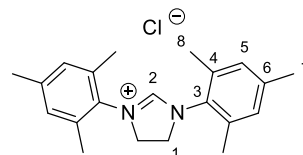
1º passo

utilizou-se a diimina **viii** (2,00 g; 6,84 mmol) em etanol (100 mL) e NaBH₄ (5,01 g; 132,43 mmol), e foi obtida a diamina.

2º passo

utilizou-se a diamina obtida anteriormente, assumindo rendimento quantitativo, NH₄Cl (0,40 g; 7,53 mmol) e ortoformato de trietilo (6 mL; 36,07 mmol), e foi obtido o sal de imidazólio **xiv** sob a forma de um pó branco/amarelo (1,24 g; 3,62 mmol; $\eta = 53\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶⁰

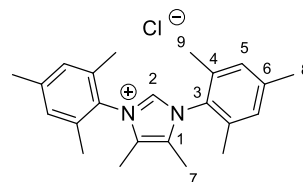
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9,39 (s, 1H, H-2); 6,92 (s, 4H, H-5); 4,56 (s, 4H, H-1); 2,37 (s, 12H, H-8); 2,26 (s, 6H, H-7).



xv – IMes^{Me}.HCl

Segundo o procedimento Geral G, utilizou-se a diimina **ix** (1,00 g; 3,12 mmol) em acetato de etilo (15 mL), paraformaldeído (0,09 g; 3,14 mmol) e TMSCl (0,40 mL; 3,17 mmol). O sólido castanho recuperado recristalizado por difusão líquido-líquido com diclorometano:éter dietílico e foi obtido o sal de imidazólio **xv** sob a forma de cristais cor de vinho (0,08 g; 0,22 mmol; $\eta = 7\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶¹

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,83 (s, 1H, H-2); 7,05 (s, 4H, H-5); 2,35 (s, 6H, H-7); 2,13 (s, 12H, H-9); 2,07 (s, 6H, H-8).



xvii – SDiip.HCl

Segundo o procedimento Geral H,

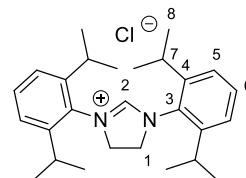
1º passo

utilizou-se a diimina **x** (1,00 g; 2,66 mmol) em etanol (50 mL) e NaBH₄ (1,92 g; 50,75 mmol), e foi obtida a diamina.

2º passo

utilizou-se a diamina obtida anteriormente, assumindo rendimento quantitativo, NH₄Cl (0,16 g; 2,92 mmol) e ortoformato de trietilo (3,4 mL; 20,44 mmol), e foi obtido o sal de imidazólio **xvii** sob a forma de um pó cristalino branco (0,59 g; 1,38 mmol; $\eta = 56\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶⁰

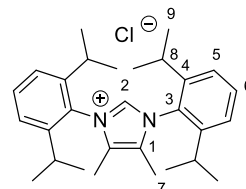
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,27 (s, 1H, H-2); 7,48 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6); 7,29 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-5); 4,89 (s, 4H, H-1); 3,03 (sept, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-7); 1,40 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-8); 1,26 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-8).



xviii – IDiip^{Me}.HCl

Segundo o procedimento Geral G, utilizou-se a diimina **xi** (1,00 g; 2,47 mmol) em acetato de etilo (15 mL), paraformaldeído (0,08 g; 2,55 mmol) e TMSCl (0,33 mL; 2,61 mmol), e foi obtido o sal de imidazólio **xviii** sob a forma de um pó branco (0,24 g; 0,53 mmol; η = 21 %).

¹H RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 9,97 (s, 1H, H-2); 7,68 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6); 7,53 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-5); 2,30 (sept, *J* = 6,9 Hz, 4H, H-8); 2,06 (s, 6H, H-7); 1,25 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-9); 1,11 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-9).



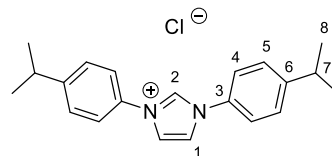
xix – IpiPr.HCl

Segundo o procedimento Geral I, utilizou-se 4-isopropilanilina (1,00 + 1,00 mL; 14,63 mmol) em tolueno (20 mL), paraformaldeído (0,55 mL; 7,39 mmol), HCl 3 M (2,5 mL; 7,50 mmol) e glioxal 40 % (0,85 mL; 7,41 mmol), e foi obtido o sal de imidazólio **xix** sob a forma de um pó castanho-claro (1,94 g; 5,68 mmol; η = 78 %).

IV ATR v máx (cm⁻¹): 1553 (m, C-N).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11,73 (s, 1H, H-2); 8,01 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, H-4); 7,78 (s, 2H, H-1); 7,44 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, H-5); 2,94 (sept, *J* = 6,9 Hz, 2H, H-7); 1,24 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-8).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151,5 (C-6); 134,3 (C-2); 132,2 (C-3); 128,6 (C-5); 122,0 (C-4); 121,7 (C-1); 33,9 (C-7); 23,8 (C-8).



3.5. Síntese de complexos NHC

3.5.1. [Cu(Cl)(NHC)]

Geral J

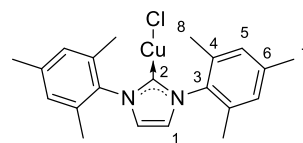
Uma suspensão de **sal de imidazólio** (1,00 eq.), cloreto de cobre(I) (1,01 eq.) e K₂CO₃ (2,01 eq.) em acetona (5 – 20 mL) foi colocada em agitação a 60 °C durante 24 horas. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, a suspensão obtida foi filtrada em celite ativada e esta lavada com diclorometano (4 × 5 mL). Evaporou-se o solvente no evaporador rotativo até se obter uma solução mais concentrada, e esta foi utilizada para recrystalizar o produto por difusão líquido-líquido com hexano.

IMes.CuCl

Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xiii** (1,50 g; 4,40 mmol), cloreto de cobre(I) (0,43 g; 4,34 mmol), K₂CO₃ (1,22 g; 8,83 mmol) em acetona (15 mL), e foi

obtido o complexo **IMes.CuCl** sob a forma de cristais castanho claro/verde (1,00 g; 2,48 mmol; $\eta = 56\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶³

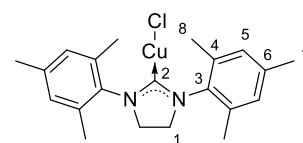
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,00 (s, 6H, H-1,5); 2,35 (s, 6H, H-7); 2,11 (s, 12H, H-8).



SMes.CuCl

Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xiv** (1,00 g; 2,92 mmol), cloreto de cobre(I) (0,29 g; 2,94 mmol), K₂CO₃ (0,81 g; 5,85 mmol) em acetona (6 mL), e foi obtido o complexo **SMes.CuCl** sob a forma de cristais brancos/amarelos (0,55 g; 1,35 mmol; $\eta = 46\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶³

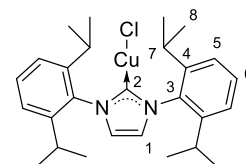
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6,97 (s, 4H, H-5); 3,97 (s, 4H, H-1); 2,34 (s, 12H, H-8); 2,32 (s, 6H, H-7).



IDIip.CuCl

Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xvi** (1,98 g; 4,66 mmol), cloreto de cobre(I) (0,46 g; 4,65 mmol), K₂CO₃ (1,28 g; 9,26 mmol) em acetona (20 mL), e foi obtido o complexo **IDIip.CuCl** sob a forma de cristais brancos (1,70 g; 3,49 mmol; $\eta = 75\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶³

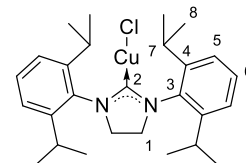
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,49 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-6); 7,30 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, H-5); 7,13 (s, 2H, H-1); 2,57 (sept, $J = 6,7$ Hz, 4H, H-7); 1,31 (d, $J = 6,7$ Hz, 12H, H-8); 1,23 (d, $J = 6,7$ Hz, 12H, H-8).



SDiip.CuCl

Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xvii** (0,42 g; 0,98 mmol), cloreto de cobre(I) (0,10 g; 0,99 mmol), K₂CO₃ (0,27 g; 1,99 mmol) em acetona (5 mL), e foi obtido o complexo **SDiip.CuCl** sob a forma de cristais brancos (0,39 g; 0,82 mmol; $\eta = 84\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶³

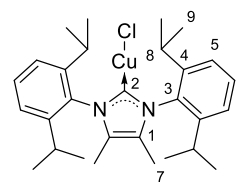
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,40 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-6); 7,24 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, H-5); 4,02 (s, 4H, H-1); 3,07 (sept, $J = 6,8$ Hz, 4H, H-7); 1,37 (d, $J = 6,8$ Hz, 12H, H-8); 1,35 (d, $J = 6,8$ Hz, 12H, H-8).



IDIip^{Me}.CuCl

Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xviii** (0,20 g; 0,44 mmol), cloreto de cobre(I) (0,04 g; 0,44 mmol), K₂CO₃ (0,24 g; 1,77 mmol) em acetona (10 mL), e foi obtido o complexo **IDIip^{Me}.CuCl** sob a forma de cristais brancos (0,10 g; 0,20 mmol; $\eta = 44\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,48 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-6); 7,29 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, H-5); 2,45 (sept, $J = 6,9$ Hz, 4H, H-8); 1,92 (s, 6H, H-7); 1,29 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-9); 1,23 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-9).



IpiPr.CuCl

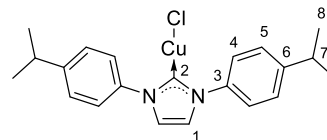
Segundo o procedimento Geral J, utilizou-se o sal de imidazólio **xix** (1,00 g; 2,93 mmol), cloreto de cobre(I) (0,29 g; 2,96 mmol), K₂CO₃ (0,81 g; 5,89 mmol) em acetona (8 mL), e foi

obtido o complexo **IpiPr.CuCl** sob a forma de um pó castanho/verde recuperado ao evaporar o solvente e lavar com éter dietílico (0,39 g; 0,97 mmol; $\eta = 33\%$).

IV ATR ν máx (cm^{-1}): 1512 (m, C-N).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,54 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, H-4); 7,30 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, H-5); 6,68 (s, 2H, H-1); 2,94 (sept, $J = 6,9$ Hz, 2H, H-7); 1,26 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 150,8 (C-2); 147,0 (C-6); 135,0 (C-3); 127,3 (C-5); 122,2 (C-4); 111,1 (C-1); 33,9 (C-7); 24,1 (C-8).



3.5.2. [Cu(BIAN)(NHC)]PF₆

Geral K

Utilizando as técnicas de Schlenk, uma solução de **[Cu(Cl)(NHC)]** (1,00 eq.) e ligando **BIAN** (1,00 eq.) em THF (ca. 15 mL) foi colocada em agitação durante 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado KPF_6 (9,50 – 10,00 eq.) e a suspensão agitou durante mais 22 horas à temperatura ambiente. Observou-se uma mudança de cor de amarelo/laranja para tons entre verde e azul. Filtrou-se por uma camada de celite ao ar e lavou-se com THF (2 x 10 mL) e diclorometano (2 x 5 mL). Recuperaram-se as águas mães para um Schlenk e evaporou-se o solvente até se obter uma solução mais concentrada. Esta solução foi utilizada para recrystalizar o produto por difusão líquido-líquido com pentano à temperatura ambiente.

10 – [Cu(L2)(IMes)]PF₆

Segundo o procedimento Geral K, utilizou-se **IMes.CuCl** (0,18 g; 0,45 mmol), **L2** (0,19 g; 0,45 mmol) e KPF_6 (0,79 g; 4,29 mmol), e foi obtido o complexo **10** sob a forma de cristais azuis escuros (0,32 g; 0,35 mmol; $\eta = 78\%$).

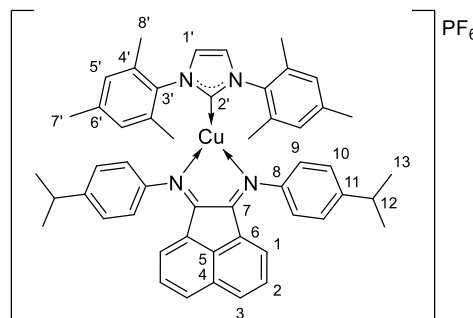
IV ATR ν máx (cm^{-1}): 1642 (f, C=N); 1487 (f, C-N NHC); 838 (F, PF₆).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,09 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H-3); 7,51 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, H-2); 7,36 – 7,26 (m, 6H, H-1,9); 7,05 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H-10); 7,01 (s, 2H, H-1'); 6,89 (s, 4H, H-5'); 3,02 (sept, $J = 7,0$ Hz, 2H, H-12); 2,42 (s, 6H, H-7'); 1,67 (s, 12H, H-8'); 1,34 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H, H-13).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 177,5 (C-2'); 163,4 (C-7); 148,9 (C-8); 145,1 (C-11); 142,7 (C-5); 139,5 (C-6'); 134,7 (C-4'); 134,6 (C-3'); 131,4 (C-4); 131,3 (C-8); 129,3 (C-5'); 128,7 (C-2); 128,1 (C-9); 126,7 (C-6); 124,6 (C-1); 122,9 (C-1'); 120,8 (C-10); 34,0 (C-12); 24,2 (C-13); 21,3 (C-7'); 17,1 (C-8').

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -73,8 (d, $^1J_{\text{FP}} = 713,5$ Hz).

Análise elementar (%) calculada para $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{CuN}_4\text{F}_6\text{P}$: C 65,90; H 5,64; N 6,03; obtida: C 65,58; H 5,21; N 5,87.



LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,2 [Cu(L2)₂]⁺; 671,3 (100 %) [Cu(IMes)₂]⁺; 520,1 [Cu(L2)+K]⁺; 417,2 [L2+H]⁺. Modo negativo: 312,8 [(PF₆)₂+Na]⁻; 145,0 (100 %) [PF₆]⁻.

11 – [Cu(L1)(IDiip)]PF₆

Segundo o procedimento Geral K, utilizou-se **IDiip.CuCl** (0,20 g; 0,41 mmol), **L1** (0,15 g; 0,41 mmol) e KPF₆ (0,75 g; 4,07 mmol), e foi obtido o complexo **11** sob a forma de cristais verdes (0,27 g; 0,32 mmol; η = 69 %).

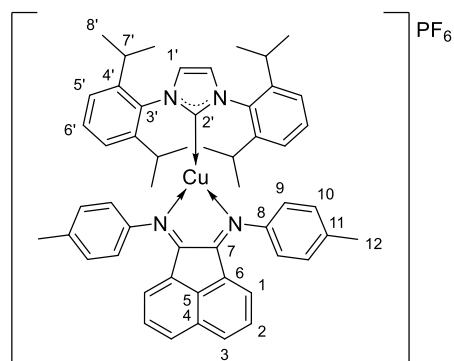
IV ATR v máx (cm⁻¹): 1658 (f, C=N); 1455 (f, C-N NHC); 837 (F, PF₆).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,03 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,55 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6'); 7,42 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,23 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-5'); 7,18 – 7,11 (m, 6H, H-9,1'); 6,62 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-1); 6,26 (d, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-10); 2,68 – 2,53 (m, 4H, H-7'); 2,48 (s, 6H, H-12); 1,13 (d, *J* = 6,7 Hz, 12H, H-8'); 0,86 (d, *J* = 6,7 Hz, 12H, H-8').

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 181,6 (C-2'); 167,1 (C-7); 145,2 (C-3'); 145,1 (C-8); 144,1 (C-5); 136,9 (C-11); 135,3 (C-4'); 132,0 (C-3); 131,2 (C-4); 131,0 (C-9); 130,1 (C-6'); 128,7 (C-2); 125,9 (C-1); 125,5 (C-6); 124,8 (C-5'); 123,7 (C-1'); 119,3 (C-10); 28,7 (C-7'); 24,0, 23,8 (C-8'); 21,2 (C-12).

Análise elementar (%) calculada para C₅₃H₅₆CuN₄F₆P: C 66,48; H 5,89; N 6,64; obtida: C 66,57; H 5,88; N 5,80.

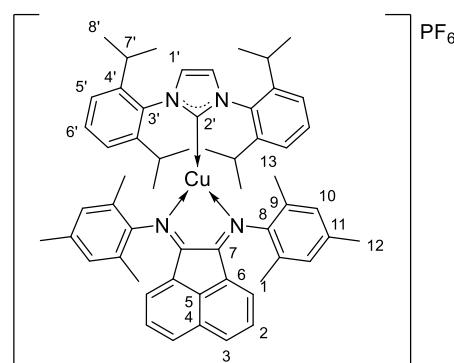
LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 811,3 (100 %) [Cu(L1)(IDiip)]⁺; 492,3 [Cu(IDiip)+K]⁺; 361,2 [L1+H]⁺. Modo negativo: 328,9 [(PF₆)₂+K]⁻; 313,0 [(PF₆)₂+Na]⁻; 145,1 (100 %) [PF₆]⁻.



12 – [Cu(L5)(IDiip)]PF₆

Segundo o procedimento Geral K, utilizou-se **IDiip.CuCl** (0,08 g; 0,16 mmol), **L5** (0,07 g; 0,17 mmol) e KPF₆ (0,30 g; 1,63 mmol), e foi obtido o complexo **12** sob a forma de cristais verdes escuros (0,05 g; 0,05 mmol; η = 28 %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶⁴

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,05 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, H-3); 7,51 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6'); 7,43 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-2); 7,17 – 7,10 (m, 6H, H-1',5'); 6,88 (s, 4H, H-10); 6,40 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 2,59 (sept, *J* = 6,6 Hz, 4H, H-7'); 2,42 (s, 6H, H-12); 1,59 (s, 12H, H-13); 1,08 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-8'); 0,89 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-8').



13 – [Cu(L2)(IDiip)]PF₆

Segundo o procedimento Geral K, utilizou-se **IDiip.CuCl** (0,20 g; 0,41 mmol), **L2** (0,17 g; 0,41 mmol) e KPF₆ (0,75 g; 4,07 mmol), e foi obtido o complexo **13** sob a forma de cristais verdes escuros (0,26 g; 0,26 mmol; η = 63 %) que foram utilizados para análise da estrutura cristalina por cristalografia de raios-X.

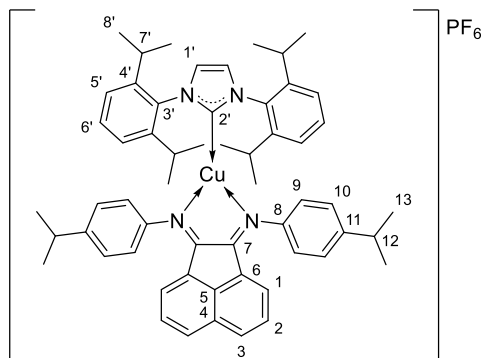
IV ATR v máx (cm⁻¹): 1656 (f, C=N); 1457 (f, C-N NHC); 836 (F, PF₆).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,03 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,58 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6'); 7,41 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,24 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-5'); 7,19 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H-9); 7,16 (s, 2H, H-1'); 6,55 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 6,27 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H-10); 3,04 (sept, *J* = 6,9 Hz, 2H, H-12); 2,62 (sept, *J* = 6,9 Hz, 4H, H-7'); 1,38 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-13); 1,13 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-8'); 0,83 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-8').

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 181,5 (C-2'); 167,2 (C-7); 147,8 (C-8); 145,3 (C-3'); 145,2 (C-11); 144,1 (C-5); 135,3 (C-4'); 132,0 (C-3); 131,2 (C-4); 130,1 (C-6'); 128,7 (C-2); 128,5 (C-9); 125,8 (C-1); 125,5 (C-6); 124,8 (C-5'); 123,6 (C-1'); 119,2 (C-10); 33,9 (C-12); 28,6 (C-7'); 24,4 (C-13); 24,1, 23,7 (C-8').

Análise elementar (%) calculada para C₅₇H₆₄CuN₄F₆P: C 67,54; H 6,36; N 5,53; obtida: C 67,63; H 6,46; N 5,51.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,2 [Cu(L2)₂]⁺; 867,4 (100 %) [Cu(L2)(IDiip)]⁺; 492,3 [Cu(IDiip)+K]⁺; 417,3 [L2+H]⁺. Modo negativo: 329,0 [(PF₆)₂+K]⁻; 313,0 [(PF₆)₂+Na]⁻; 145,0 (100 %) [PF₆].



14 – [Cu(L2)(SDiip)]PF₆

Segundo o procedimento Geral K, utilizou-se **SDiip.CuCl** (0,20 g; 0,41 mmol), **L2** (0,17 g; 0,41 mmol) e KPF₆ (0,74 g; 4,02 mmol), e foi obtido o complexo **14** sob a forma de cristais verdes escuros (0,26 g; 0,26 mmol; η = 63 %).

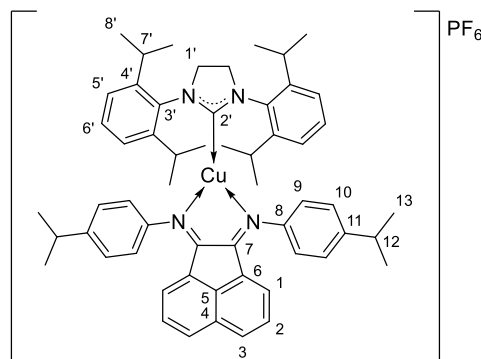
IV ATR v máx (cm⁻¹): 1651 (f, C=N); 1455 (f, C-N NHC); 836 (F, PF₆).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,02 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-3); 7,51 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-6'); 7,40 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,21 – 7,13 (m, 8H, H-9,5'); 6,49 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 6,19 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H-10); 3,97 (s, 4H, H-1'); 3,07 – 2,94 (m, 6H, H-12,7'); 1,39 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, H-13); 1,23 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-8'); 0,89 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, H-8').

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 205,0 (C-2'); 167,1 (C-7); 147,9 (C-8); 146,5 (C-3'); 145,3 (C-11); 144,1 (C-5); 135,8 (C-4'); 132,0 (C-3); 131,2 (C-4); 129,3 (C-6'); 128,7 (C-2); 128,5 (C-9); 125,8 (C-1); 125,5 (C-6); 125,0 (C-5'); 119,2 (C-10); 54,4 (C-1'); 34,0 (C-12); 28,8 (C-7'); 24,6 (C-8'); 24,4 (C-13); 23,9 (C-8').

Análise elementar (%) calculada para C₅₇H₆₆CuN₄F₆P: C 67,40; H 6,55; N 5,52; obtida: C 67,30; H 6,43; N 5,36.

LC/MS (NCMe/H₂O) *m/z*: Modo positivo: 895,2 Cu(L2)₂⁺; 869,3 [Cu(L2)(SDiip)]⁺; 494,3 (100 %) [Cu(IMes)+K]⁺; 417,2 [L2+H]⁺. Modo negativo: 312,8 [(PF₆)₂+Na]⁻; 145,0 (100 %) [PF₆].



3.6. Catálise

3.6.1. Azidas

Geral L

A uma solução do brometo de alquilo desejado (1,00 eq.) em acetona:água (2:1) foi adicionada azida de sódio (1,50 eq.) aos poucos. A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. De seguida, foi adicionado acetato de etilo (15 mL) e extraiu-se o produto da fase aquosa com mais acetato de etilo (3 x 10 mL). A fase orgânica foi lavada com *Brine* (3 x 8 mL) e seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente seco sob vácuo.⁵³

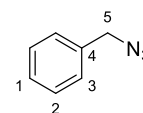
Geral M

A uma solução da anilina desejada (1,00 eq.) em HCl (6 M sol. aquosa; 30 mL) foi adicionado nitrito de sódio (1,50 eq.; sol. aq. 40 mL) gota a gota sobre banho de gelo. Formou uma suspensão branca que se tornou numa solução amarela no fim da adição. Ficou em agitação durante 30 minutos. Foi adicionada azida de sódio (3,00 eq.) dissolvida em água (50 mL) gota a gota e a mistura ficou em agitação à temperatura ambiente durante 2 horas. De seguida, foi adicionado acetato de etilo (15 mL) e extraiu-se o produto da fase aquosa com mais acetato de etilo (4 x 15 mL). A fase orgânica foi lavada com NaHCO₃ (sol. saturada) (10 mL) e *Brine* (3 x 8 mL). Por fim foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente seco sob vácuo.⁵⁷

xx - benzilazida

Segundo o procedimento Geral L, utilizou-se brometo de benzilo (1,5 mL; 12,61 mmol) em acetona:água (30:15 mL) e azida de sódio (1,23 g; 18,92 mmol), e foi obtida a azida **xx** sob a forma de um óleo incolor (1,62 g; 12,19 mmol; $\eta = 97\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵³

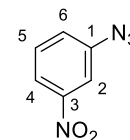
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,43 – 7,29 (m, 5H, H-1,2,3); 4,35 (s, 2H, H-5).



xxi - 3-nitrofenilazida

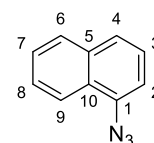
Segundo o procedimento Geral M, utilizou-se 3-nitroanilina (2,01 g; 14,26 mmol), nitrito de sódio (1,48 g; 21,45 mmol) e azida de sódio (2,76 g; 42,45 mmol), e foi obtida a azida **xxi** sob a forma de cristais agulha amarelo-torrado (2,10 g; 12,78 mmol; $\eta = 90\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁷

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,00 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-4); 7,89 (s, 1H, H-2); 7,54 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-5); 7,35 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-6).



xxii - 1-azidonaftaleno

Segundo o procedimento Geral M, utilizou-se 1-naftilamina (1,99 g; 13,62 mmol), nitrito de sódio (1,43 g; 20,73 mmol) e azida de sódio (2,69 g; 41,38 mmol), e foi obtida a azida **xxii** sob a forma de um óleo castanho viscoso (2,15 g; 12,69 mmol; $\eta = 93\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente,⁶⁸ mas não existe atribuição completa dos sinais.



¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,14 – 8,07 (m, 1H, H-2); 7,85 – 7,78 (m, 1H); 7,63 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 7,55 – 7,42 (m, 3H); 7,25 (m, 1H).

3.6.2. Procedimentos CuAAC

Geral N

A um frasco com complexo **1 - 14** (0,01 – 1 mol%) adicionou-se a azida desejada (1,00 eq.) e o alcino desejado (1,05 eq.). A mistura ficou em agitação durante 0,5 – 24 horas e retirou-se uma alíquota para determinação de %conversão por ¹H RMN.

Geral O – CuAAC em solvente

A um frasco com complexo **1 - 16** (0,5 mol%) em água, DMSO, acetona de lavagem, THF, tolueno ou hexano (1 mL) adicionou-se a azida desejada (1,00 eq.) e o alcino desejado (1,05 – 1,10 eq.). A mistura ficou em agitação durante 2 horas. Nos casos da água e do hexano, a suspensão final foi decantada e o sólido obtido foi lavado com éter etílico (2 mL), precipitado com éter de petróleo (4 mL) e decantado; repetiu-se este processo mais uma vez e secou-se sob vácuo. No caso do DMSO, foi adicionada água (20 mL) e extraiu-se o produto com éter dietílico (5 × 10 mL) e a fase orgânica foi lavada com *Brine* (3 × 5 mL), seca sobre com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente seco sob vácuo. No caso da acetona de lavagem, THF e tolueno, o produto foi precipitado com éter de petróleo (6 mL) e decantado; repetiu-se este processo mais uma vez e secou-se o sólido obtido sob vácuo.

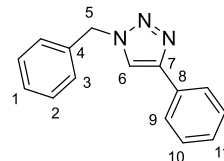
3.6.3. Triazoles

xxiii - 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,1 mol%; 1,09 mg; 1,02 μmol), azida **xx** (0,130 mL; 1,02 mmol) e fenilacetileno (0,120 mL; 1,07 mmol). Após 0,5 horas, o sólido obtido foi lavado com éter dietílico (2 mL), precipitado com éter de petróleo (4 mL) e decantado. Repetiu-se este processo de lavagem mais uma vez e secou-se sob vácuo. Foi obtido o triazole **xxiii** sob a forma de um leve sólido branco (0,23 g; 0,99 mmol; η = 97 %).

A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁴

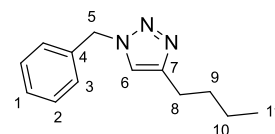
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,80 (m, 2H); 7,67 (s, 1H, H-7); 7,43 – 7,35 (m, 5H); 7,34 – 7,28 (m, 3H); 5,57 (s, 2H, H-5).



xxiv - 1-benzil-4-butil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μmol), azida **xx** (0,125 mL; 1,00 mmol) e hexino (0,130 mL; 1,10 mmol). Após 5 horas, foi adicionado éter de petróleo (6 mL) e deixado a recrystalizar por evaporação lenta. Foi obtido o triazole **xxiv** sob a forma de cristais incolores (0,18 g; 0,83 mmol; η = 82 %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,40 – 7,32 (m, 3H); 7,28 – 7,22 (m, 2H); 7,19 (s, 1H, H-6); 5,49 (s, 2H, H-5); 2,69 (t, *J* = 7,7 Hz,

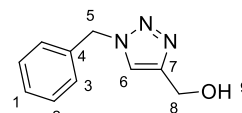


2H, H-8); 1,62 (qt, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-9); 1,36 (sx, $J = 7,4$ Hz, 2H, H-10); 0,91 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, H-11).

xxv - (1-benzil-1,2,3-triazol-4-il)metanol

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xx** (0,125 mL; 1,00 mmol) e álcool propargílico (0,065 mL; 1,11 mmol). Após 2 horas, o sólido foi lavado com éter de petróleo (6 mL) e decantado. Repetiu-se este processo de lavagem mais uma vez e secou-se sob vácuo. Foi obtido o triazole **xxv** sob a forma de um pó castanho alaranjado (0,18 g; 0,98 mmol; $\eta = 97$ %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁴

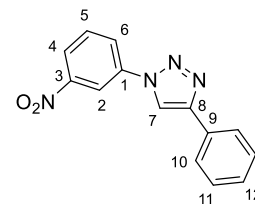
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,66 (s, 1H, H-6); 7,42 – 7,31 (m, 4H); 7,31 – 7,20 (m, 3H); 5,51 (s, 2H, H-5); 4,82 (s, 2H, H-8); 2,64 (s, 1H, H-9).



xxvi - 1-(3-nitrofenil)-4-fenil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xxi** (0,17 g; 1,02 mmol) e fenilacetileno (0,120 mL; 1,07 mmol). Após 0,5 horas, o sólido obtido foi lavado com éter dietílico (2 mL), precipitado com éter de petróleo (4 mL) e decantado. Repetiu-se este processo de lavagem mais uma vez e secou-se sob vácuo. A reação decorreu com o frasco num banho de água num recipiente de plástico, devido ao risco de explosão. Foi obtido o triazole **xxvi** sob a forma de um sólido bege (0,22 g; 0,83 mmol; $\eta = 82$ %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁶

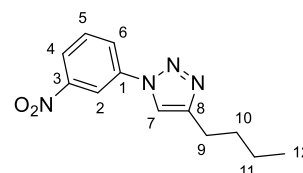
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,65 (s, 1H, H-2); 8,36 – 8,30 (sobrep.: m, 1H, H-4; 8,31, s, 1H, H-7); 8,27 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-6); 7,93 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-10); 7,78 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-5); 7,49 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-11); 7,41 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H-12).



xxvii - 1-(3-nitrofenil)-4-butil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xxi** (0,17 g; 1,02 mmol) e hexino (0,130 mL; 1,10 mmol). Após 15 horas, obteve-se um sólido acastanhado. Este foi posteriormente purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel diclorometano, e foi obtido o triazole **xxvii** sob a forma de um sólido branco (0,11 g; 0,46 mmol; $\eta = 45$ %). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁶⁹

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,56 (s, 1H, H-2); 8,31 – 8,22 (m, 1H, H-4); 8,22 – 8,14 (m, 1H, H-6); 7,85 (s, 1H, H-7); 7,73 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-5); 2,82 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H-9); 1,73 (qt, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-10); 1,43 (sx, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-11); 0,96 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H-12).

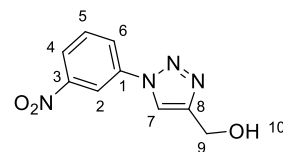


xxviii - (1-(3-nitrofenil)-1,2,3-triazol-4-il)metanol

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xxi** (0,17 g; 1,01 mmol) e álcool propargílico (0,065 mL; 1,11 mmol). Após 24 horas, obteve-se um óleo castanho. Este foi posteriormente purificado por coluna cromatográfica utilizando

como fase móvel éter de petróleo:acetato de etilo (2:8), e foi obtido o triazole **xxviii** sob a forma de um sólido branco esverdeado (0,10 g; 0,45 mmol; $\eta = 45\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁷⁰

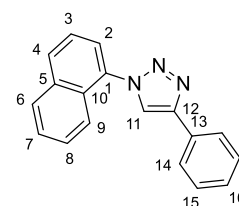
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,61 (s, 1H, H-2); 8,32 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H-4); 8,21 – 8,12 (sobrep.: m, 2H, H-6,7); 7,76 (t, $J = 8,3$ Hz, 1H, H-5); 4,94 (s, 2H, H-9).



xxix - 1-(naftalen-1-il)-4-fenil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xxii** (0,15 mL; 1,04 mmol) e fenilacetileno (0,120 mL; 1,07 mmol). Após 24 horas, obteve-se um óleo viscoso. Este foi posteriormente purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel éter de petróleo:acetato de etilo (4:6), e foi obtido o triazole **xxix** sob a forma de um sólido castanho escuro (0,17 g; 0,64 mmol; $\eta = 62\%$). A caracterização por RMN está de acordo com o reportado anteriormente.⁵⁵

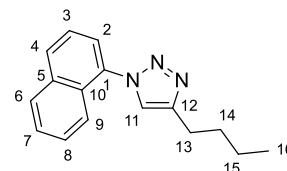
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,14 (s, 1H, H-11); 8,02 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H-2); 7,99 – 7,93 (m, 3H); 7,70 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H); 7,63 – 7,45 (m, 6H); 7,38 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H).



xxx - 1-(naftalen-1-il)-4-butil-1,2,3-triazole

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (1 mol%; 10,6 mg; 10,03 μ mol), azida **xxii** (0,15 mL; 1,04 mmol) e hexino (0,130 mL; 1,10 mmol). Após 24 horas, obteve-se um óleo viscoso castanho-escuro. Este foi posteriormente purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel éter de petróleo:acetato de etilo (9:1), e foi obtido o triazole **xxx** sob a forma de um sólido castanho alaranjado (0,05 g; 0,19 mmol; $\eta = 18\%$).

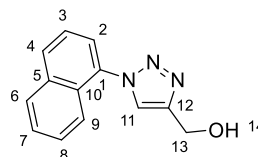
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,02 – 7,95 (m, 1H); 7,93 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H-2); 7,67 – 7,59 (sobrep.: m, 1H); 7,65, s, 1H, H-11); 7,59 – 7,48 (m, 4H); 2,87 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H-13); 1,78 (qt, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-14); 1,47 (sx, $J = 7,4$ Hz, 2H, H-15); 0,98 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, H-16).



xxxi - (1-(naftalen-1-il)-1,2,3-triazol-4-il)metanol

Segundo o procedimento Geral N, utilizou-se o complexo **6** (0,5 mol%; 5,3 mg; 4,97 μ mol), azida **xxii** (0,15 mL; 1,04 mmol) e álcool propargílico (0,065 mL; 1,11 mmol). Após 24 horas, obteve-se um óleo viscoso castanho-escuro. Este foi posteriormente purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel éter de petróleo:acetato de etilo (2:8), e foi obtido o triazole **xxxi** sob a forma de um sólido castanho claro (0,04 g; 0,16 mmol; $\eta = 16\%$).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,02 (t, $J = 4,9$ Hz, 1H); 7,96 (sobrep.: d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-2); 7,95, s, 1H, H-11); 7,63 – 7,49 (m, 5H); 4,98 (s, 2H, H-13); 2,52 (s, 1H, H-14).



4

Conclusões e Perspetivas Futuras

Foram preparadas duas famílias de complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ e $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ utilizando metodologias conhecidas de preparação de complexos heteroléticos, utilizando metodologia Schlenk. O primeiro por adição sequencial de ambos os ligandos em quantidades equimolares ao sal inicial de cobre, e o segundo por isolamento do haleto de cobre contendo o ligando NHC e subsequente adição do BIAN e troca iónica. Estas reações decorreram com bons rendimentos para os complexos fosfina, sendo o mais baixo 62 %, mas rendimentos mais baixos para os complexos NHC, 21 – 53 %. Foram preparados três tipos de complexos fosfina, três catiões iguais, $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]^+$, diferenciando apenas no seu contra-íon, e cinco complexos NHC com diferentes combinações de ligandos BIAN e ligandos NHC.

A eficiência dos complexos sintetizados foi testada na reação CuAAC, primeiro em *neat* em que foi possível verificar a diferenças significativas entre os complexos fosfina. Não foi possível efetuar uma análise da eficiência tão extensiva com os complexos NHC como com os complexos fosfina. Ainda assim, detetaram-se algumas tendências comuns. Os ligandos BIAN contendo 4-*i*Pr-C₆H₅ revelaram ser o melhor ligando BIAN, dos testados, tanto com as fosfinas como com os NHC. O efeito indutivo do grupo substituinte juntamente com a ‘falta’ de impedimento estereoquímico causado no caso do BIAN contendo 2-*i*Pr-C₆H₅, possivelmente, garantem uma melhor proteção do cobre sem impedir a disponibilidade do centro metálico para participar na catálise.

Curiosamente, o fator que causou maiores diferenças de eficiência foram os diferentes contra-íões. Este tipo de estudo não tinha sido feito no âmbito da CuAAC e demonstra aqui o papel importante que este merece ter no *design* de catalisadores para CuAAC. Os complexos contendo nitrato mostraram uma atividade catalítica muito superior aos seus análogos, independentemente do ligando BIAN utilizado. Isto, pode estar relacionado com o facto de o nitrato coordenar ao cobre, possivelmente causando um equilíbrio muito rápido entre ligandos, pelo que este fenómeno terá de ser estudado em maior detalhe.

Foi determinado que o complexo que exibiu melhor eficiência foi o $[\text{Cu}(4\text{-iPr}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ pelo que este foi aplicado a diferentes substratos, mostrando uma propensão

para alcinos aromáticos, polares e alifáticos, nesta ordem. Mas seria necessário um uso mais abrangente, com mais substratos com diferentes grupos para fazer uma análise mais fidedigna.

Futuramente, é necessário continuar estes estudos ao terminar os testes catalíticos dos complexos NHC, e poder então fazer uma comparação entre complexos contendo NHC e fosfinas. E determinar também quais os melhores substituintes do NHC em conjunto com os ligandos BIAN. Para isso, é necessário otimizar a sua síntese, inicialmente pelos precursores dos ligandos que apresentaram alguns desafios na sua formação.

Por fim, deve ser explorado o mecanismo de ação que ocorre nos complexos $[\text{Cu}(\text{BIAN})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$, que pode explicar o efeito tão positivo deste na eficiência catalítica e ajudar no *design* de novos catalisadores, bem como elucidar sobre a sua coordenação monodentada, exemplo raro em cobre(I) com nitrato.

Bibliografia

- (1) Neumann, S.; Biewend, M.; Rana, S.; Binder, W. H. The CuAAC: Principles, Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, and Novel Developments and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41* (1). <https://doi.org/10.1002/marc.201900359>.
- (2) Li, L.; Lopes, P. S.; Rosa, V.; Figueira, C. A.; Lemos, M. A. N. D. A.; Duarte, M. T.; Avilés, T.; Gomes, P. T. Synthesis and structural characterisation of (aryl-BIAN)copper(i) complexes and their application as catalysts for the cycloaddition of azides and alkynes. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (17), 5144–5154. <https://doi.org/10.1039/c2dt11854h>.
- (3) Li, L.; Lopes, P. S.; Figueira, C. A.; Gomes, C. S. B.; Duarte, M. T.; Rosa, V.; Fliedel, C.; Avilés, T.; Gomes, P. T. Cationic and neutral (Ar-BIAN)copper(I) complexes containing phosphane and arsane ancillary ligands: Synthesis, molecular structure and catalytic behaviour in cycloaddition reactions of azides and alkynes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, N. 9, 1404–1417. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201211>.
- (4) NobelPrize.org. All Nobel Prizes in Chemistry <https://www.nobelprize.org/prizes/lists/all-nobel-prizes-in-chemistry> (accessed Set 10, 2021).
- (5) Reinhardt, C. Chemical Sciences in the 20th Century Bridging Boundaries; Wiley-VCH, 2001; pp 1–13.
- (6) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry Paul. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 3–13.
- (7) Ali, A. A. 1,2,3-Triazoles: Synthesis and Biological Application. Em *Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives*; IntechOpen, 2020; pp 1–13.
- (8) Hanefeld, U.; Lefferts, L. Catalysis An Integrated Textbook for Students; Wiley-VCH, 2018; Vol. 148, pp 1–9.
- (9) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. Organic Chemistry; Oxford University Press, 2012.
- (10) Ramkumar, R.; Anbarasan, P. Cu-Catalyzed Click Reactions. Em *Copper Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley-VCH, 2020; pp 177–207.
- (11) Bastide, J.; Henri-Rousseau, O. Cycloadditions and cyclizations involving triple bonds. Em *The Chemistry of The Carbon-Carbon Triple Bond*; 1978; pp 448–522.
- (12) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3057–3064. <https://doi.org/10.1021/jo011148j>.
- (13) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A stepwise Huisgen

- cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2596–2599. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4).
- (14) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5).
 - (15) Berg, R.; Straub, B. F. Advancements in the mechanistic understanding of the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2715–2750. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.308>.
 - (16) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H. Cu I-catalyzed alkyne-azide «click» cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective. *European J. Org. Chem.* **2006**, N. 1, 51–68. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500483>.
 - (17) Worrell, B. T.; Malik, J. A.; Fokin, V. V. Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. *Science (80-.)*. **2013**, *340* (6131), 457–460. <https://doi.org/10.1126/science.1229506>.
 - (18) Morozova, M. A.; Yusubov, M. S.; Kratochvil, B.; Eigner, V.; Bondarev, A. A.; Yoshimura, A.; Saito, A.; Zhdankin, V. V.; Trusova, M. E.; Postnikov, P. S. Regioselective Zn(OAc)₂-catalyzed azide-alkyne cycloaddition in water: The green click-chemistry. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4* (6), 978–985. <https://doi.org/10.1039/c6qo00787b>.
 - (19) Wang, X.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ding, S. IrAAC-based construction of dual sequence-defined polytriazoles. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (26), 3825–3831. <https://doi.org/10.1039/d1py00718a>.
 - (20) Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis. *Org. Lett.* **2004**, *6* (17), 2853–2855. <https://doi.org/10.1021/ol0493094>.
 - (21) Díez-González, S.; Nolan, S. P. [(NHC)₂Cu]X complexes as efficient catalysts for azide-alkyne click chemistry at low catalyst loadings. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (46), 8881–8884. <https://doi.org/10.1002/anie.200803289>.
 - (22) Lal, S.; Díez-González, S. [CuBr(PPh₃)₃] for azide-alkyne cycloaddition reactions under strict click conditions. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (7), 2367–2373. <https://doi.org/10.1021/jo200085j>.
 - (23) Lazreg, F.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. Heteroleptic bis(N-heterocyclic carbene)copper(I) complexes: Highly efficient systems for the [3+2] cycloaddition of azides and alkynes. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7969–7975. <https://doi.org/10.1021/om3006195>.
 - (24) Sau, S. C.; Roy, S. R.; Sen, T. K.; Mullangi, D.; Mandal, S. K. An abnormal N-heterocyclic carbene-copper(I) complex in click chemistry. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (14–15), 2982–2991. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300343>.
 - (25) Nagesh, H. N.; Suresh, A.; Reddy, M. N.; Suresh, N.; Subbalakshmi, J.; Chandra Sekhar, K. V. G. Multicomponent cascade reaction: Dual role of copper in the synthesis of 1,2,3-triazole tethered benzimidazo[1,2-a]quinoline and their photophysical studies. *RSC Adv.* **2016**, *6* (19), 15884–15894. <https://doi.org/10.1039/c5ra24048d>.
 - (26) Leandri, V.; Pizzichetti, A. R. P.; Xu, B.; Franchi, D.; Zhang, W.; Benesperi, I.; Freitag, M.; Sun, L.; Kloo, L.; Gardner, J. M. Exploring the Optical and Electrochemical Properties of Homoleptic versus Heteroleptic Diimine Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (18), 12167–12177. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01487>.
 - (27) Anderson, P. A.; Deacon, G. B.; Haarmann, K. H.; Richard Keene, F.; Meyer, T. J.; Reitsma, D. A.; Skelton, B. W.; Strouse, G. F.; Thomas, N. C.; Treadway, J. A.; White, A. H. Designed Synthesis of Mononuclear Tris(heteroleptic) Ruthenium Complexes Containing Bidentate Polypyridyl Ligands. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (24), 6145–6157. <https://doi.org/10.1021/ic00128a028>.

- (28) Schmittel, M.; Lüning, U.; Meder, M.; Ganz, A.; Michel, C.; Herderich, M. Synthesis of sterically encumbered 2,9-diaryl substituted phenanthrolines. Key building blocks for the preparation of mixed (bis-heteroleptic) phenanthroline copper(I) complexes. *Heterocycl. Commun.* **1997**, *3* (6), 493–498. <https://doi.org/10.1515/HC.1997.3.6.493>.
- (29) Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Coppel, Y.; Nierengarten, J. F. Heteroleptic silver(I) complexes prepared from phenanthroline and bis-phosphine ligands. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (24), 14343–14354. <https://doi.org/10.1021/ic402342y>.
- (30) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8386–8398. <https://doi.org/10.1039/c5cs00215j>.
- (31) Leoni, E.; Mohanraj, J.; Holler, M.; Mohankumar, M.; Nierengarten, I.; Monti, F.; Sournia-Saquet, A.; Delavaux-Nicot, B.; Jean-Francois Nierengarten; Armaroli, N. Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands: Rationalization of the Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (24), 15537–15549. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02879>.
- (32) Fraser, M. G.; Van Der Salm, H.; Cameron, S. A.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C. Heteroleptic Cu(I) bis-diimine complexes of 6,6'-dimesityl-2, 2'-bipyridine: A structural, theoretical and spectroscopic study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (6), 2980–2992. <https://doi.org/10.1021/ic302393p>.
- (33) Zhang, Y.; Schulz, M.; Wächtler, M.; Karnahl, M.; Dietzek, B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 127–146. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.016>.
- (34) Barta, J. M.; Díez-González, S. Well-defined diimine copper(I) complexes as catalysts in click azide-alkyne cycloaddition reactions. *Molecules* **2013**, *18* (8), 8919–8928. <https://doi.org/10.3390/molecules18088919>.
- (35) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. Inorganic Chemistry; Pearson Education Limited, 2005; pp 700–799. <https://doi.org/10.1039/b413630f>.
- (36) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes. Em *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*; Wiley-VCH, 2014; Vol. 9783527334, pp 1–24. <https://doi.org/10.1002/9783527671229.ch01>.
- (37) Stradiotto, M.; Lundgren, R. J. Reactive versus ancillary ligands. Em *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*; Wiley, 2016; p 4. <https://doi.org/10.1002/9781118839621>.
- (38) Hohloch, S.; Sarkar, B.; Nauton, L.; Cisnetti, F.; Gautier, A. Are Cu(I)-mesoionic NHC carbenes associated with nitrogen additives the best Cu-carbene catalysts for the azide-alkyne click reaction in solution? A case study. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (14), 1808–1812. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.054>.
- (39) Ibrahim, H.; Guillot, R.; Cisnetti, F.; Gautier, A. [(Cu(IPr))₂(μ-OH)][BF₄]: Synthesis and halide-free CuAAC catalysis. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (54), 7154–7156. <https://doi.org/10.1039/c4cc03346a>.
- (40) Bruyat, P.; Gautier, A.; Jean, L.; Renard, P. Y. Use of an Air-Stable Cu(I)-NHC Catalyst for the Synthesis of Peptidotriazoles. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (21), 13515–13522. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01490>.
- (41) Kim, C. W.; Ahn, J.; Kim, S. M.; Noh, T. H.; Jung, O. S. Polyatomic anion versus acetonitrile in coordinating ability: Structural properties of AgX-bearing 1,4-bis(2-isonicotinoyloxyethyl)piperazine (X = NO₃⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, and PF₆⁻). *Transit. Met. Chem.* **2011**, *36* (5), 545–551. <https://doi.org/10.1007/s11243-011-9501-3>.
- (42) Pradhan, A. A.; Vera, J. H. Effect of anions on the solubility of zwitterionic amino acids. *J.*


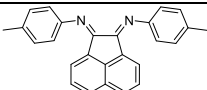
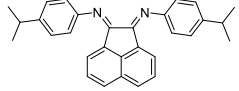
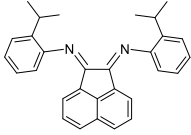
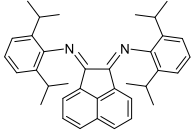
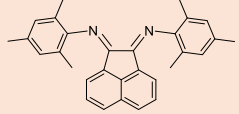
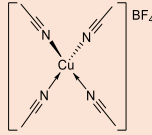
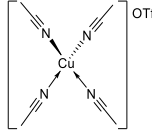
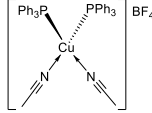
Chem. Eng. Data **2000**, *45* (1), 140–143. <https://doi.org/10.1021/je9902342>.

- (43) van Asselt, R.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Benedix, R. Synthesis and characterization of rigid bidentate nitrogen ligands and some examples of coordination to divalent palladium. X-ray crystal structures of bis (p-tolylimino) acenaphthene and methylchloro [bis(o,o'-diisopropylphenyl-imino) acenaphthene] palla. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1994**, *113* (2), 88–98. <https://doi.org/10.1002/recl.19941130204>.
- (44) Wang, F.; Tanaka, R.; Li, Q.; Nakayama, Y.; Shiono, T. Chain-Walking Polymerization of Linear Internal Octenes Catalyzed by α -Diimine Nickel Complexes. *Organometallics* **2018**, *37* (9), 1358–1367. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00042>.
- (45) Ferretti, F.; Rota, L.; Ragaini, F. Unexpected coordination behavior of ruthenium to a polymeric α -diimine containing the poly[bis(arylimino)acenaphthene] fragment. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *518* (November 2020), 120257. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120257>.
- (46) Ovens, J. S.; Christensen, P. R.; Leznoff, D. B. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic CuI/AuI Coordination Polymer with Thioether Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (24), 8234–8239. <https://doi.org/10.1002/chem.201505075>.
- (47) Gysling, H. J.; Kubas, G. J. Coordination Complexes of Copper(I) Nitrate. Em *Inorganic Syntheses, Volume 19*; 1979; pp 92–97. <https://doi.org/10.1002/9780470132500.ch19>.
- (48) Villarreal, W.; Colina-Vegas, L.; Visbal, G.; Corona, O.; Corrêa, R. S.; Ellena, J.; Cominetti, M. R.; Batista, A. A.; Navarro, M. Copper(I)–Phosphine Polypyridyl Complexes: Synthesis, Characterization, DNA/HSA Binding Study, and Antiproliferative Activity. *Inorg. Chem.* **2016**, *56* (7), 3781–3793.
- (49) Gujadhur, R.; Venkataraman, D.; Kintigh, J. T. Formation of aryl-nitrogen bonds using a soluble copper(I) catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (29), 4791–4793. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00888-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00888-7).
- (50) Wang, D.; Zhao, M.; Liu, X.; Chen, Y.; Li, N.; Chen, B. Quick and highly efficient copper-catalyzed cycloaddition of organic azides with terminal alkynes. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (2), 229–231. <https://doi.org/10.1039/c1ob06190a>.
- (51) Rosa, V.; Santos, C. I. M.; Welter, R.; Aullón, G.; Lodeiro, C.; Avilés, T. Comparison of the structure and stability of new α -diimine complexes of copper(I) and silver(I): Density functional theory versus experimental. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (19), 8699–8708. <https://doi.org/10.1021/ic100450y>.
- (52) Leophairatana, P.; Samanta, S.; De Silva, C. C.; Koberstein, J. T. Preventing Alkyne-Alkyne (i.e., Glaser) Coupling Associated with the ATRP Synthesis of Alkyne-Functional Polymers/Macromonomers and for Alkynes under Click (i.e., CuAAC) Reaction Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (10), 3756–3766. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12525>.
- (53) Campbell-Verduyn, L.; Elsinga, P. H.; Mirfeizi, L.; Dierckx, R. A.; Feringa, B. L. Copper-free «click»: 1,3-dipolar cycloaddition of azides and alkynes. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (19), 3461–3463. <https://doi.org/10.1039/b812403e>.
- (54) Beltrán, Á.; Gata, I.; Maya, C.; Avó, J.; Lima, J. C.; Laia, C. A. T.; Peloso, R.; Outis, M.; Nicasio, M. C. Dinuclear Cu(I) Halides with Terphenyl Phosphines: Synthesis, Photophysical Studies, and Catalytic Applications in CuAAC Reactions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (15), 10894–10906. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01397>.
- (55) Gu, J.; Fang, Z.; Yang, Z.; Li, X.; Zhu, N.; Wan, L.; Wei, P.; Guo, K. A two-step continuous flow synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3- triazoles under metal- and azide-free conditions. *RSC Adv.* **2016**, *6* (92), 89073–89079. <https://doi.org/10.1039/C6RA19022G>.
- (56) Wang, S.; Jia, K.; Cheng, J.; Chen, Y.; Yuan, Y. Dual roles of substituted thiourea as reductant and ligand in CuAAC reaction. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58* (38), 3717–3721. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.08.029>.

- (57) Zhao, J.; Guo, J.; Huang, M.; You, Y.; Wu, Z. Design , synthesis and biological evaluation of new steroidal β -triazoly enones as potent antiproliferative agents. *Steroids* **2019**, *150* (April), 108431. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2019.108431>.
- (58) Hans, M.; Lorkowski, J.; Demonceau, A.; Delaude, L. Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2318–2325. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.252>.
- (59) Kim, J. H.; Mertens, R. T.; Agarwal, A.; Parkin, S.; Berger, G.; Awuah, S. G. Direct intramolecular carbon(sp²)–nitrogen(sp²) reductive elimination from gold(III). *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 6273–6282. <https://doi.org/10.1039/c8dt05155k>.
- (60) Zhu, S.; Liang, R.; Jiang, H. A direct and practical approach for the synthesis of N-heterocyclic carbene coinage metal complexes. *Tetrahedron* **2012**, *68* (38), 7949–7955. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.07.009>.
- (61) Kinuta, H.; Tobisu, M.; Chatani, N. Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl 2 - Pyridyl Ethers through Cleavage of the Carbon – Oxygen Bond: Borylative Removal of the Directing Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1593–1600. <https://doi.org/10.1021/ja511622e>.
- (62) Gaillard, S.; Bantreil, X.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes. *Dalt. Trans.* **2009**, N. 35, 6967–6971. <https://doi.org/10.1039/b907211j>.
- (63) Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. A general synthetic route to [Cu(X)(NHC)] (NHC = N-heterocyclic carbene, X = Cl, Br, I) complexes. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (89), 10483–10485. <https://doi.org/10.1039/c3cc45488f>.
- (64) Glinton, K.; Lati, R.; Cockrell, D. S.; Bardeaux, M. Synthesis, characterization, and photoluminescent studies of three-coordinate Cu(I)–NHC complexes bearing unsymmetrically-substituted dipyridylamine ligands. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 22417–22427. <https://doi.org/10.1039/C9RA04886C>.
- (65) Díez-González, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. (NHC)copper(I)-catalyzed [3+2] cycloaddition of azides and Mono- Or disubstituted alkynes. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (29), 7558–7564. <https://doi.org/10.1002/chem.200600961>.
- (66) Angelic, R. J. INORGANIC SYNTHESSES Volume 28. Em *REAGENTS FOR TRANSITION METAL COMPLEX AND ORGANOMETALLIC SYNTHESSES*; John Wiley & Sons, Inc., 1990; Vol. 28, pp 68–70. <https://doi.org/10.1002/9780470132555>.
- (67) Papadaki, E.; Magrioti, V. Synthesis of pentafluorobenzene-based NHC adducts and their catalytic activity in the microwave-assisted reactions of aldehydes. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61* (4), 151419. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151419>.
- (68) Kitamura, M.; Kato, S.; Yano, M.; Tashiro, N.; Shiratake, Y.; Sando, M.; Okauchi, T. A reagent for safe and efficient diazo-transfer to primary amines: 2-azido-1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphat. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4397–4406. <https://doi.org/10.1039/c4ob00515e>.
- (69) Jardim, G. A. M.; Cruz, E. H. G.; Rodrigues, B. L.; Ramos, D. F.; Oliveira, R. N.; Silva, P. E. A. On the Search for Potential Antimycobacterial Drugs: Synthesis of Naphthoquinoidal, Phenazinic and 1,2,3-Triazolic Compounds and Evaluation Against Mycobacterium tuberculosis. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (5), 1013–1027.
- (70) Gannarapu, M. R.; Vasamsetti, S. B.; Punna, N.; Kotamraju, S.; Banda, N. Synthesis of novel 1-substituted triazole linked 1,2-benzothiazine 1,1-dioxido propenone derivatives as potent anti-inflammatory agents and inhibitors of monocyte-to-macrophage differentiation. *Medchemcomm* **2015**, *6*, 1494–1500. <https://doi.org/10.1039/C5MD00171D>.

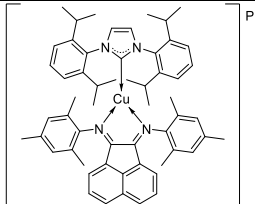
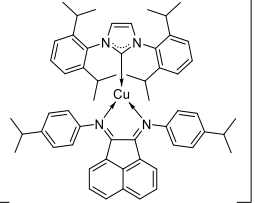
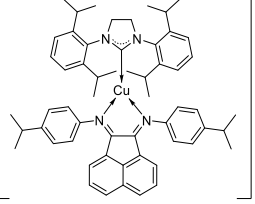



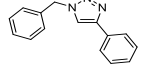
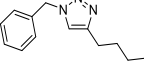
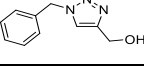
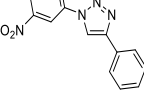
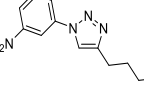
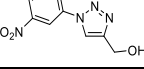
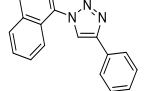
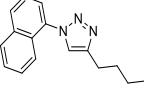
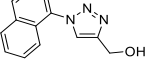
Anexos

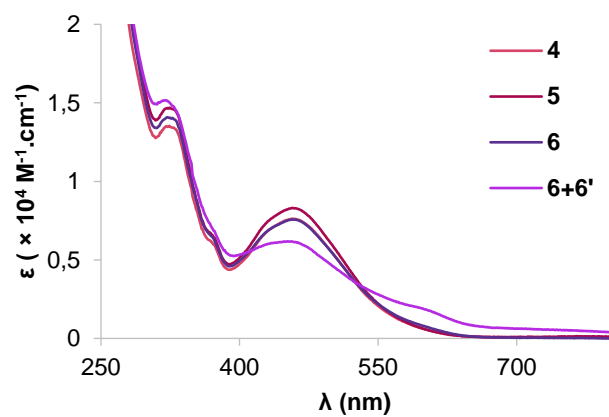
Anexo 1 - Listagem de compostos utilizados neste trabalho. A sombreado estão os compostos previamente preparados pelo grupo de investigação.

Referência	Estrutura	Onde encontrar 	Cor
L1 (4-Me-C ₆ H ₄) ₂ BIAN		Síntese de ligandos BIAN	laranja
L2 (4-iPr-C ₆ H ₄) ₂ BIAN			amarelo escuro
L3 (4-iPr-C ₆ H ₄) ₂ BIAN			amarelo torrado
L4 (2,6-iPr-C ₆ H ₄) ₂ BIAN			laranja- claro
L5 (2,4,6-Me-C ₆ H ₄) ₂ BIAN			amarelo torrado
i [Cu(NCMe) ₄]BF ₄		Síntese de complexos fosfina	branco
ii [Cu(NCMe) ₄]OTf			branco
iii [Cu(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂]BF ₄			branco

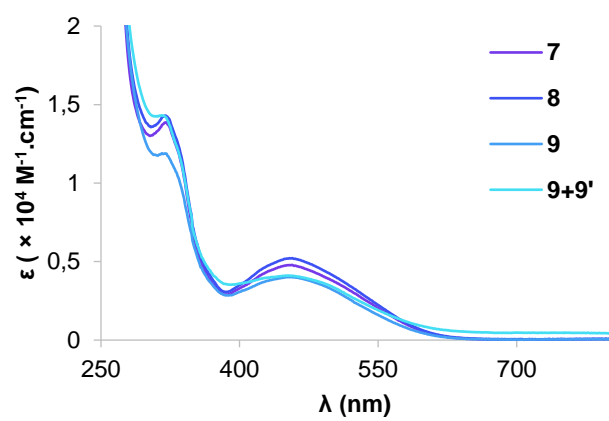
iv [Cu(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂]OTf		Síntese de complexos fosfina	branco
v [CuNO ₃ (PPh ₃) ₂]			branco
vi [CuBr(PPh ₃) ₃]			branco
1 [Cu(L1)(PPh ₃) ₂]BF ₄		[Cu(BIAN)(PPh ₃) ₂]X	vermelho
2 [Cu(L1)(PPh ₃) ₂]OTf			vermelho
3 [Cu(L1)(PPh ₃) ₂]NO ₃			vermelho- escuro
4 [Cu(L2)(PPh ₃) ₂]BF ₄			vermelho
5 [Cu(L2)(PPh ₃) ₂]OTf			vermelho
6 [Cu(L2)(PPh ₃) ₂]NO ₃			vermelho- escuro
7 [Cu(L3)(PPh ₃) ₂]BF ₄			vermelho
8 [Cu(L3)(PPh ₃) ₂]OTf			vermelho
9 [Cu(L3)(PPh ₃) ₂]NO ₃			vermelho- escuro
vii [Cu(phen)(PPh ₃) ₂]NO ₃		[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]NO ₃	amarelo
viii		Diiminas iniciais	amarelo
ix			amarelo
x			amarelo
xi			amarelo
xii			amarelo
xiii IMes.HCl		Sais de imidazólio	branco

xiv SMes.HCl		Sais de imidazólio	branco/ amarelo	
xv IMes ^{Me} .HCl			cor de vinho	
xvi IDIip.HCl			branco/ rosa	
xvii SDiip.HCl			branco	
xviii IDIip ^{Me} .HCl			branco	
xix IpiPr.HCl			castanho- claro	
IMes.CuCl			[Cu(Cl)(NHC)]	castanho- claro/verde
SMes.CuCl				branco/ amarelo
IDIip.CuCl				branco
SDiip.CuCl		branco		
IDIip ^{Me} .CuCl		branco		
IpiPr.CuCl		castanho/ verde		
10 [Cu(L2)(IMes)]PF ₆		[Cu(BIAN)(NHC)]PF ₆	azul-escuro	
11 [Cu(L1)(IDIip)]PF ₆			verde	

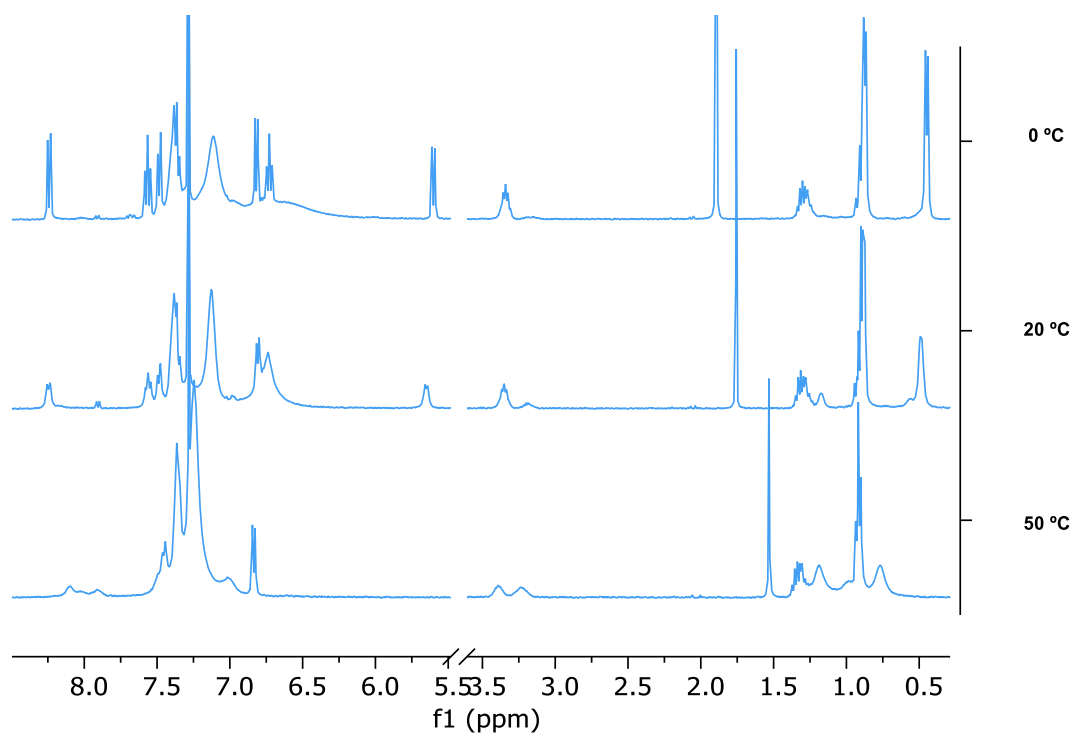
12 [Cu(L5)(IDiip)]PF ₆		[Cu(BIAN)(NHC)]PF ₆	verde-escuro
13 [Cu(L2)(IDiip)]PF ₆			verde-escuro
14 [Cu(L2)(SDiip)]PF ₆			verde-escuro
xx		Azidas	incolor
xxi			amarelo-torrado
xxii			castanho
xxiii		Triazoles	branco
xxiv			incolor
xxv			castanho alaranjado
xxvi			bege
xxvii			branco
xxviii			branco esverdeado
xxix			castanho-escuro
xxx			castanho-alaranjado
xxxi			castanho-claro



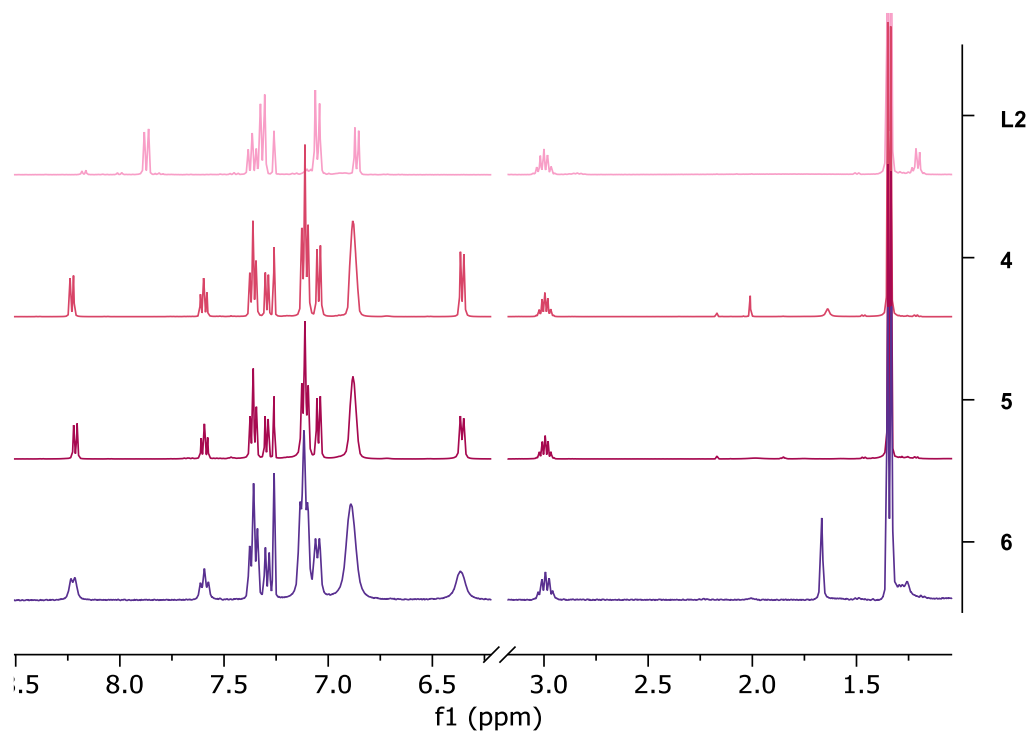
Anexo 2 - Sobreposição dos espectros de UV-Vis dos complexos 4, 5, 6 e 6+6'.



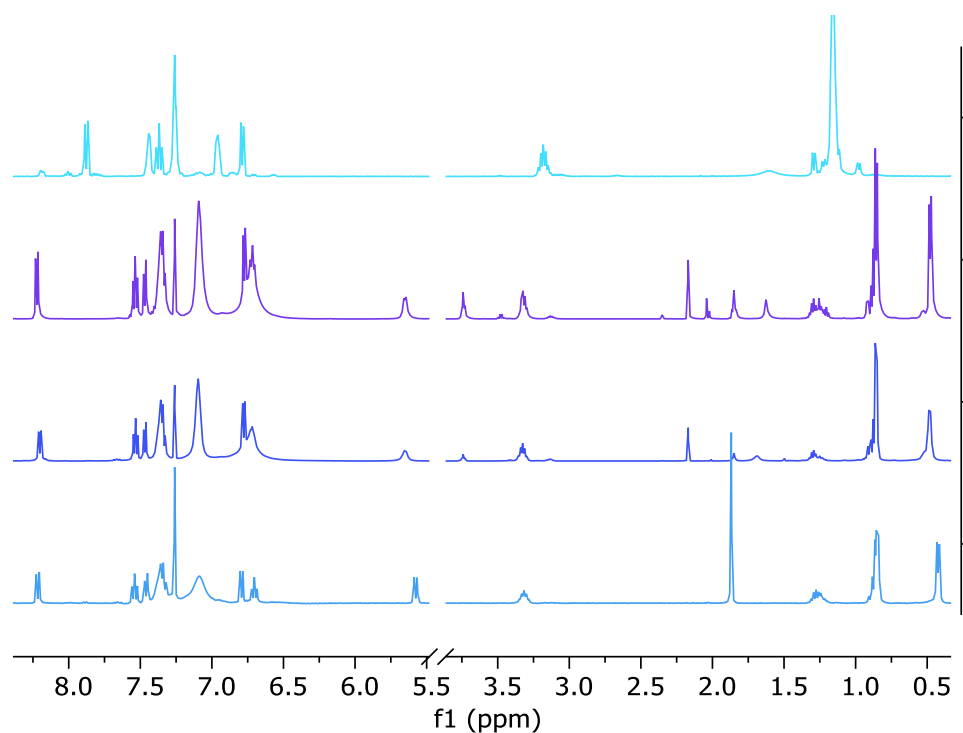
Anexo 3 - Sobreposição dos espectros de UV-Vis dos complexos 7, 8, 9 e 9+9'.



Anexo 4 – Ampliação da sobreposição dos espectros de ^1H RMN do complexo **9** a diferentes temperaturas em CDCl_3 .



Anexo 5 - Ampliação da sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos complexos **4**, **5** e **6** e ligando **L2**, em CDCl_3 .



Anexo 6 - Ampliação da sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos complexos **7**, **8** e **9** e ligando **L3**, em CDCl_3 .

Anexo 7 - *Screening* inicial dos complexos **1** – **9** segundo condições do Esquema 2.6 em condições *neat* a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes.

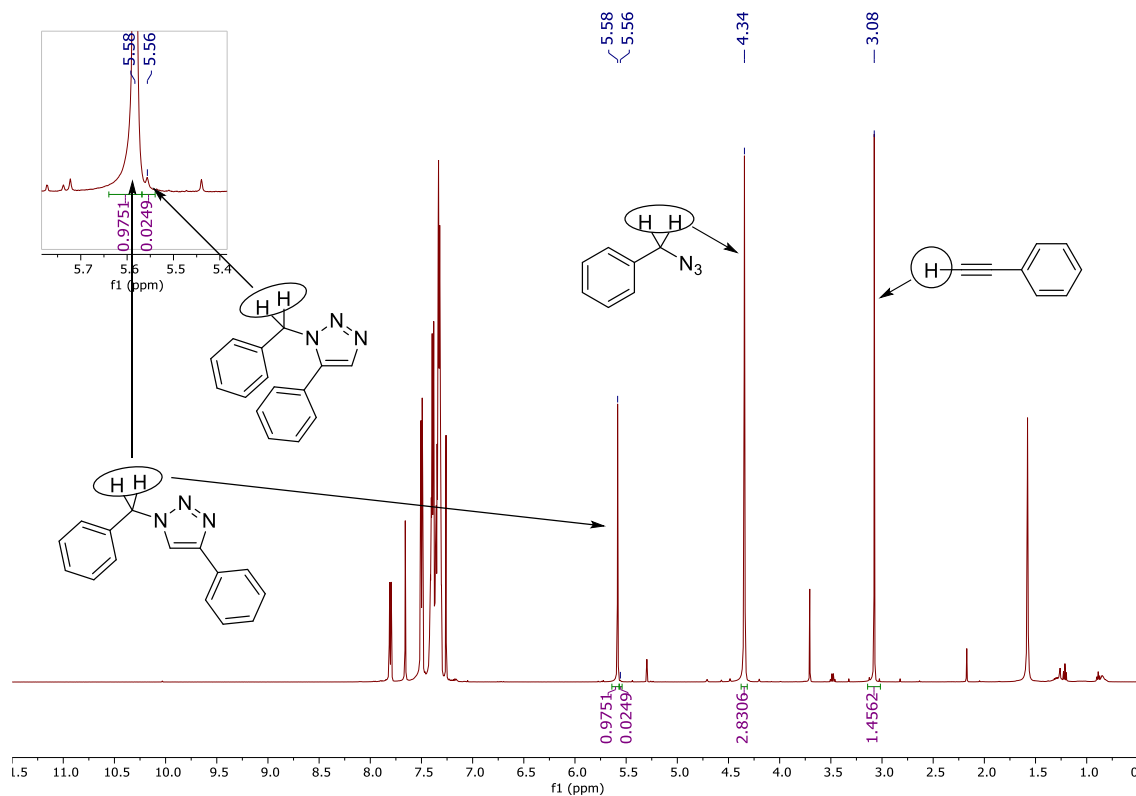
Entrada	Cat.	[cat.] mol%	Tempo (h)	%conversão	η
1	1	0,5	0,5	4	/
2	2	0,5	0,5	5	/
3	3	0,5	0,5	100	91
4	4	0,5	0,5	3	/
5	5	0,5	0,5	99	91
6	6	0,5	0,5	100	90
7	7	0,5	0,5	1	/
8	8	0,5	0,5	6	/
9	9	0,5	0,5	100	91

Anexo 8 – Alguns resultados adicionais dos complexos **1 – 9** segundo condições do Esquema 2.6 em condições *neat* a 25 °C durante o afinamento do sistema de catálise. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes.

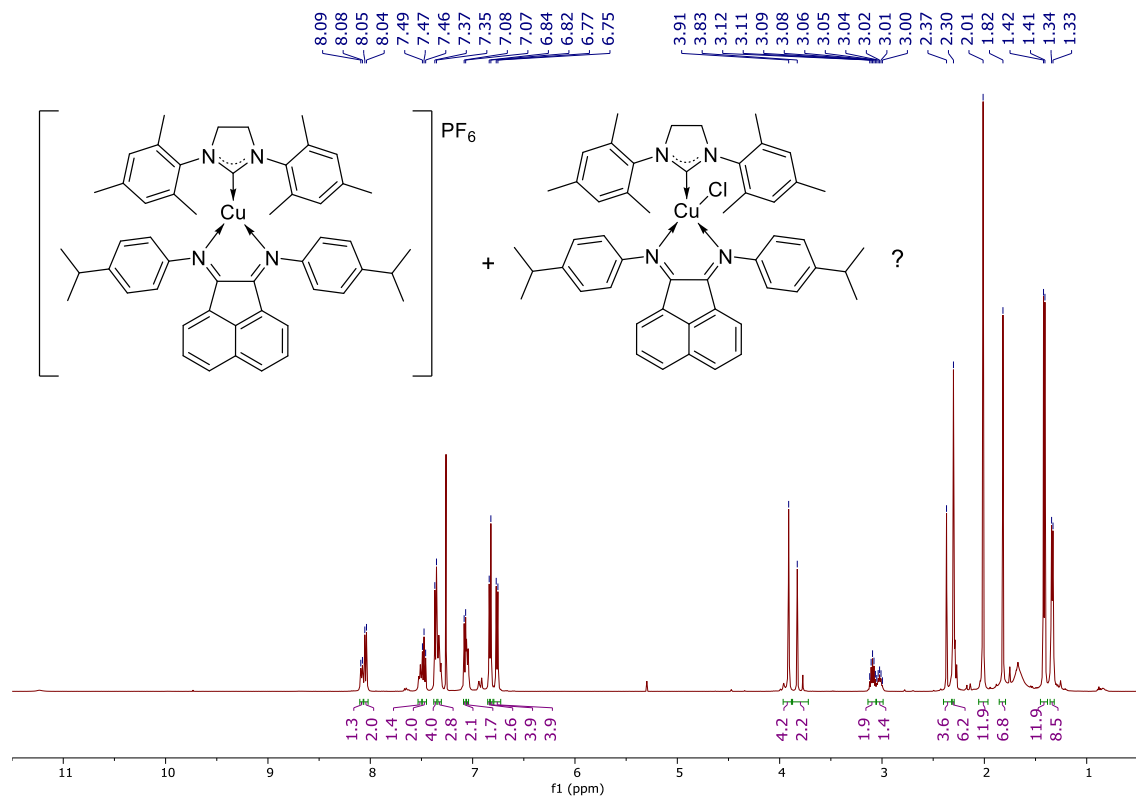
Entrada	Cat.	[cat.] mol%	Tempo (h)	%conversão	η
1	2	1	2	98	/
2	2	1	0,5	3	/
3	4	1	1	95	88
4	4	1	0,5	28	24
5	4	0,5	2	100	97
6	4	1	0,5	2	/
7	5	1	0,5	98	97
8	5	0,5	2	100	98
9	5	0,5	1	100	97
10	5	0,1	0,5	5	/
11	6	0,3	0,5	100	92
12	8	1	2	92	/

Anexo 9 - Resultados do complexo **6** segundo condições do Esquema 2.6 em condições *neat* a 25 °C. em quantidades de 100 – 500 ppm. Os resultados de percentagem de conversão apresentados são a média de pelo menos dois valores coerentes e independentes.

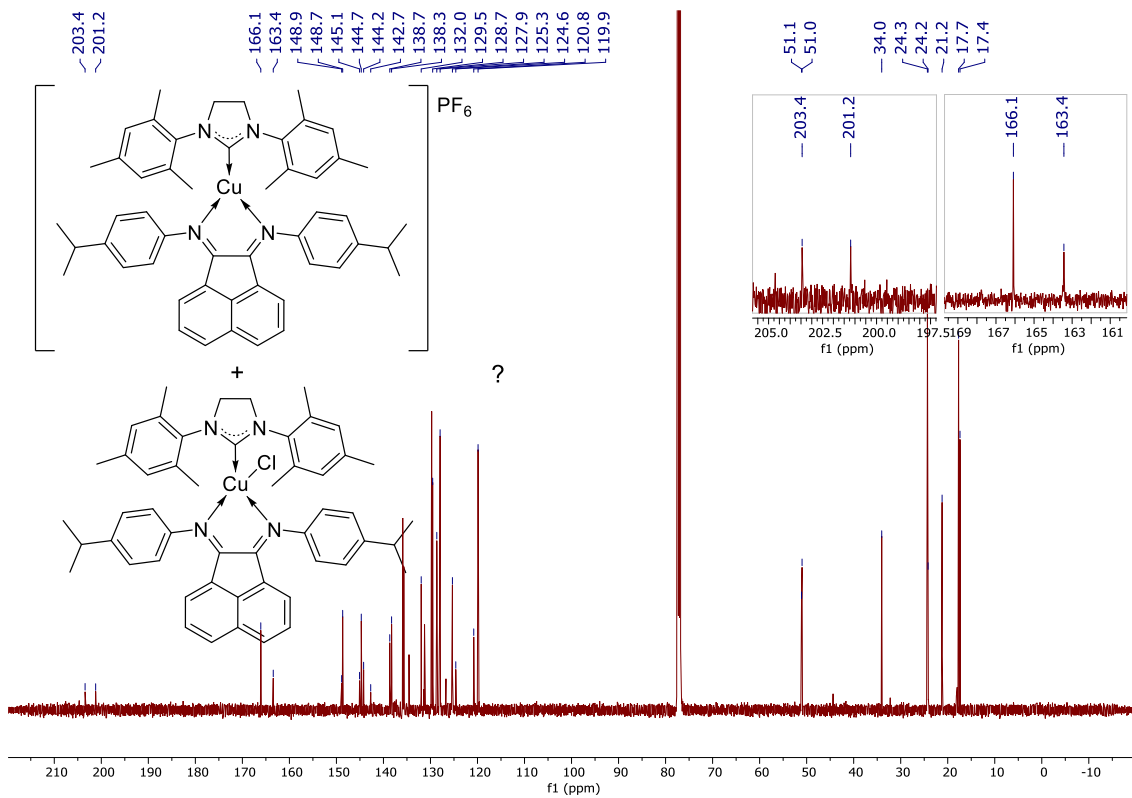
Entrada	Cat.	[cat.] ppm	Tempo (h)	%conversão	η
1	6	500	0,5	38	31
2	6	500	0,5	28	/
3	6	500	1	78	58
4	6	500	1	66	/
5	6	500	2	85	76
6	6	100	6	25	/
7	6	100	16	2	/



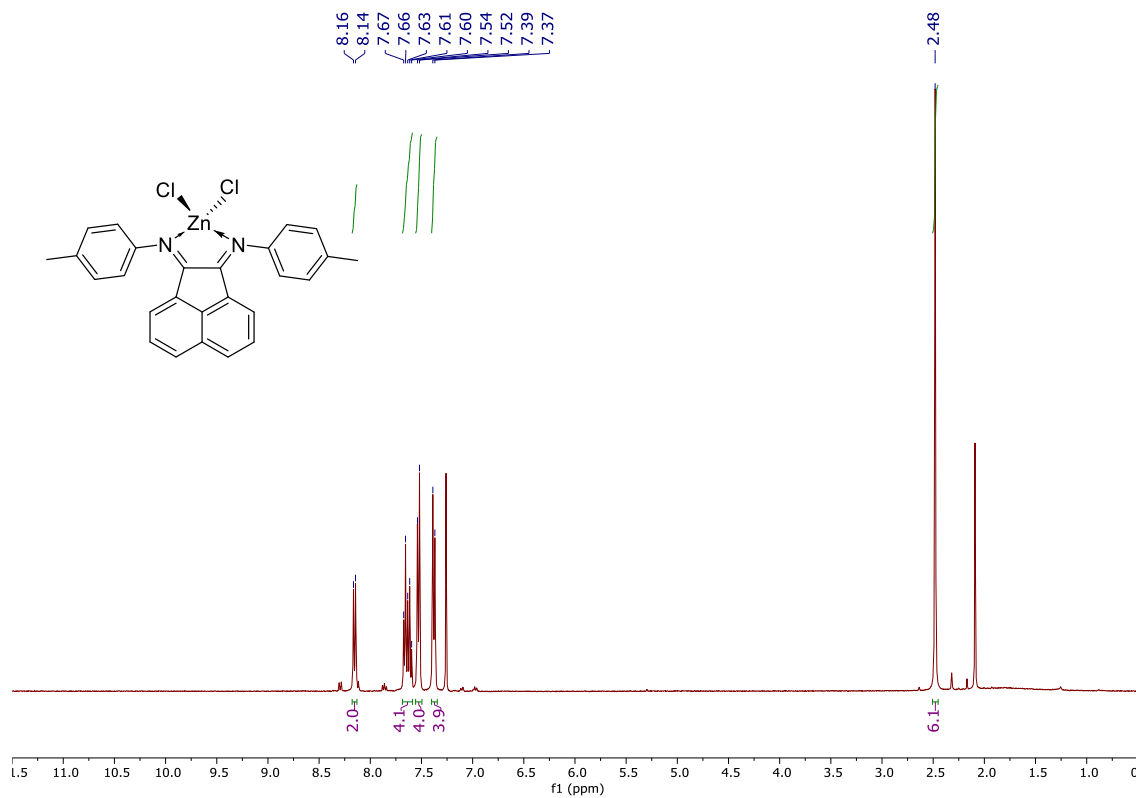
Anexo 10 - Espetro de ¹H RMN em CDCl₃ do ensaio de catálise em que se verificou formação do isômero 1,5-benzilfenil-1,2,3-triazole (entrada 6 do Anexo 9). Observa-se também a relação entre os sinais do 1,2,3-triazole obtido e da benzilazida utilizada para determinar a conversão em cada catálise.



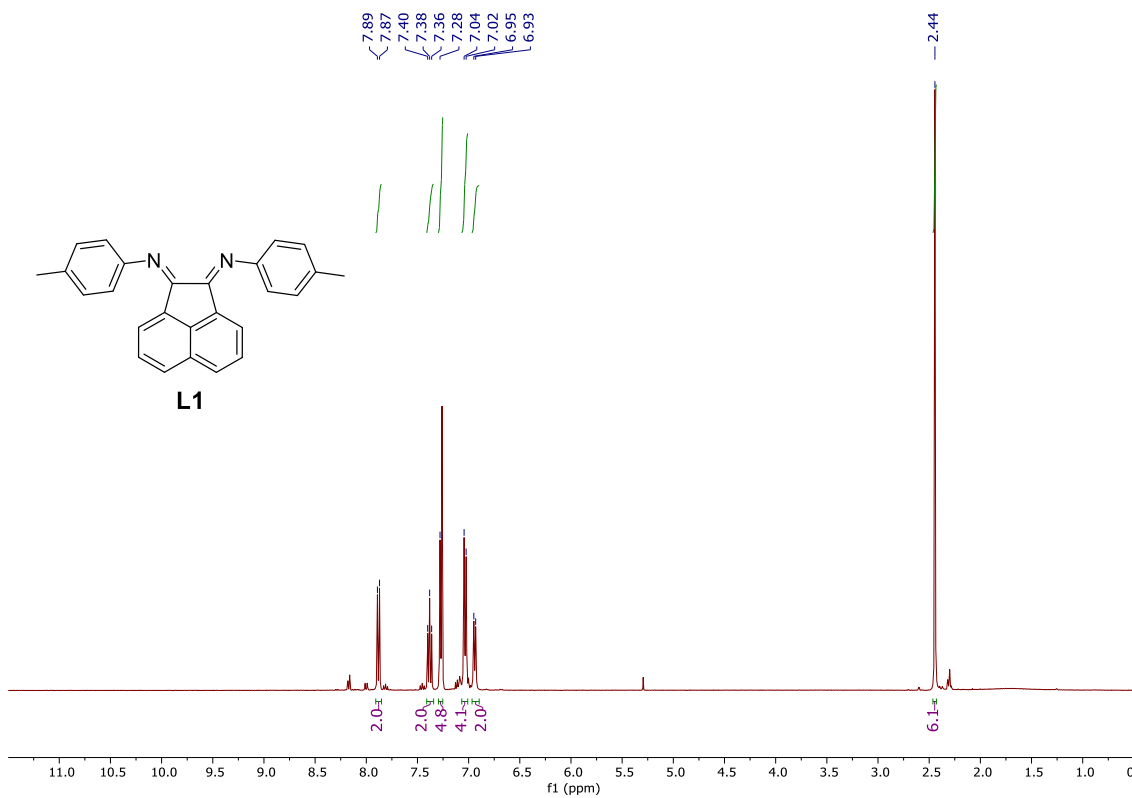
Anexo 11 - Espetro de ¹H RMN em CDCl₃ da tentativa de síntese de [Cu(L2)(SMes)(Cl)].



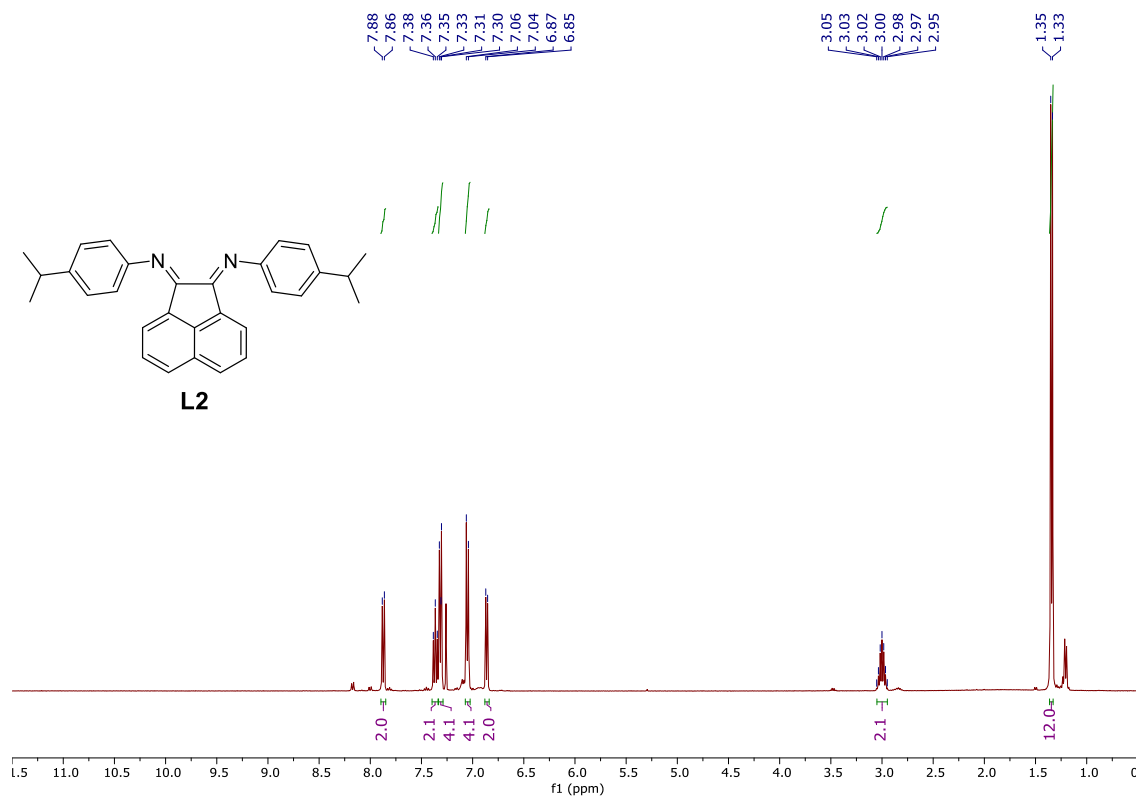
Anexo 12 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN em CDCl_3 da tentativa de síntese de $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{SMes})(\text{Cl})]$.



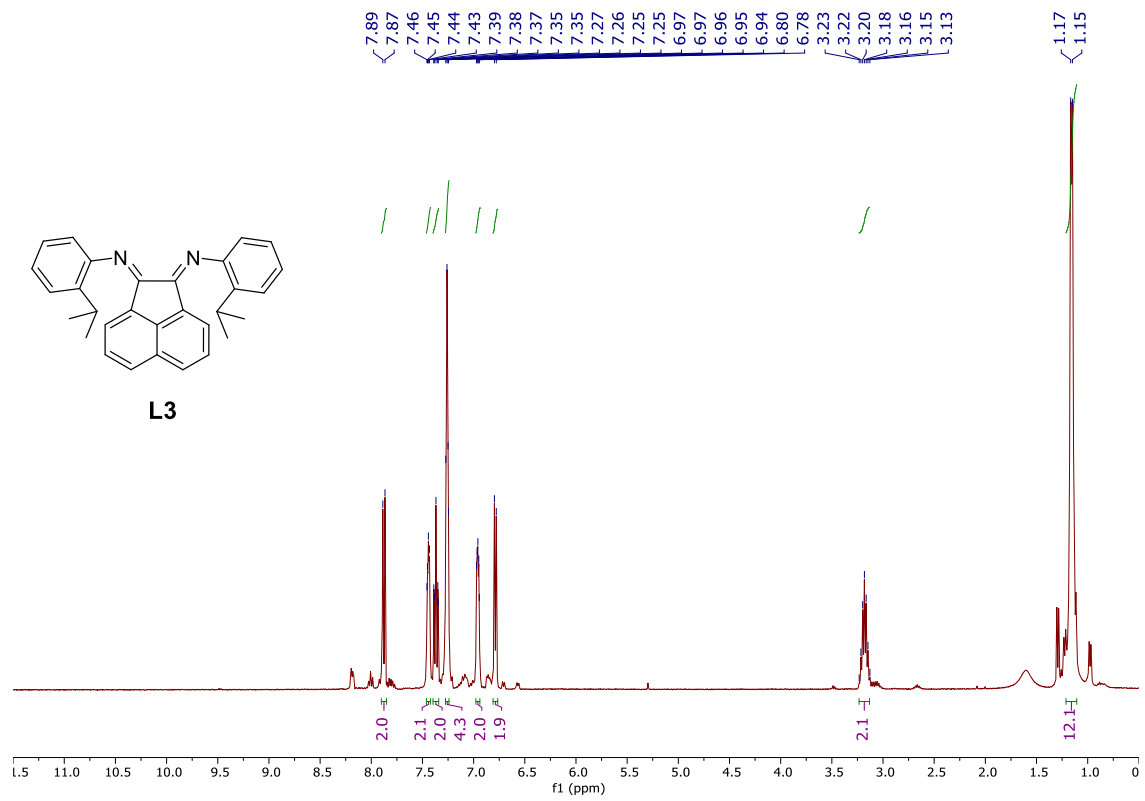
Anexo 13 - Espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{Zn}((4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{BIAN})\text{Cl}_2]$ em CDCl_3 .



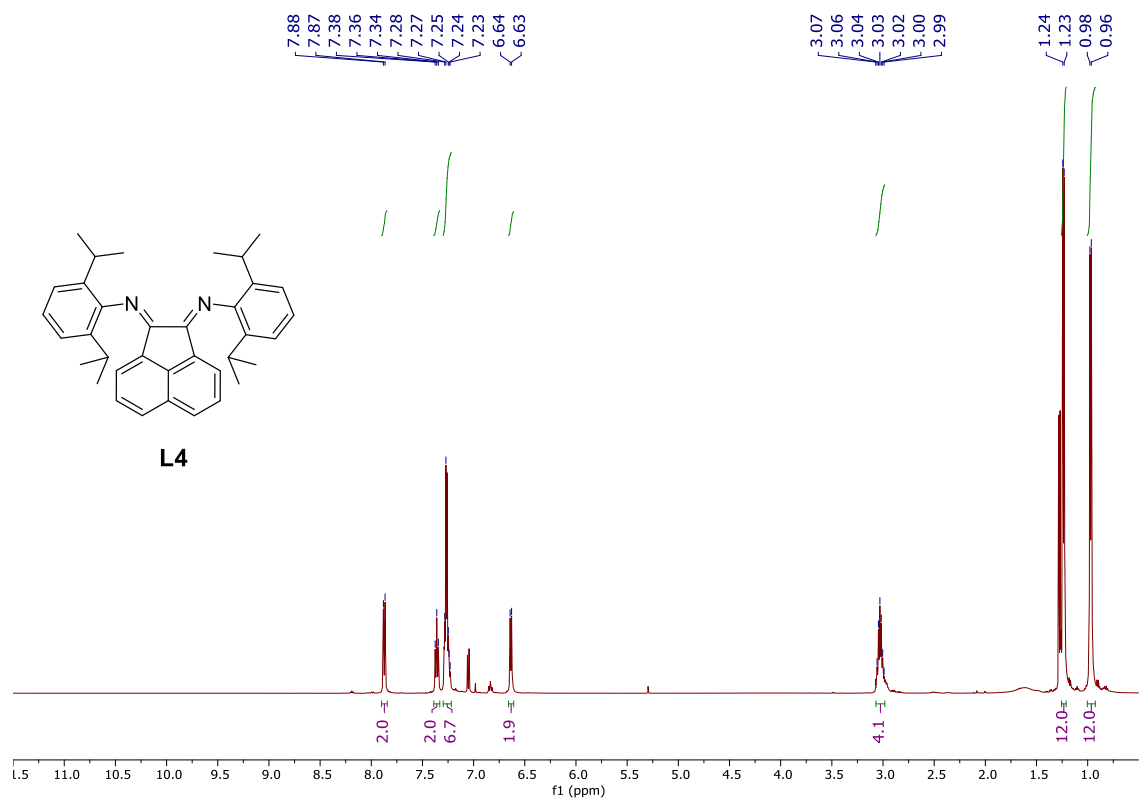
Anexo 14 - Espectro de ^1H RMN do ligando L1 em CDCl_3 .



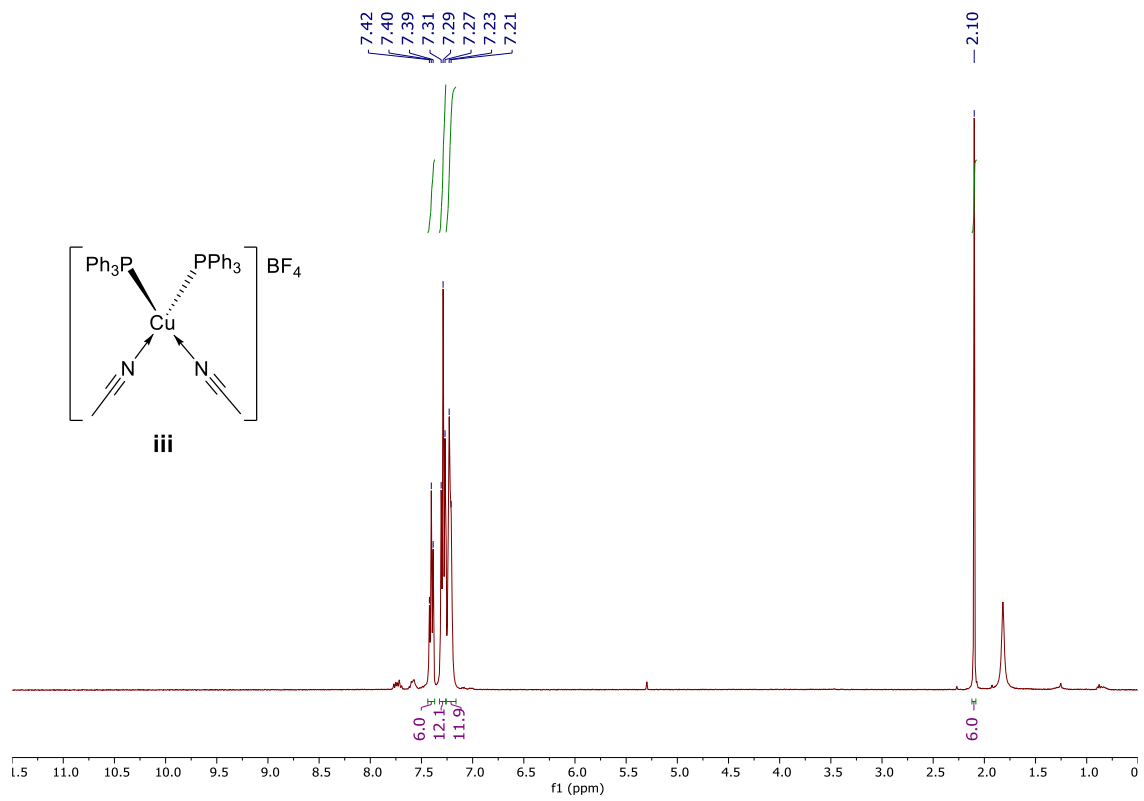
Anexo 15 - Espectro de ^1H RMN do ligando L2 em CDCl_3 .



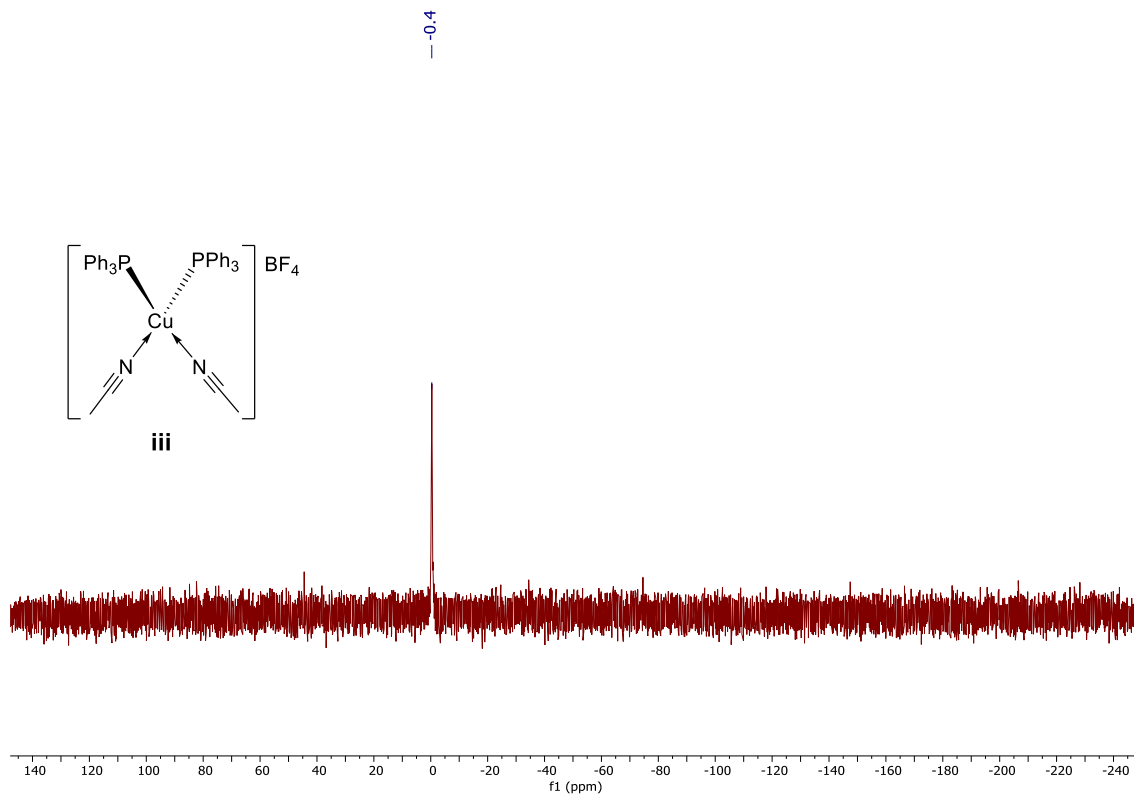
Anexo 16 - Espectro de ¹H RMN do ligando L3 em CDCl₃.



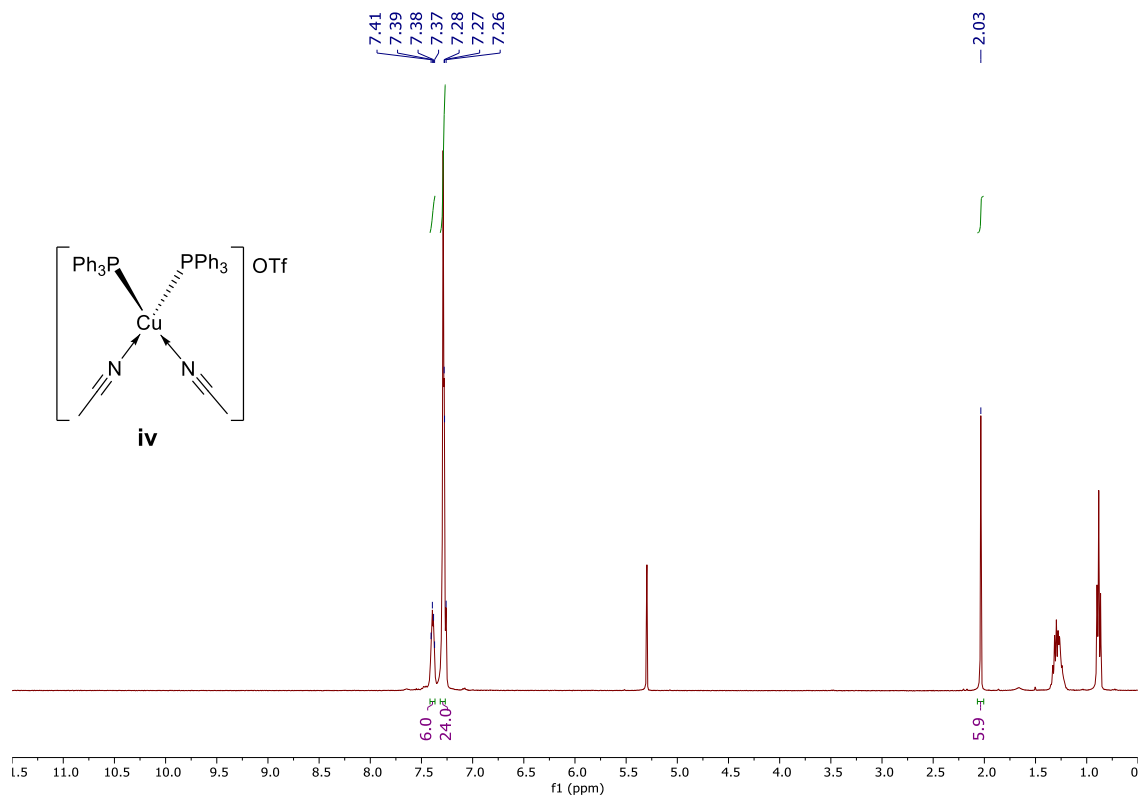
Anexo 17 - Espectro de ¹H RMN do ligando L4 em CDCl₃.



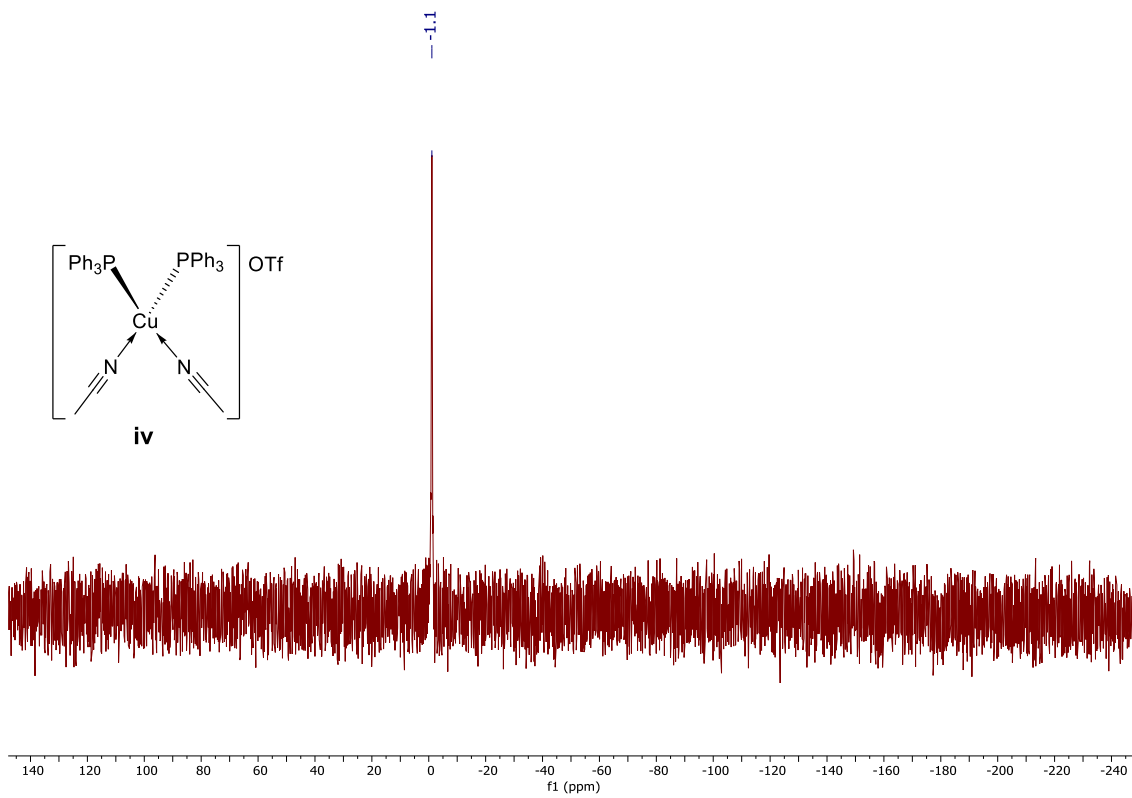
Anexo 18 - Espetro de ^1H RMN do complexo **iii** em CDCl_3 .



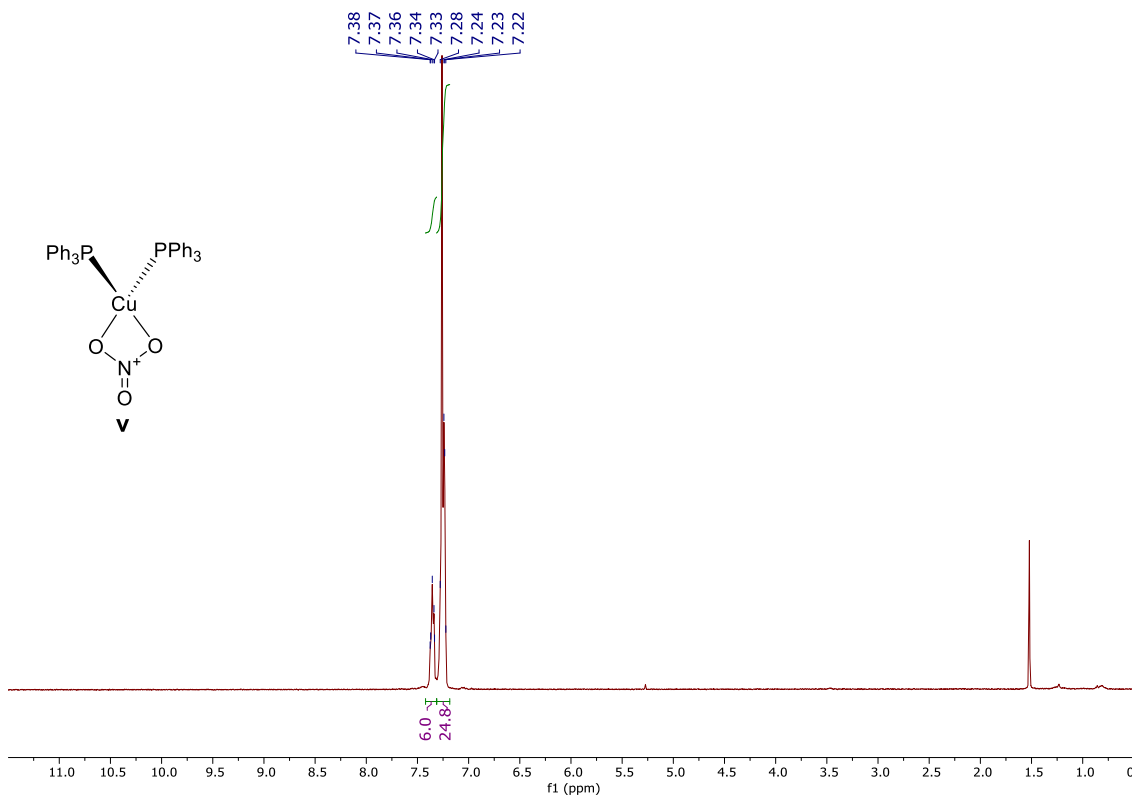
Anexo 19 - Espetro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **iii** em CDCl_3 .



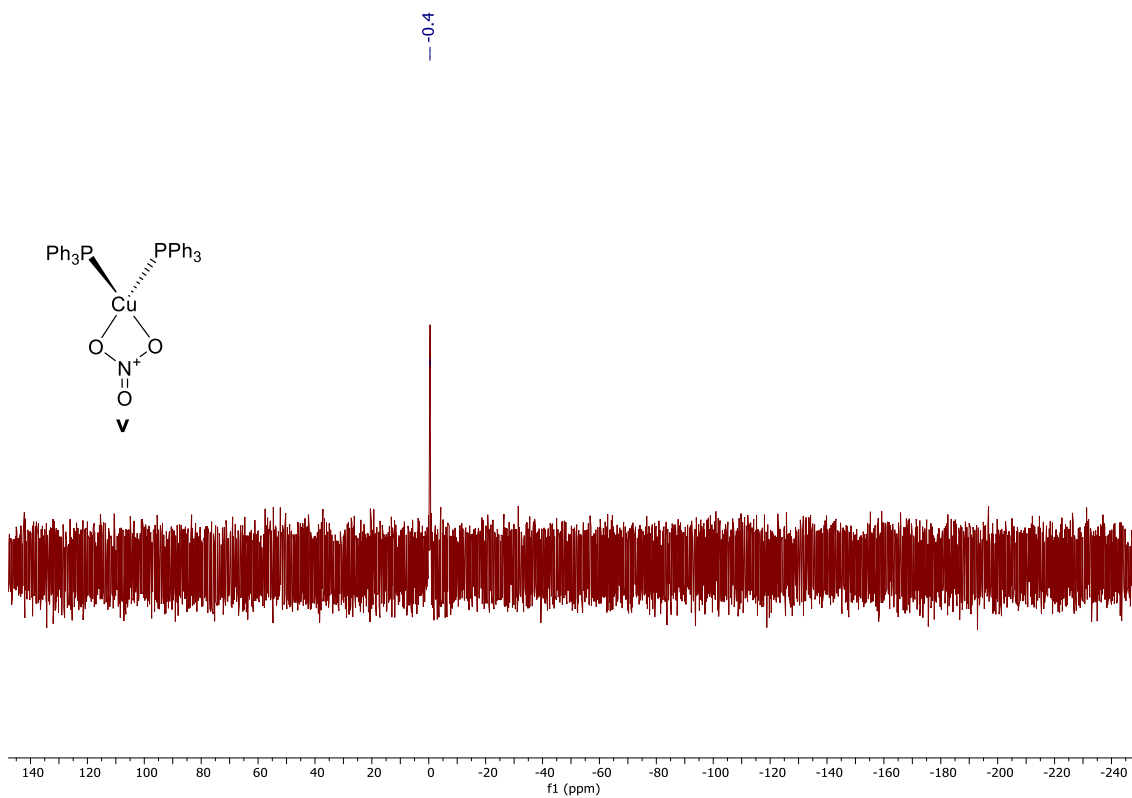
Anexo 20 - Espetro de ¹H RMN do complexo **iv** em CDCl₃.



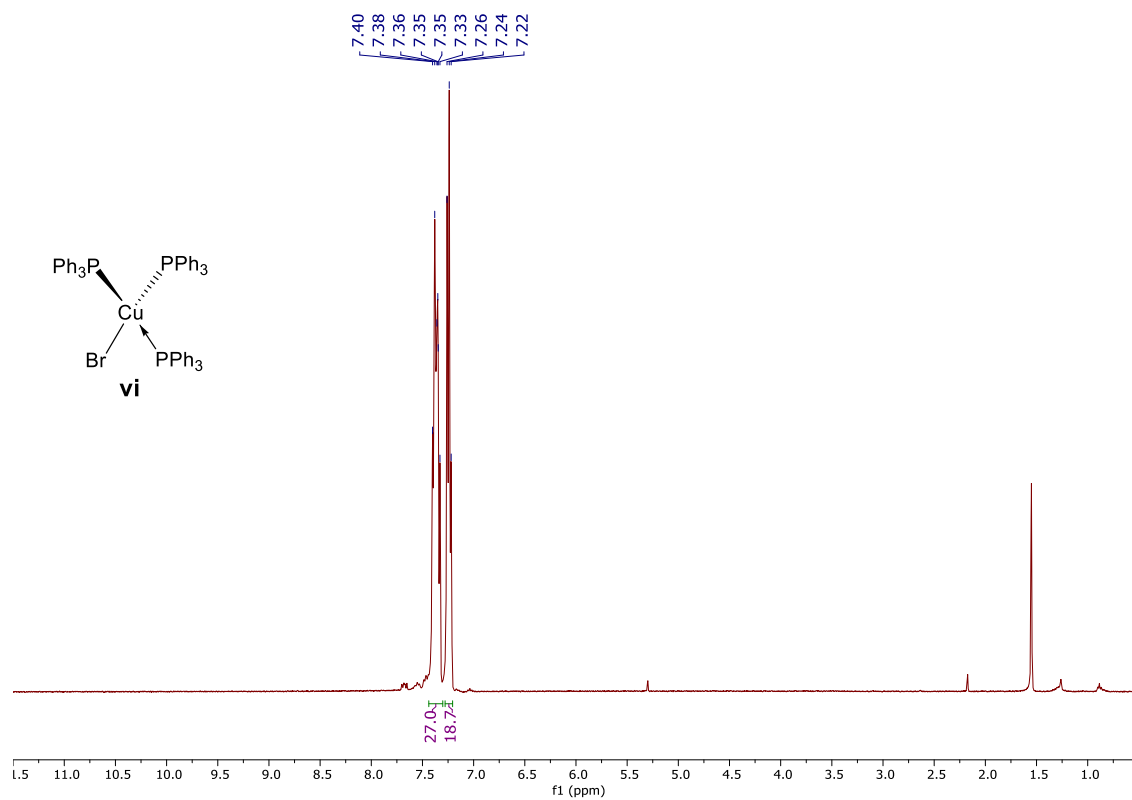
Anexo 21 - Espetro de ³¹P{¹H} RMN do complexo **iv** em CDCl₃.



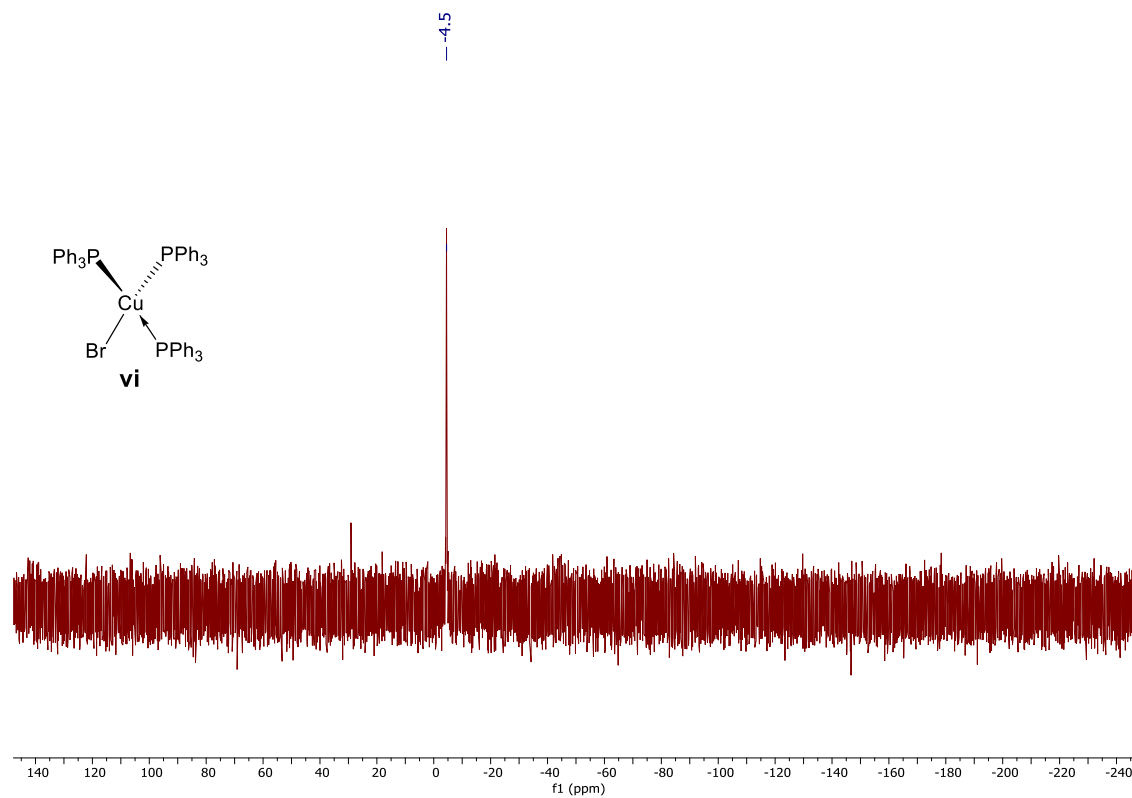
Anexo 22 - Espetro de ^1H RMN do complexo **v** em CDCl_3 .



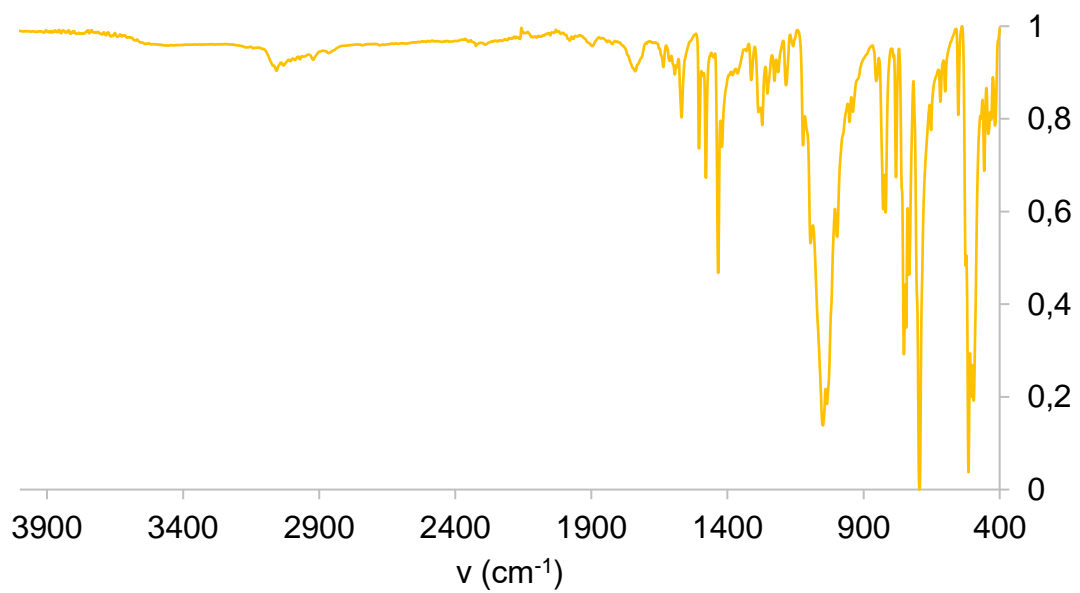
Anexo 23 - Espetro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **v** em CDCl_3 .



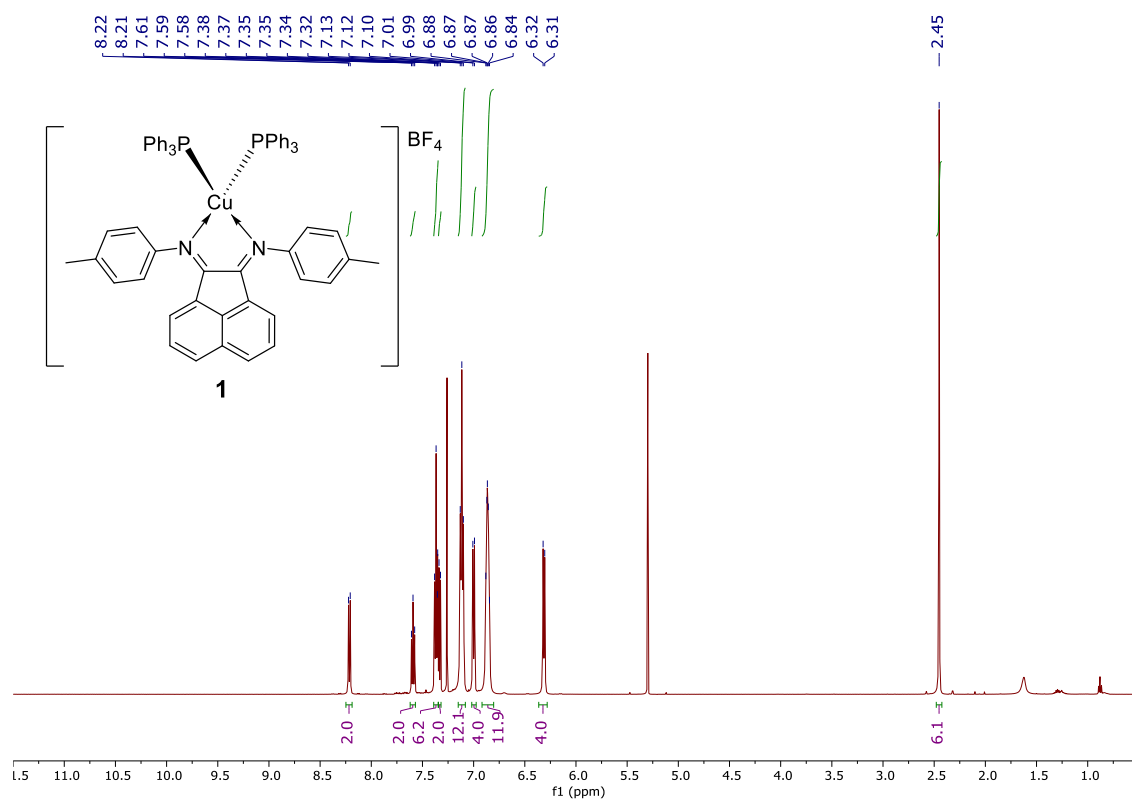
Anexo 24 - Espetro de ^1H RMN do complexo **vi** em CDCl_3 .



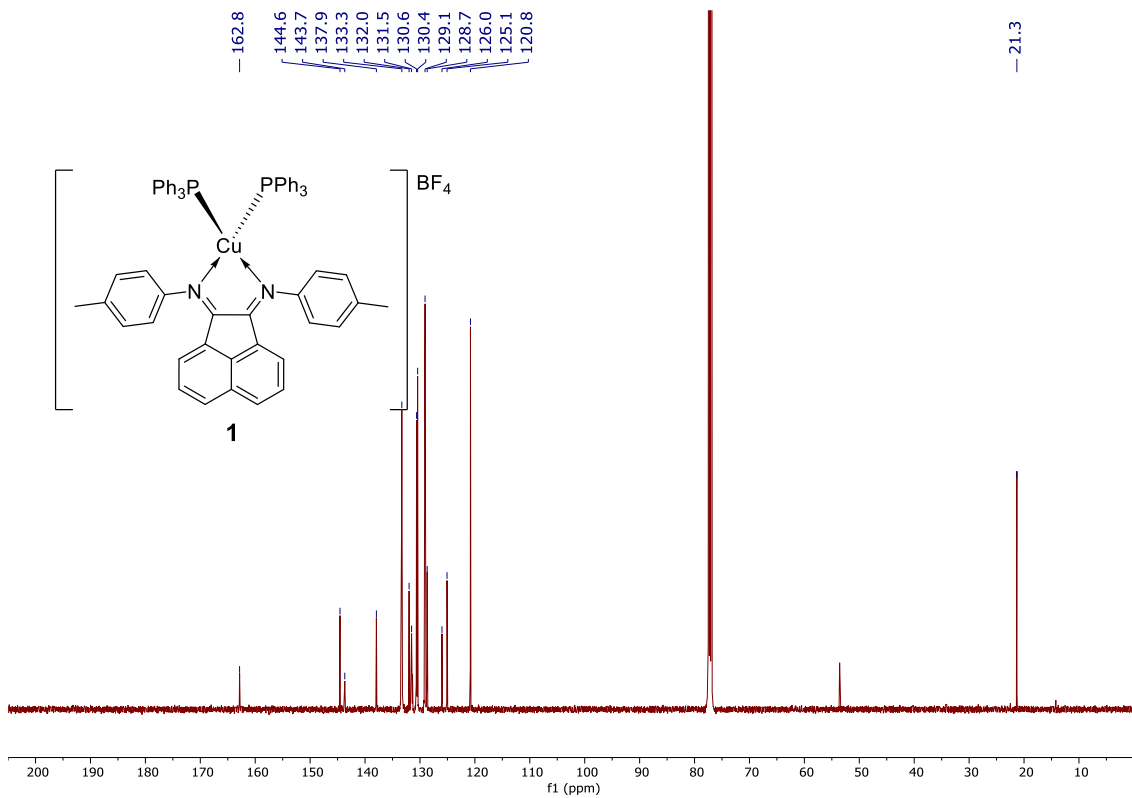
Anexo 25 - Espetro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **vi** em CDCl_3 .



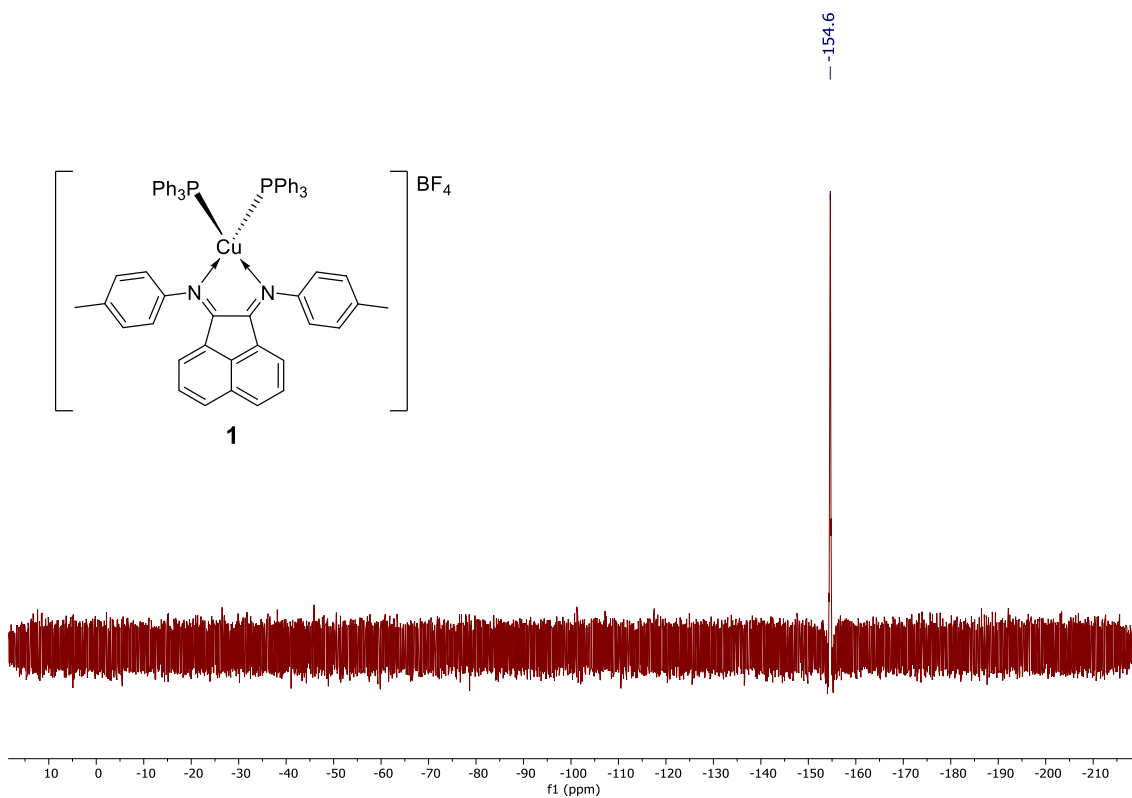
Anexo 26 - Espectro de IV do complexo 1.



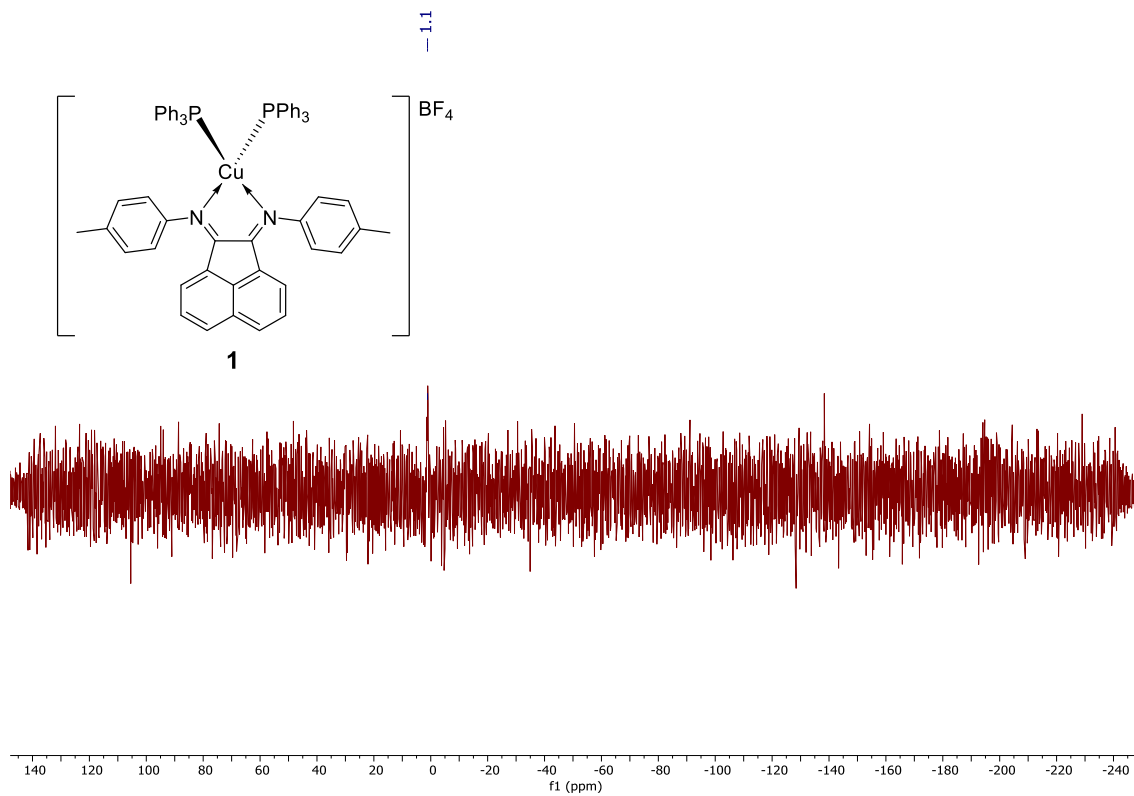
Anexo 27 - Espectro de ¹H RMN do complexo 1 em CDCl₃.



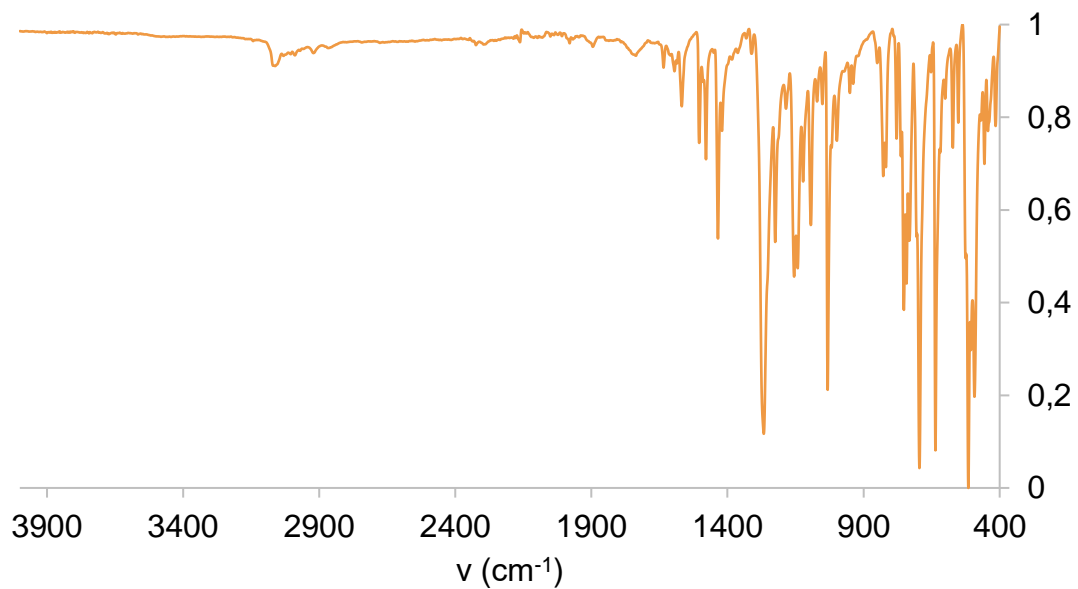
Anexo 28 - Espectro de $^{31}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo 1 em CDCl_3 .



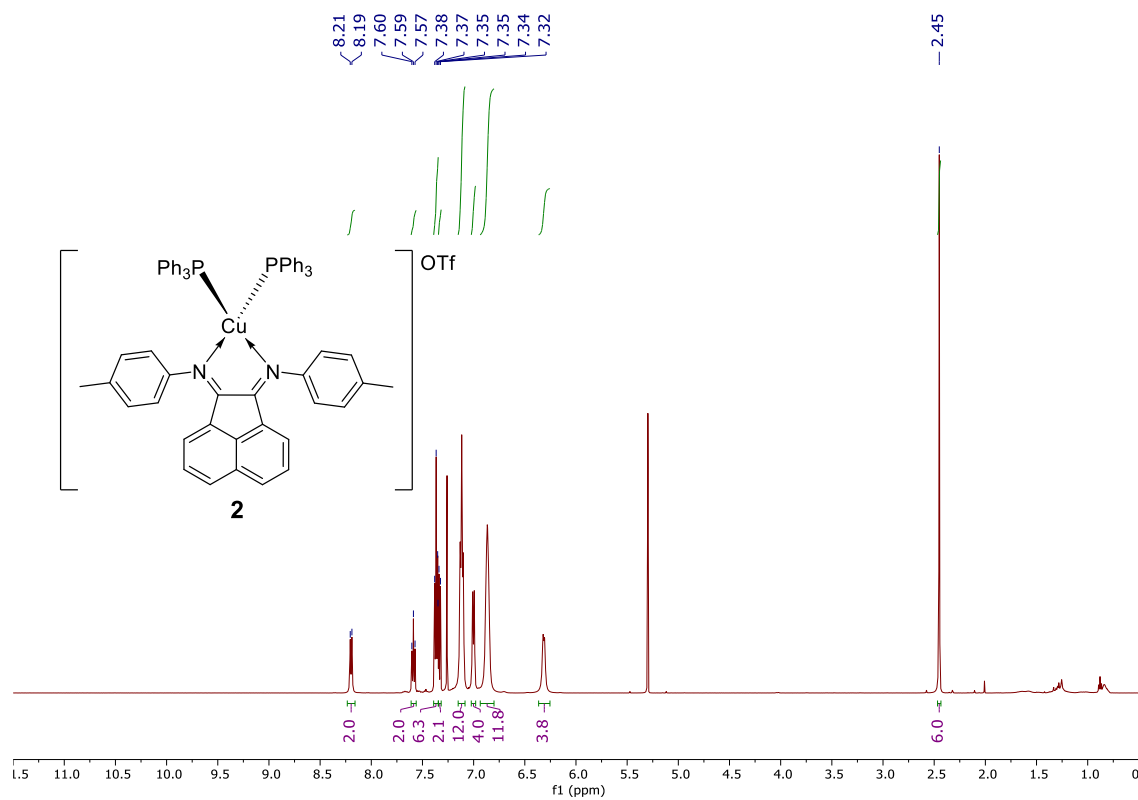
Anexo 29 - Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo 1 em CDCl_3 .



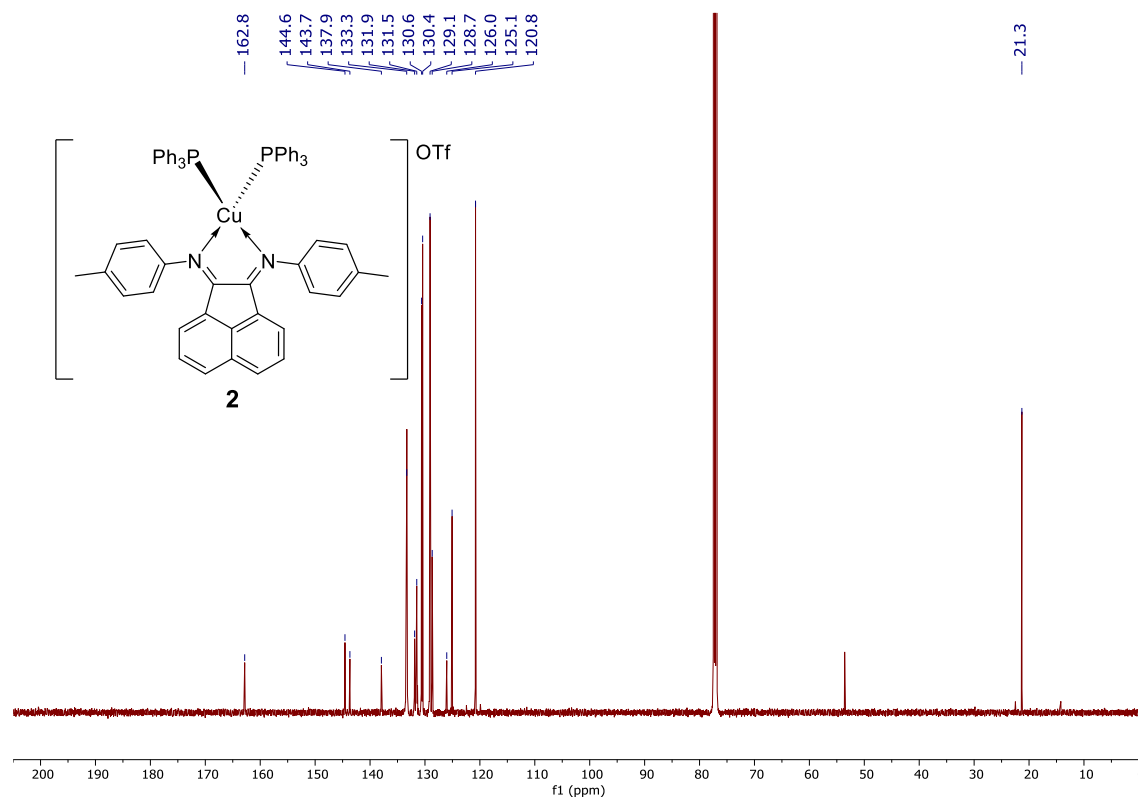
Anexo 30 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo 1 em CDCl_3 .



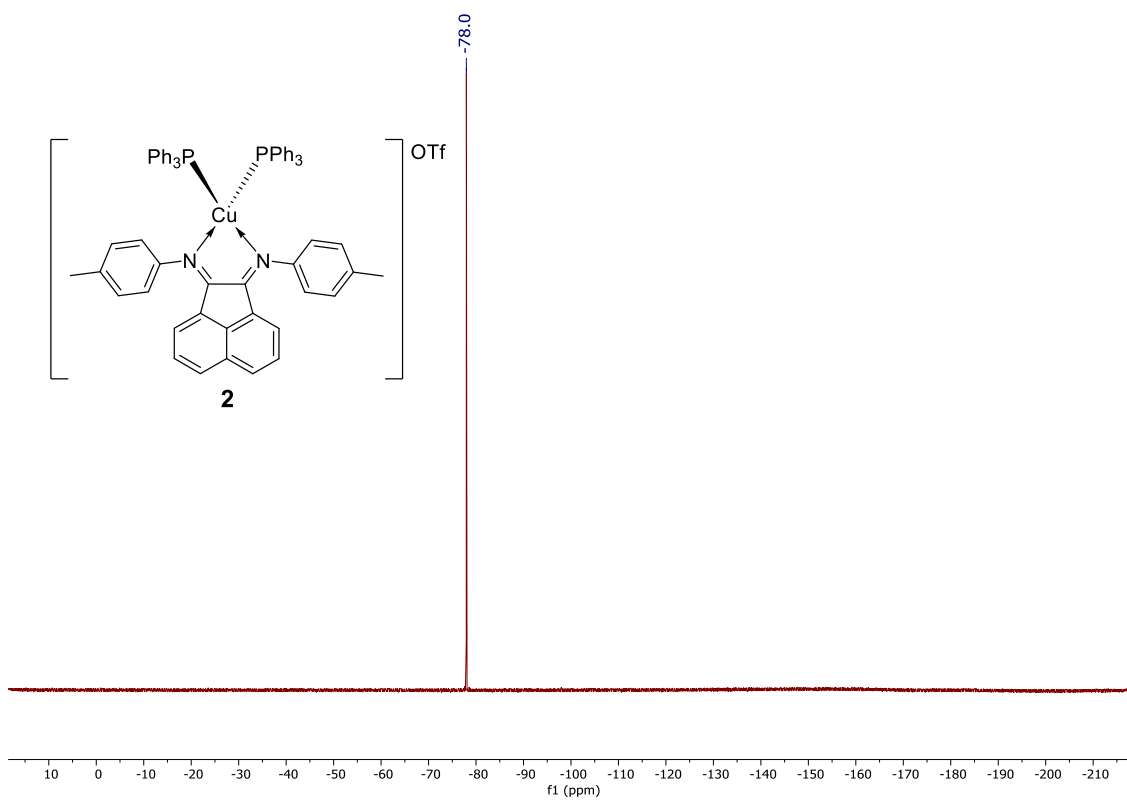
Anexo 31 - Espectro de IV do complexo 2.



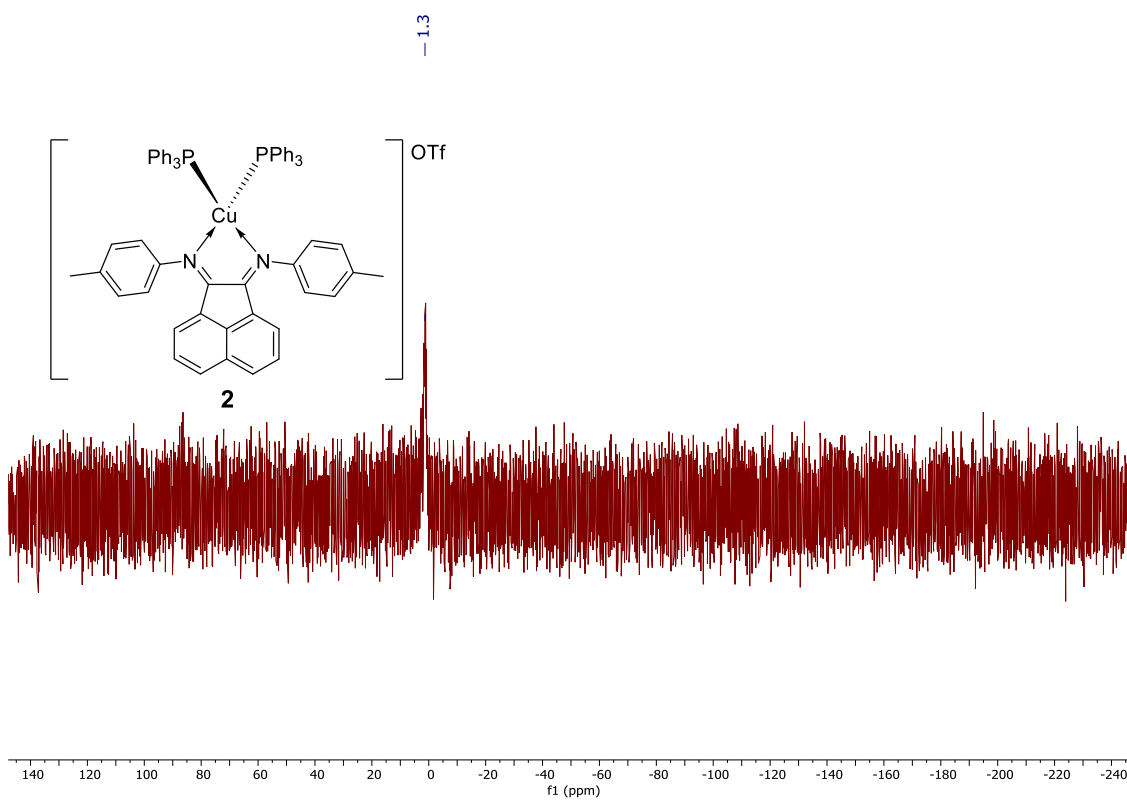
Anexo 32 - Espetro de ¹H RMN do complexo **2** em CDCl₃.



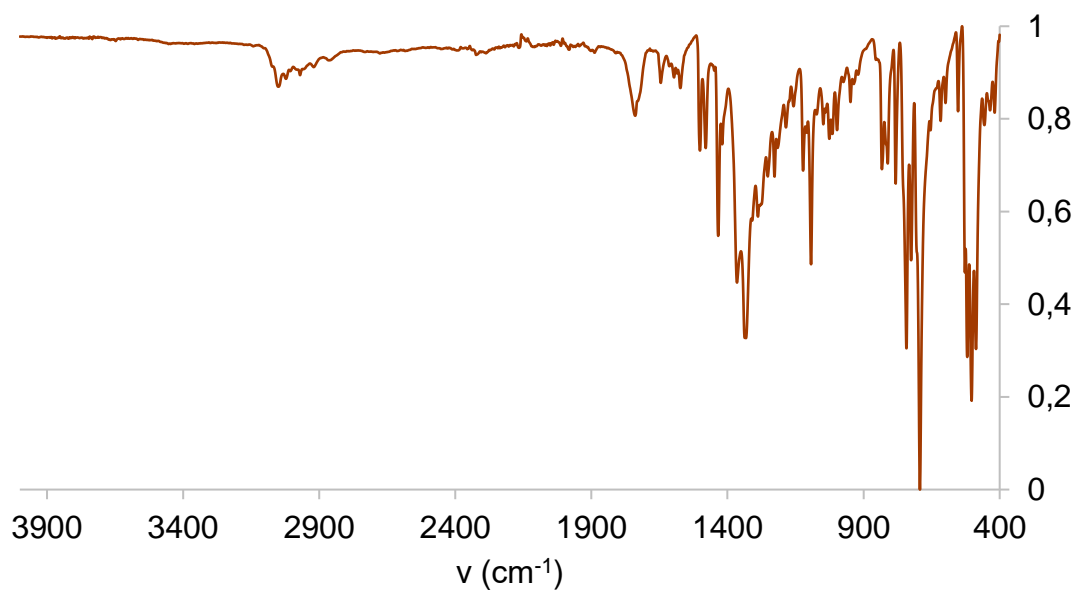
Anexo 33 - Espetro de ¹³C{¹H} RMN do complexo **2** em CDCl₃.



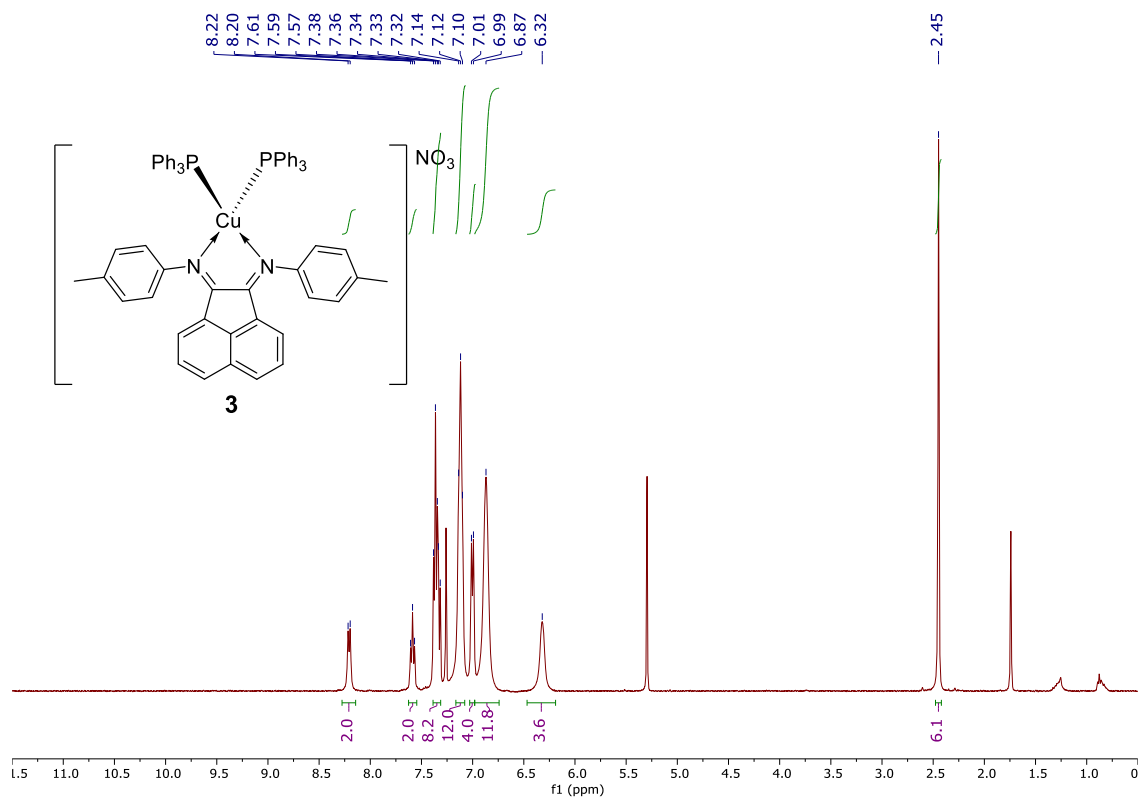
Anexo 34 - Espectro de ¹⁹F{¹H} RMN do complexo **2** em CDCl₃.



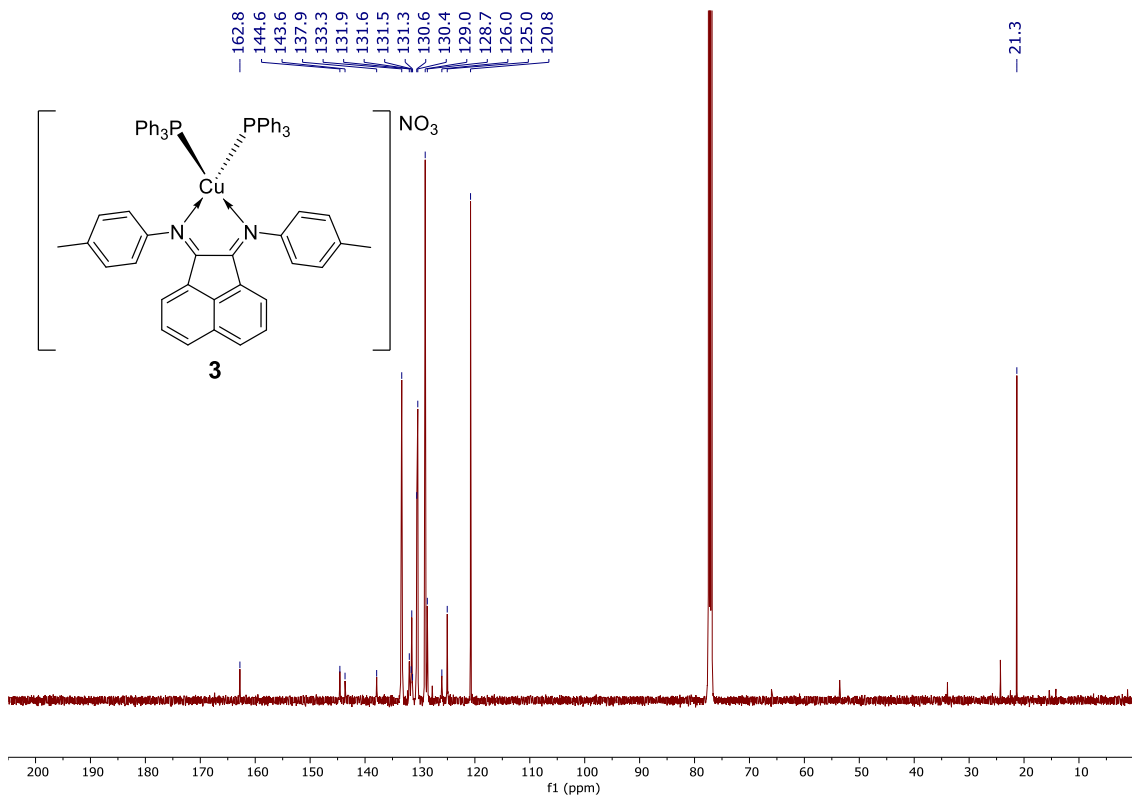
Anexo 35 - Espectro de ³¹P{¹H} RMN do complexo **2** em CDCl₃.



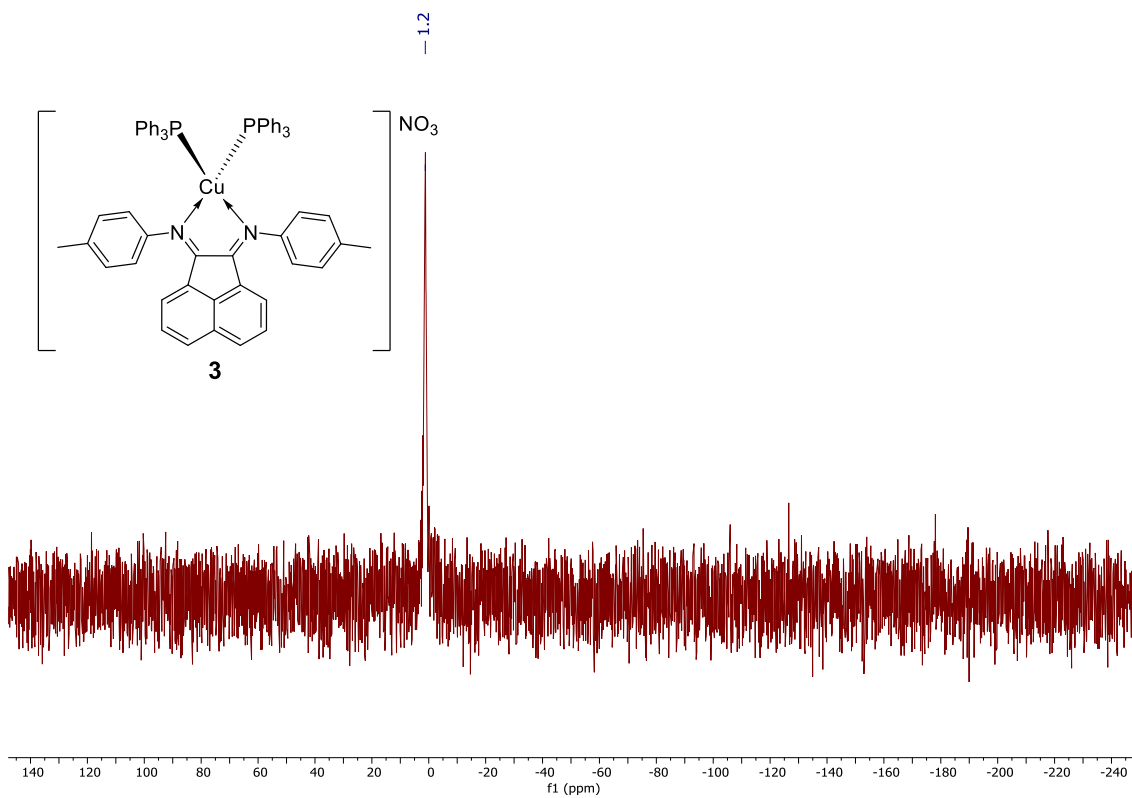
Anexo 36 - Espectro de IV do complexo **3**.



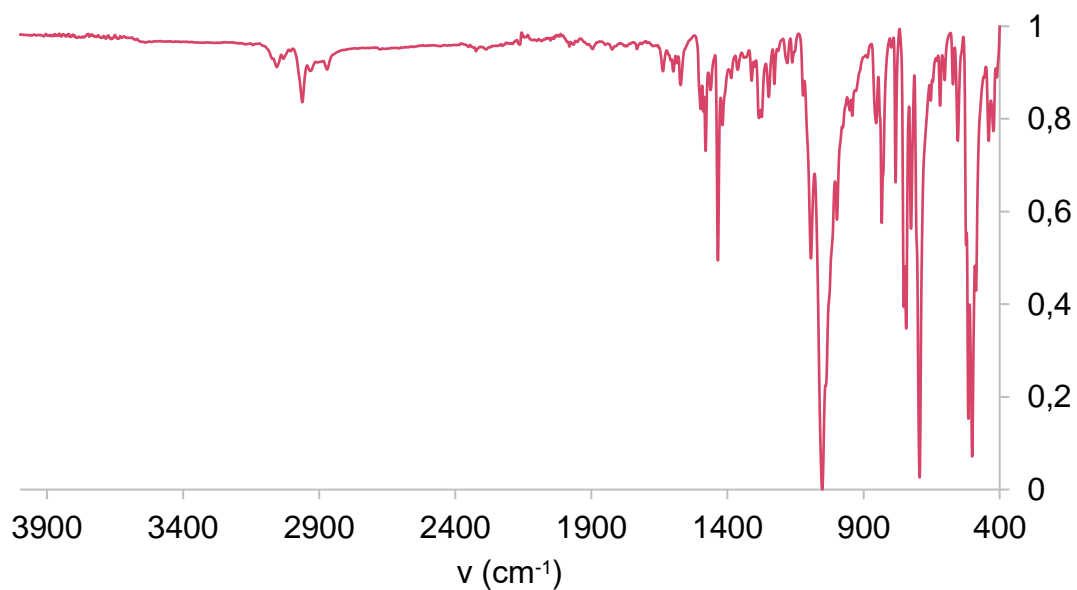
Anexo 37 - Espectro de ^1H RMN do complexo **3** em CDCl_3 .



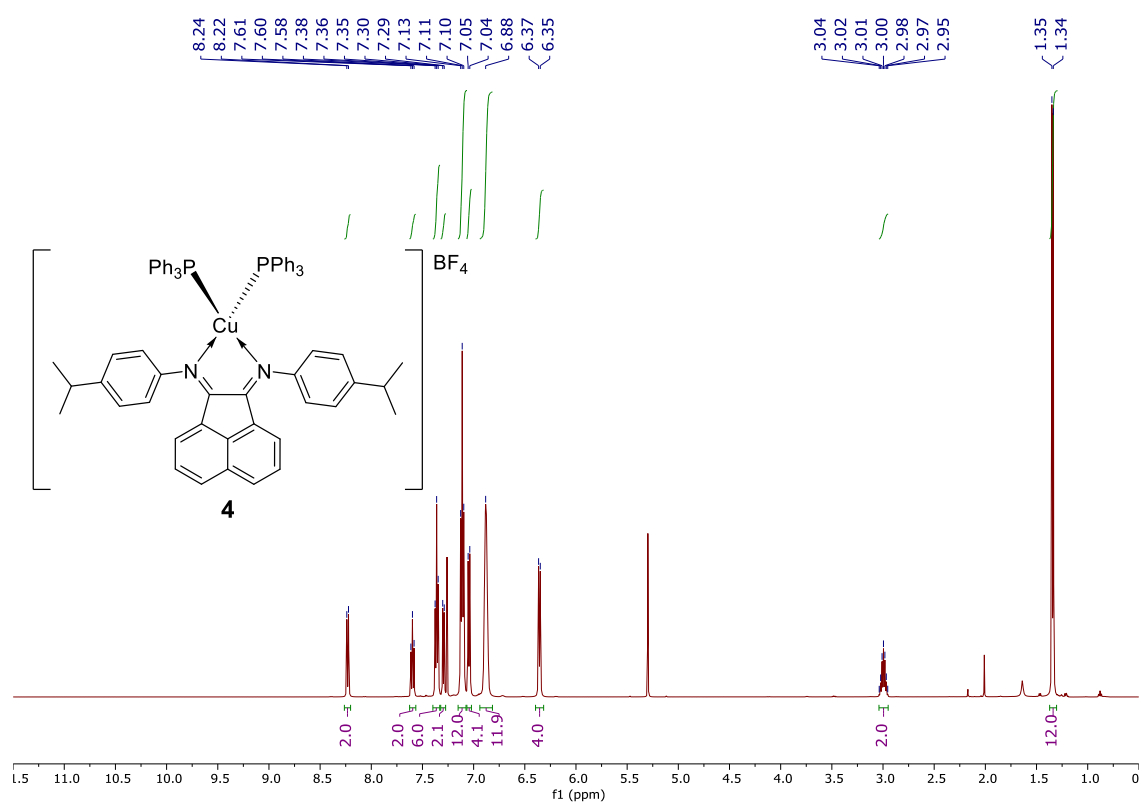
Anexo 38 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **3** em CDCl_3 .



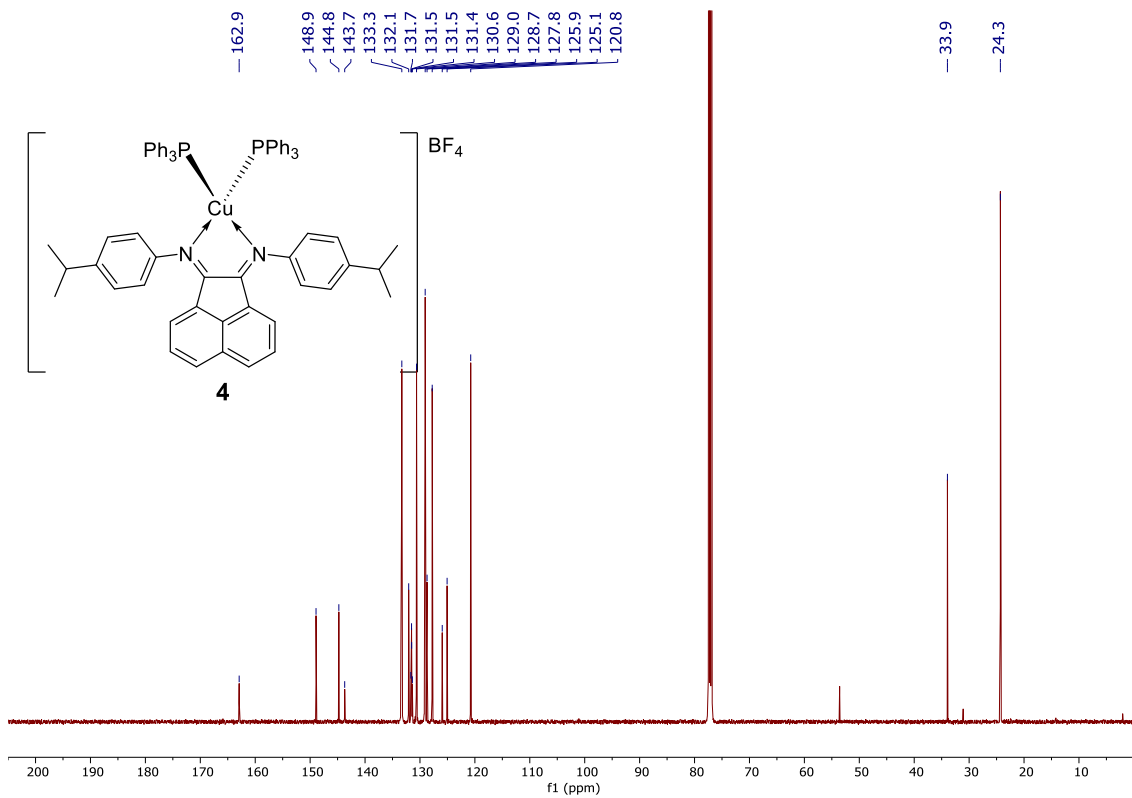
Anexo 39 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **3** em CDCl_3 .



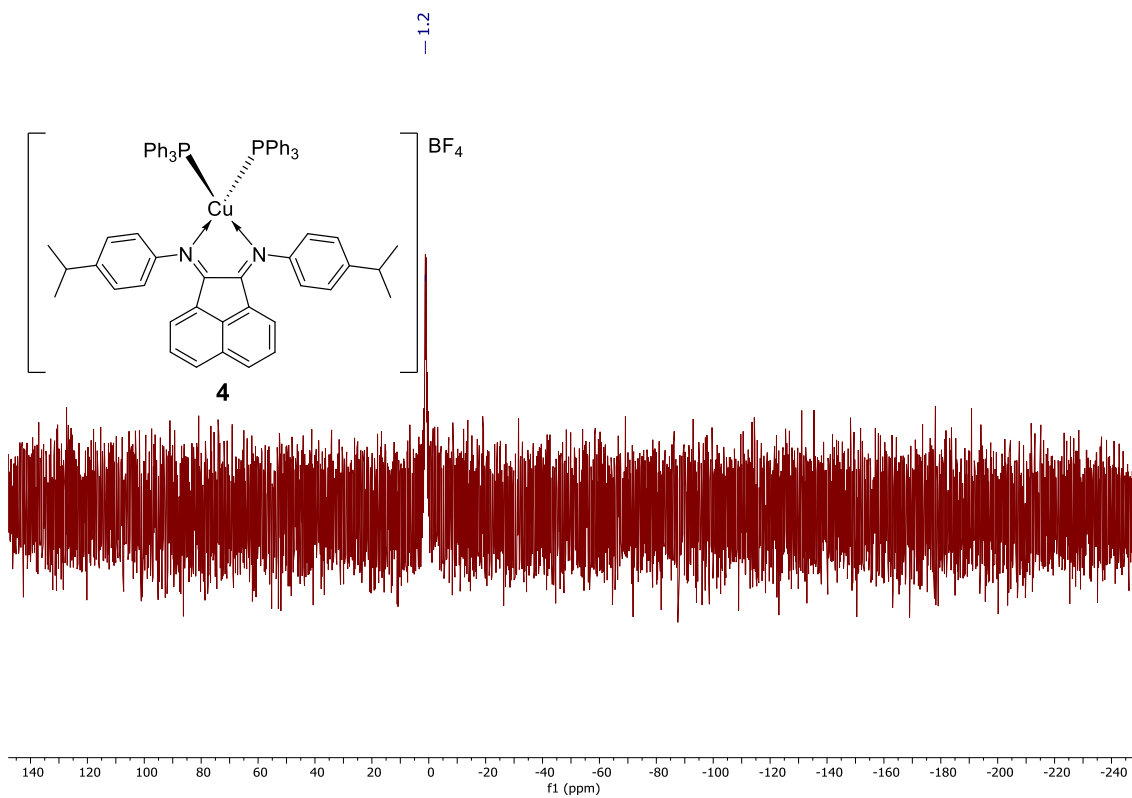
Anexo 40 - Espectro de IV do complexo 4.



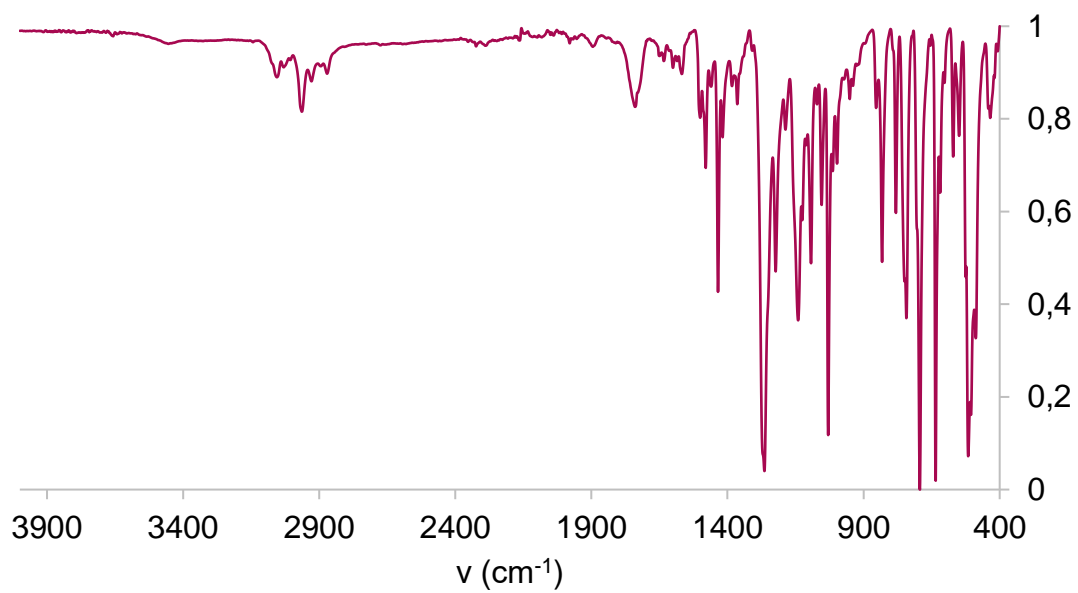
Anexo 41 - Espectro de ^1H RMN do complexo 4 em CDCl_3 .



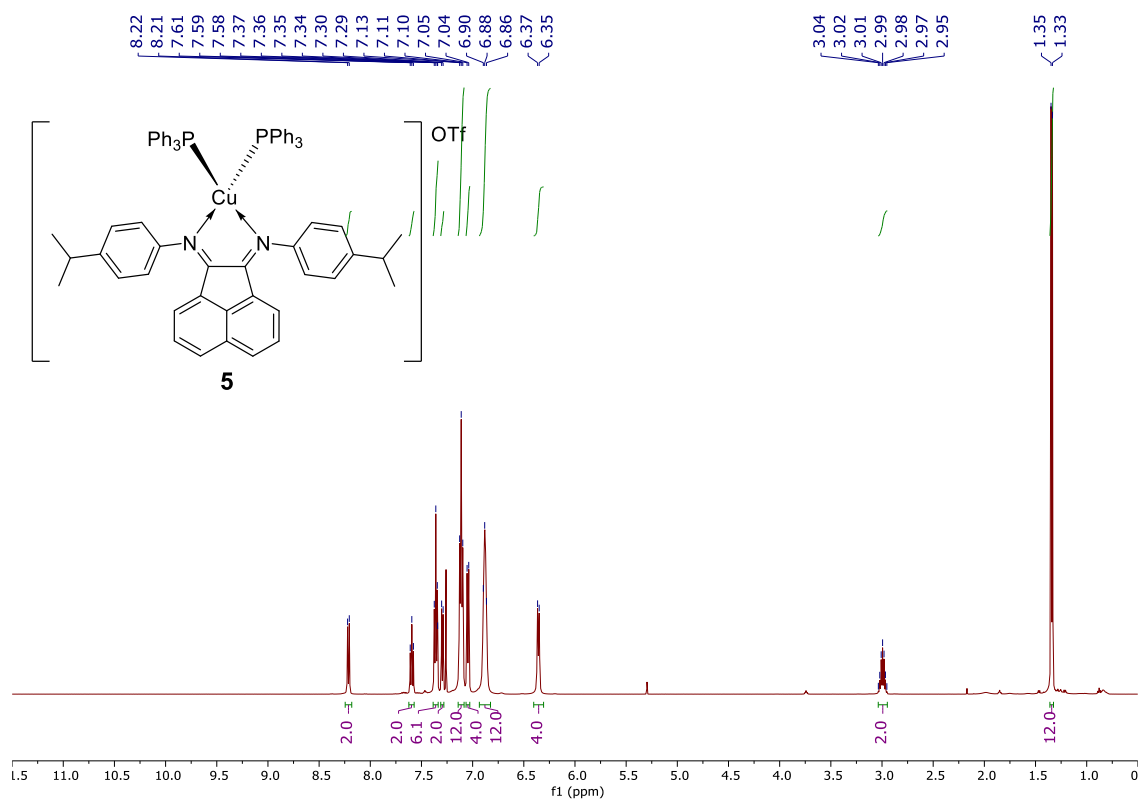
Anexo 42 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo 4 em CDCl_3 .



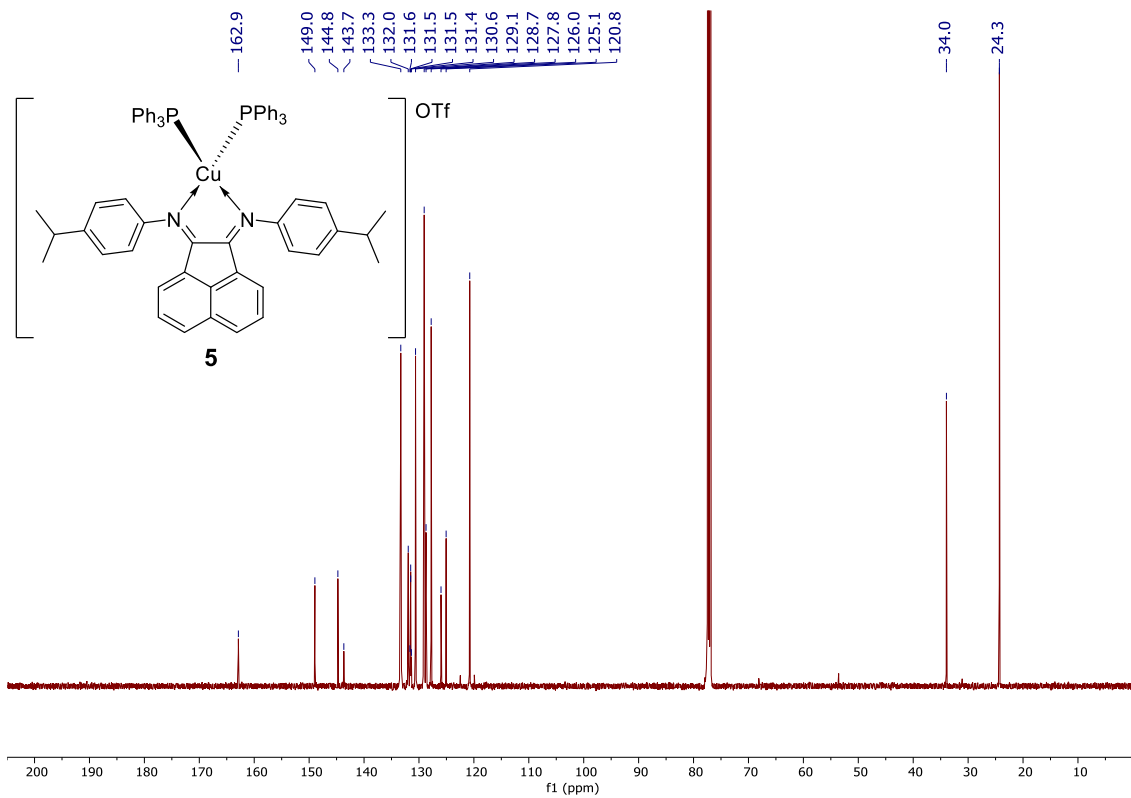
Anexo 43 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo 4 em CDCl_3 .



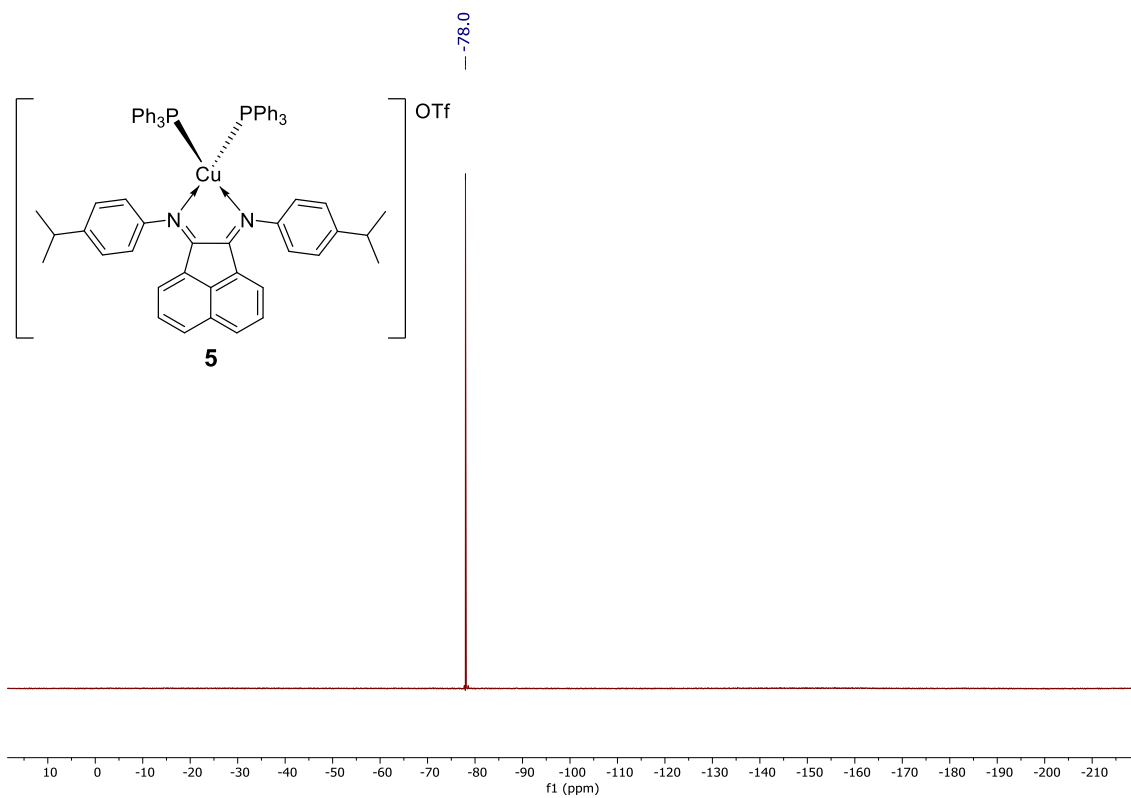
Anexo 44 - Espetro de IV do complexo **5**.



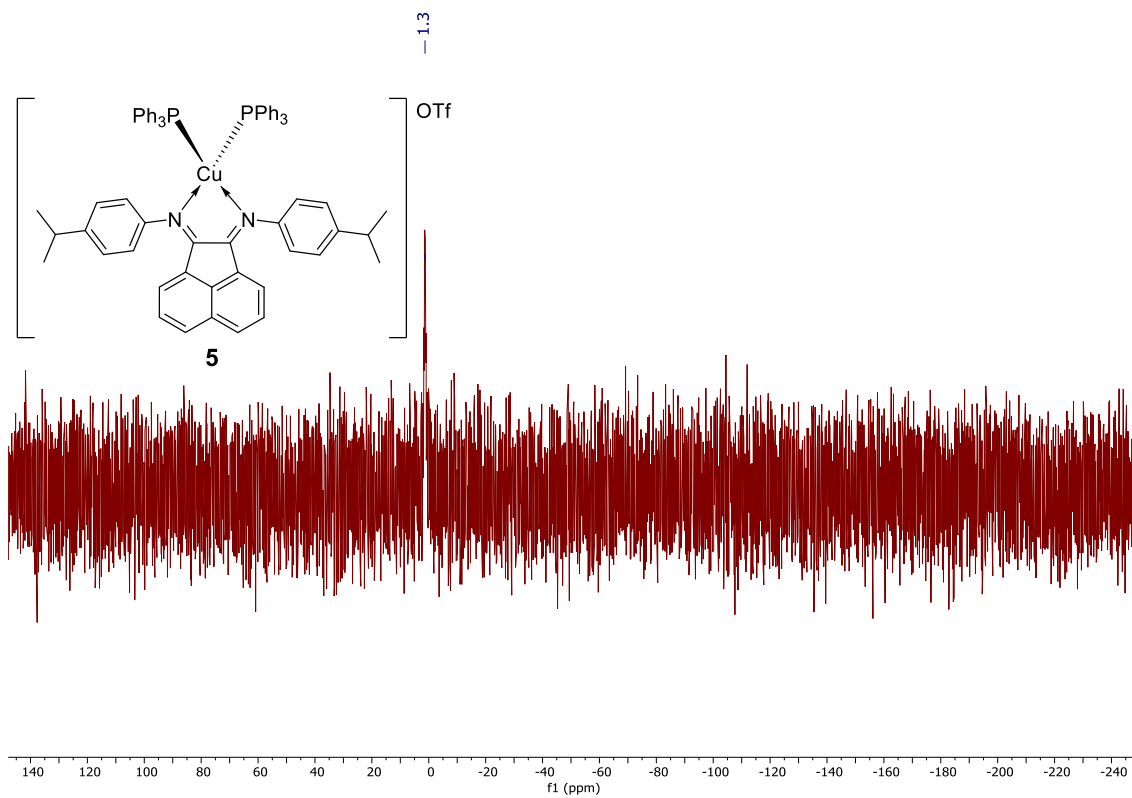
Anexo 45 - Espetro de ¹H RMN do complexo **5** em CDCl₃.



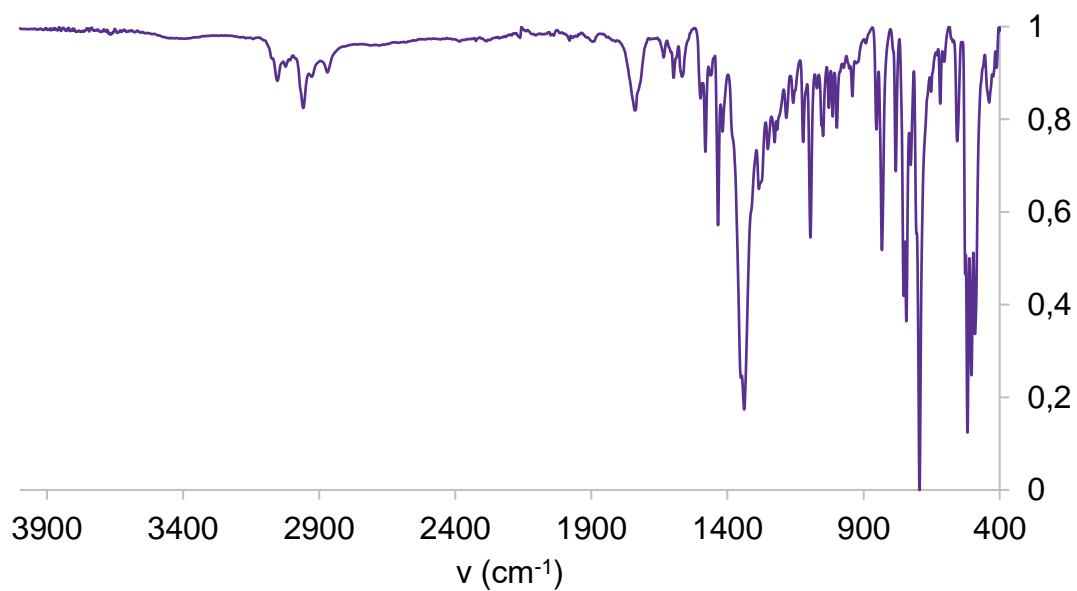
Anexo 46 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **5** em CDCl_3 .



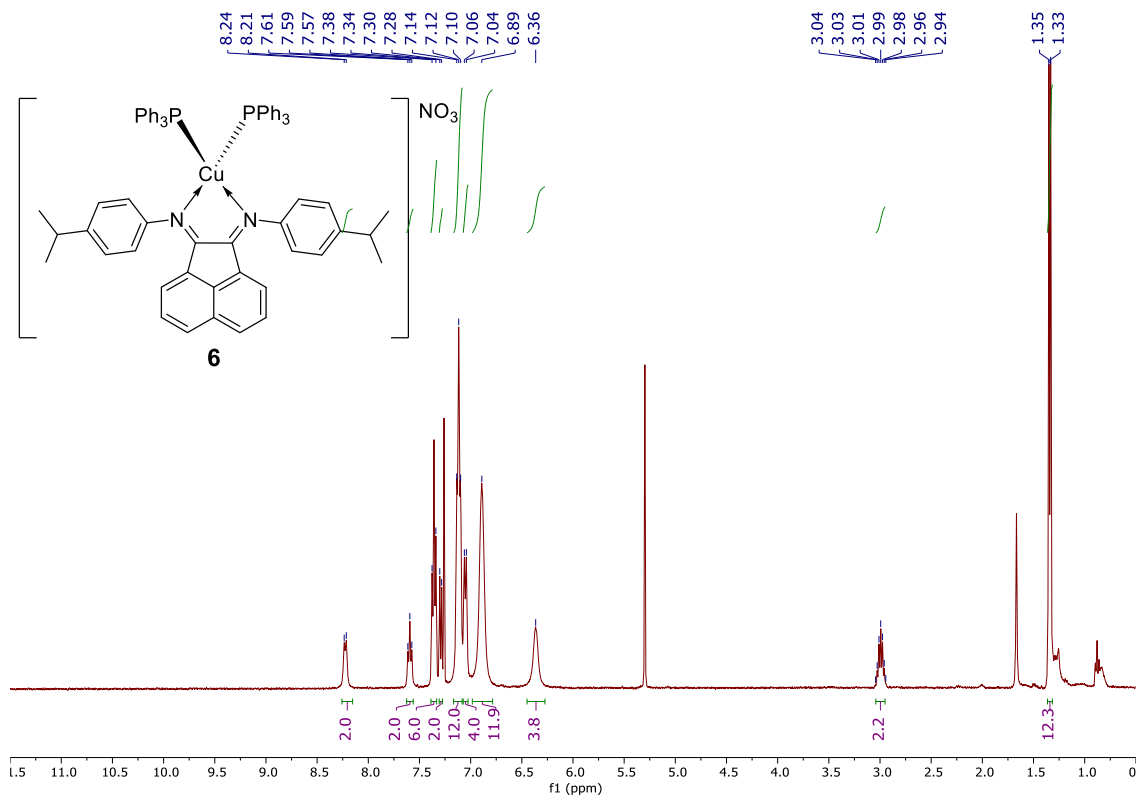
Anexo 47 - Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **5** em CDCl_3 .



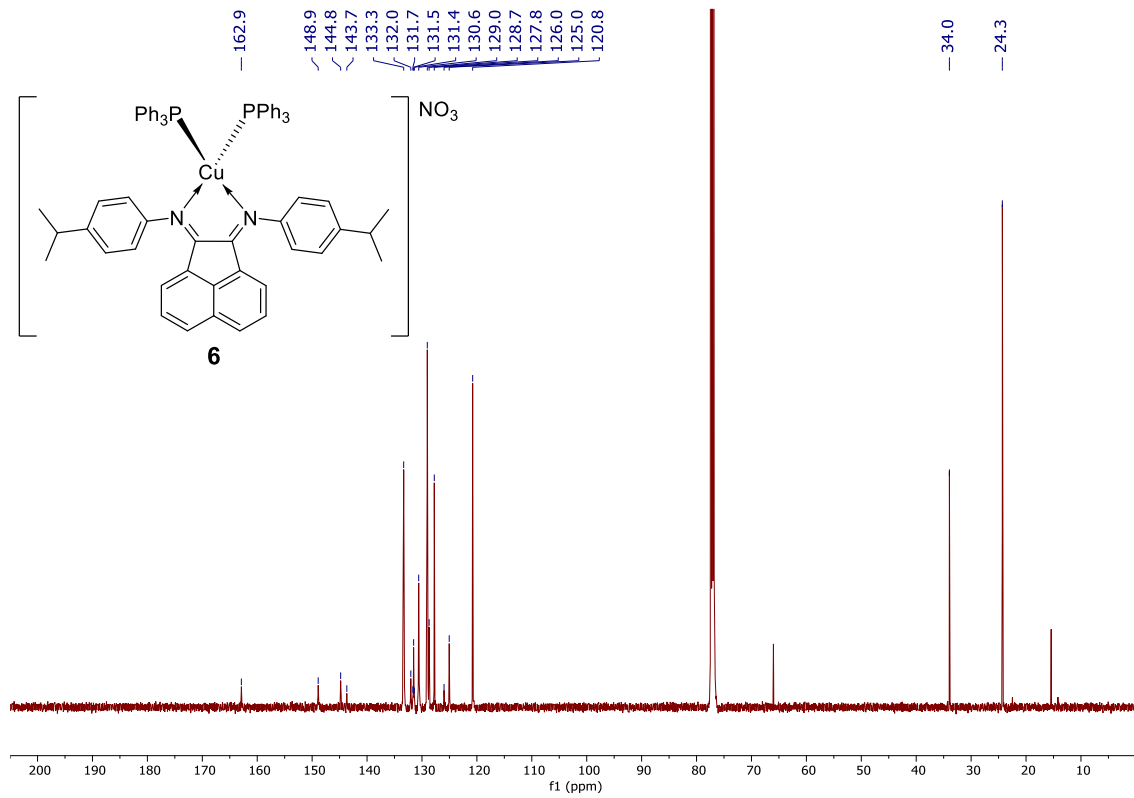
Anexo 48 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **5** em CDCl_3 .



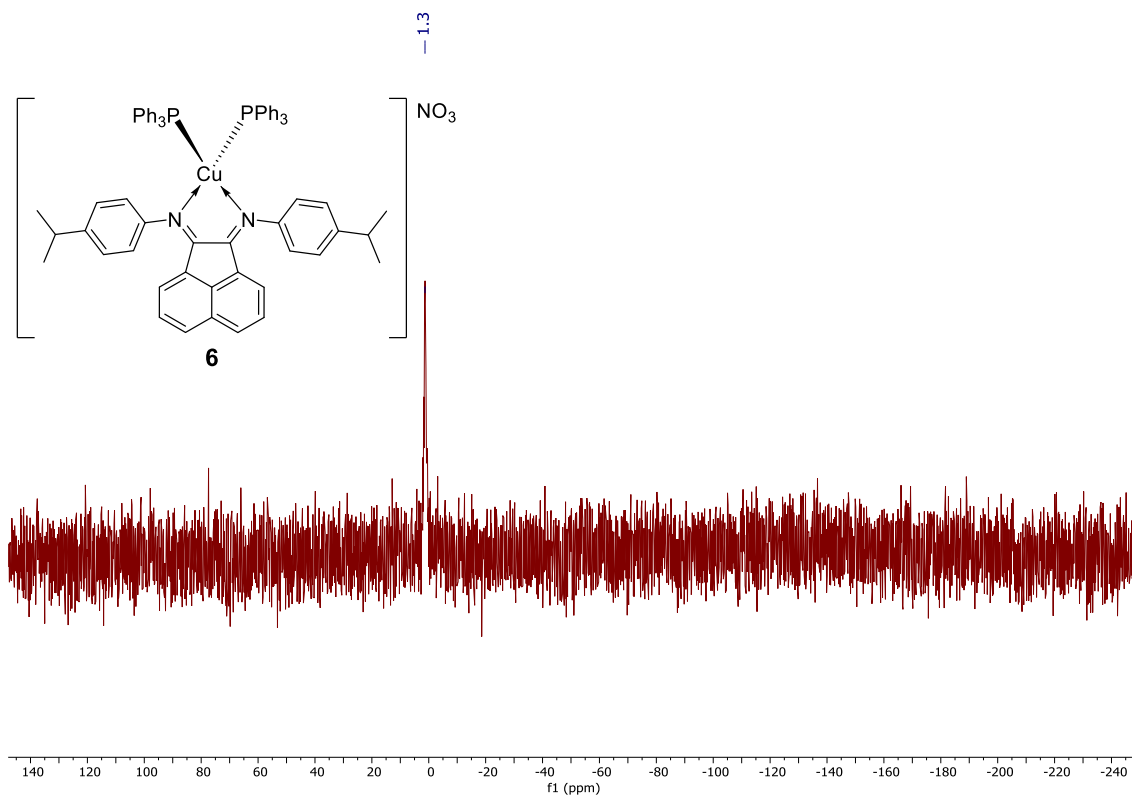
Anexo 49 - Espectro de IV do complexo **6**.



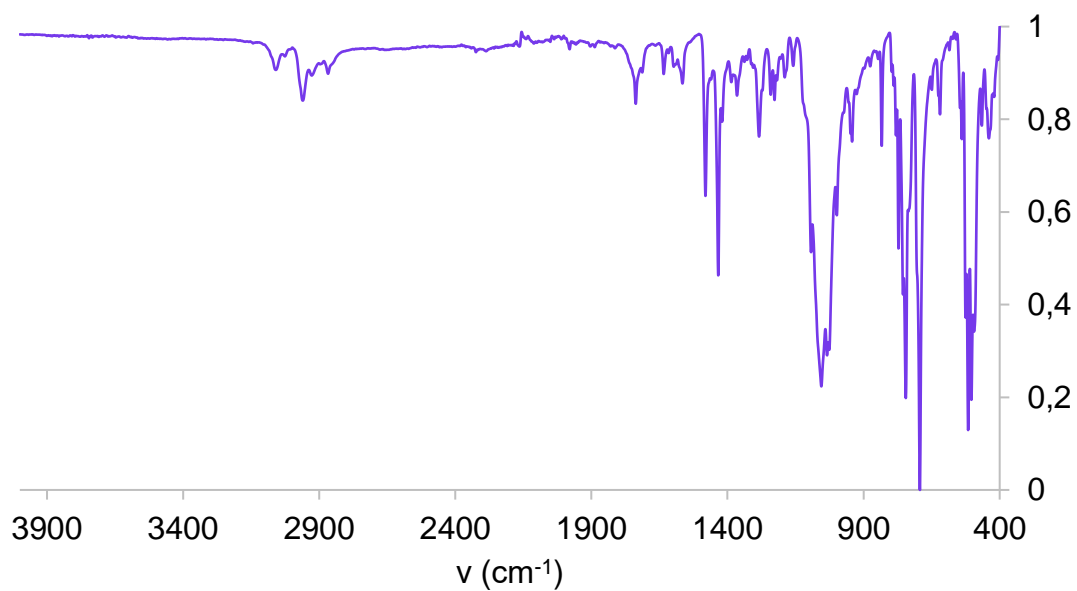
Anexo 50 - Espetro de ¹H RMN do complexo **6** em CDCl₃.



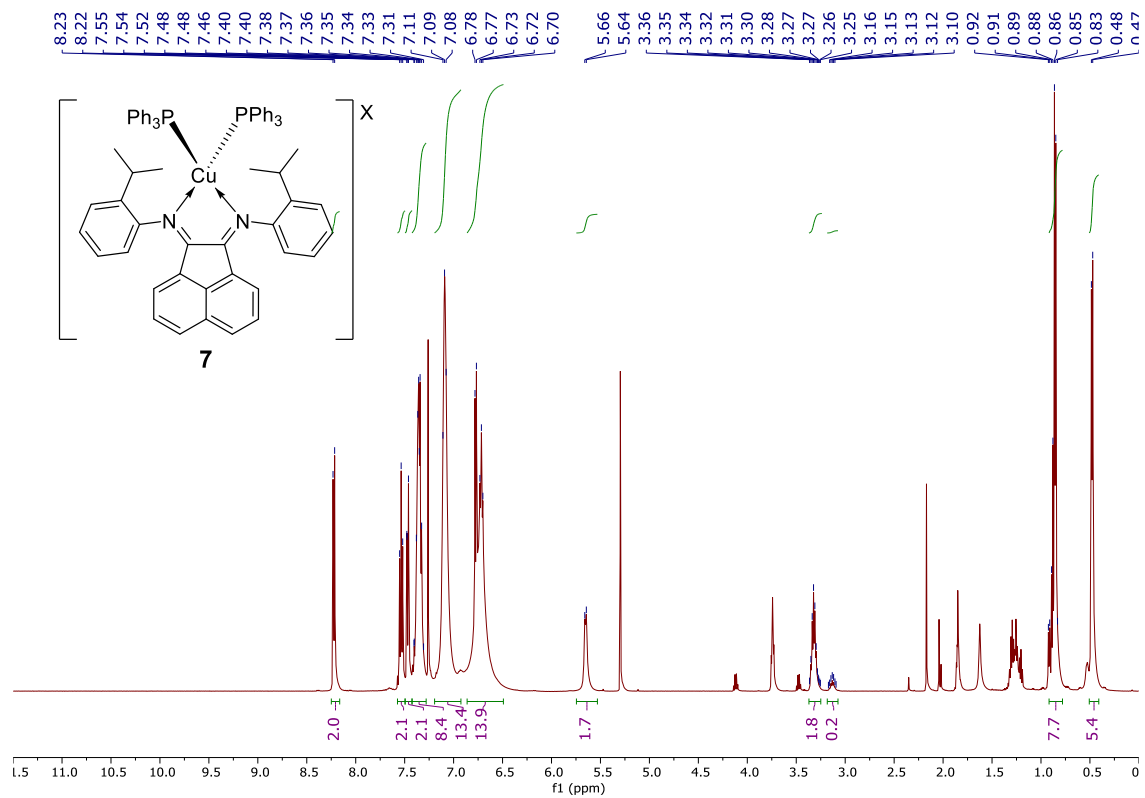
Anexo 51 - Espetro de ¹³C{¹H} RMN do complexo **6** em CDCl₃.



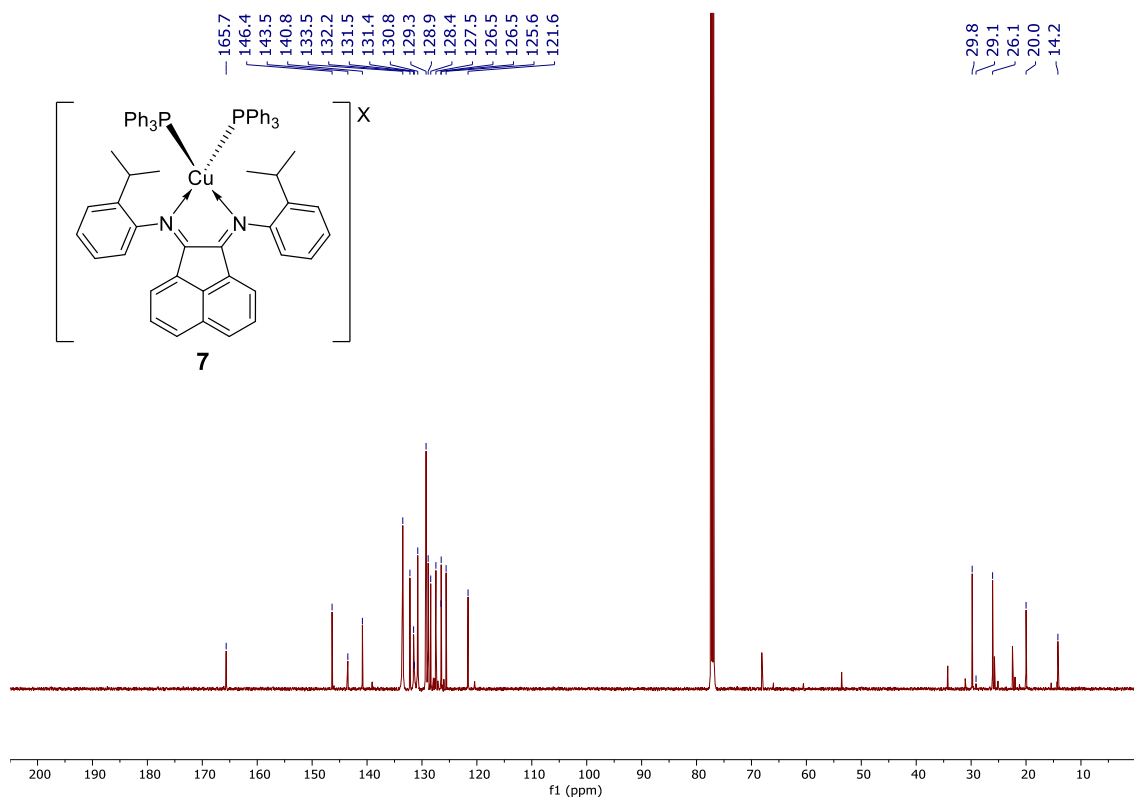
Anexo 52 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **6** em CDCl_3 .



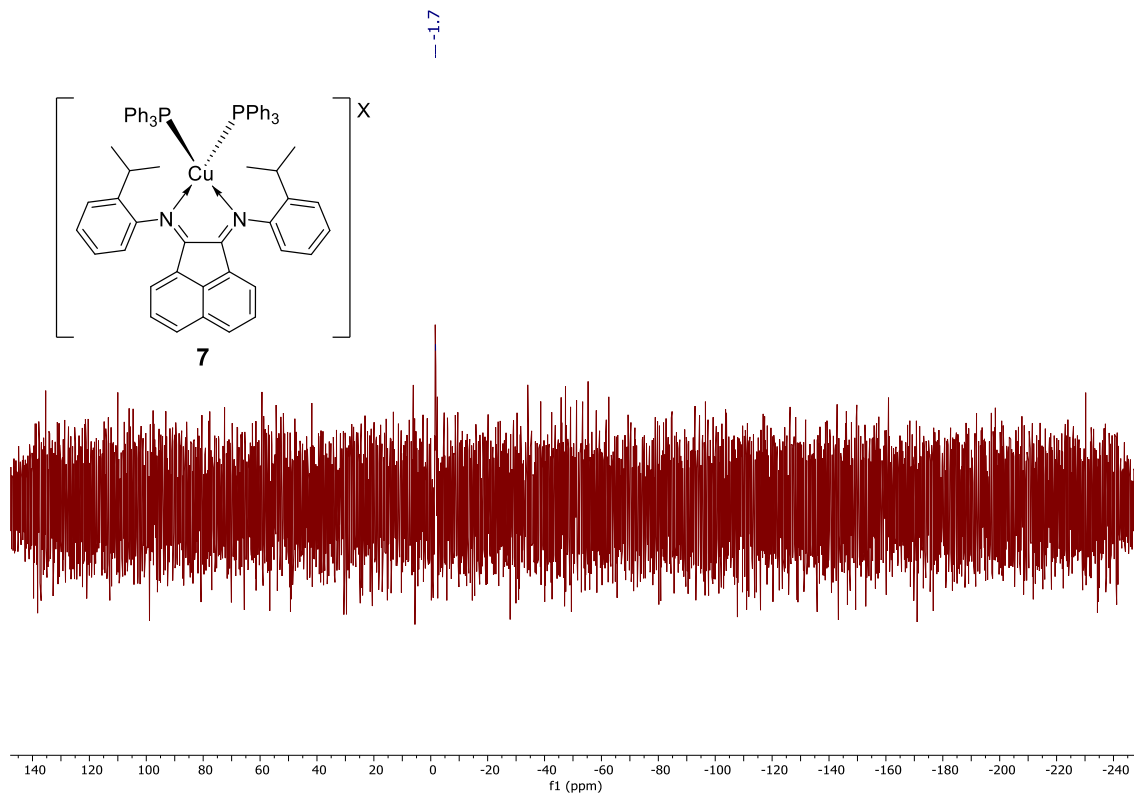
Anexo 53 - Espectro de IV do complexo **7**.



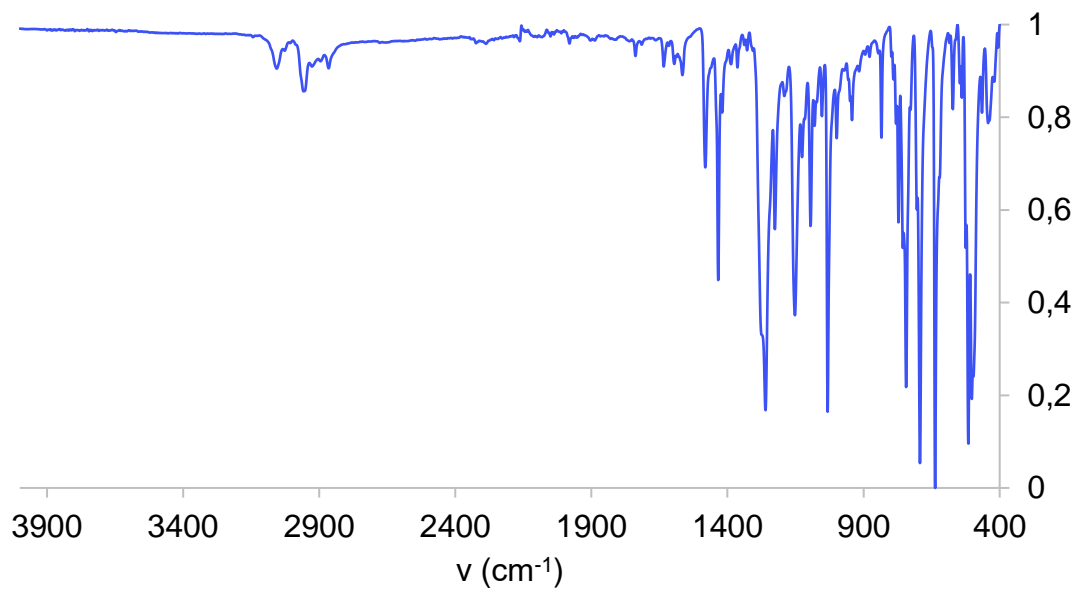
Anexo 54 - Espetro de ¹H RMN do complexo 7 em CDCl₃.



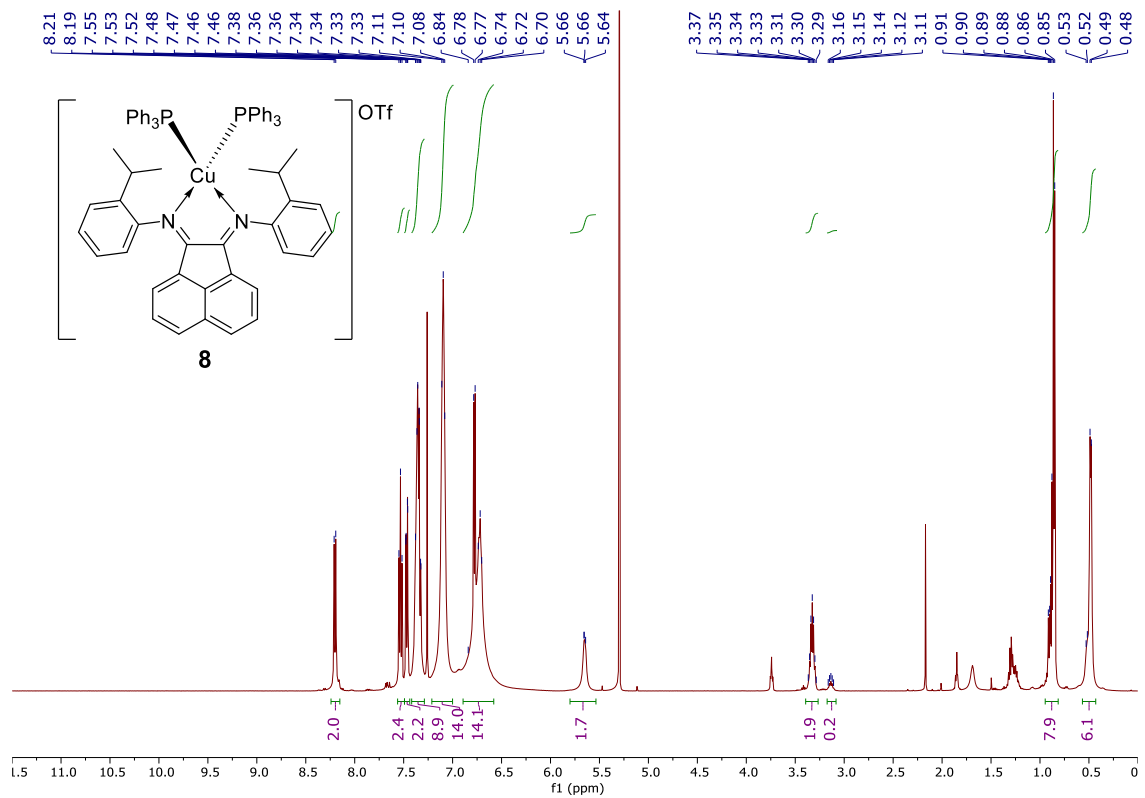
Anexo 55 - Espetro de ¹³C{¹H} RMN do complexo 7 em CDCl₃.



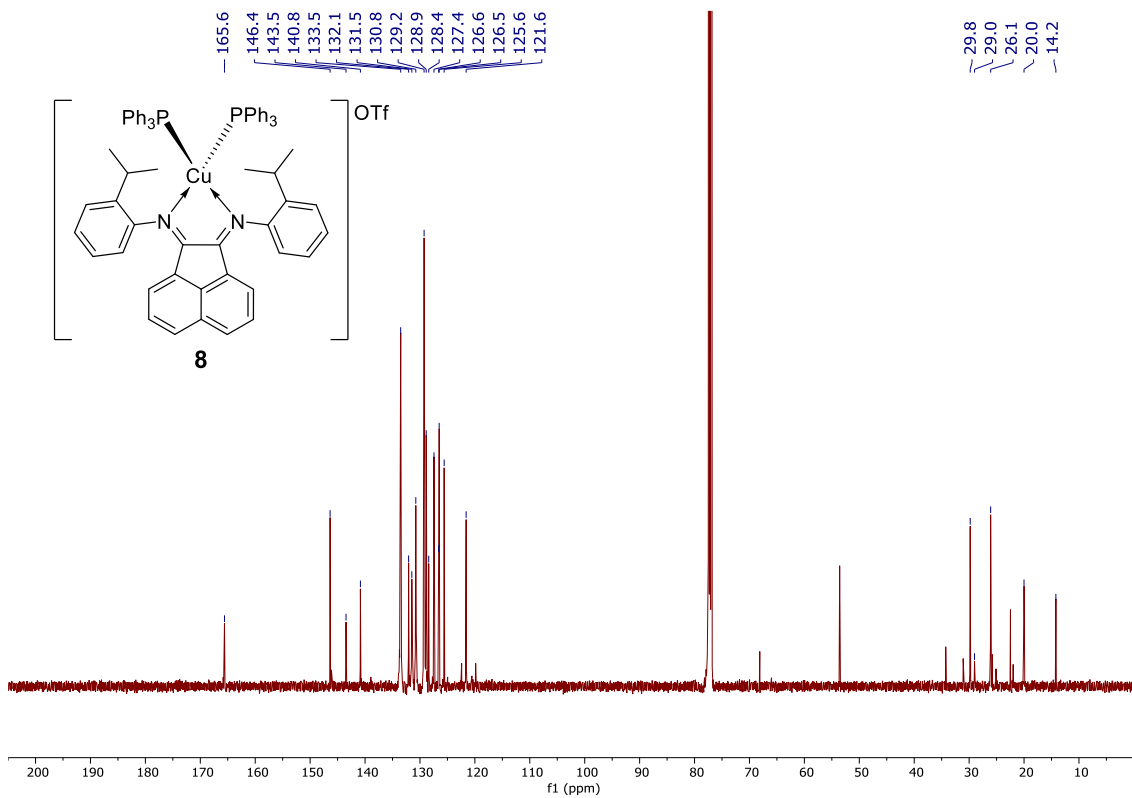
Anexo 56 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **7** em CDCl_3 .



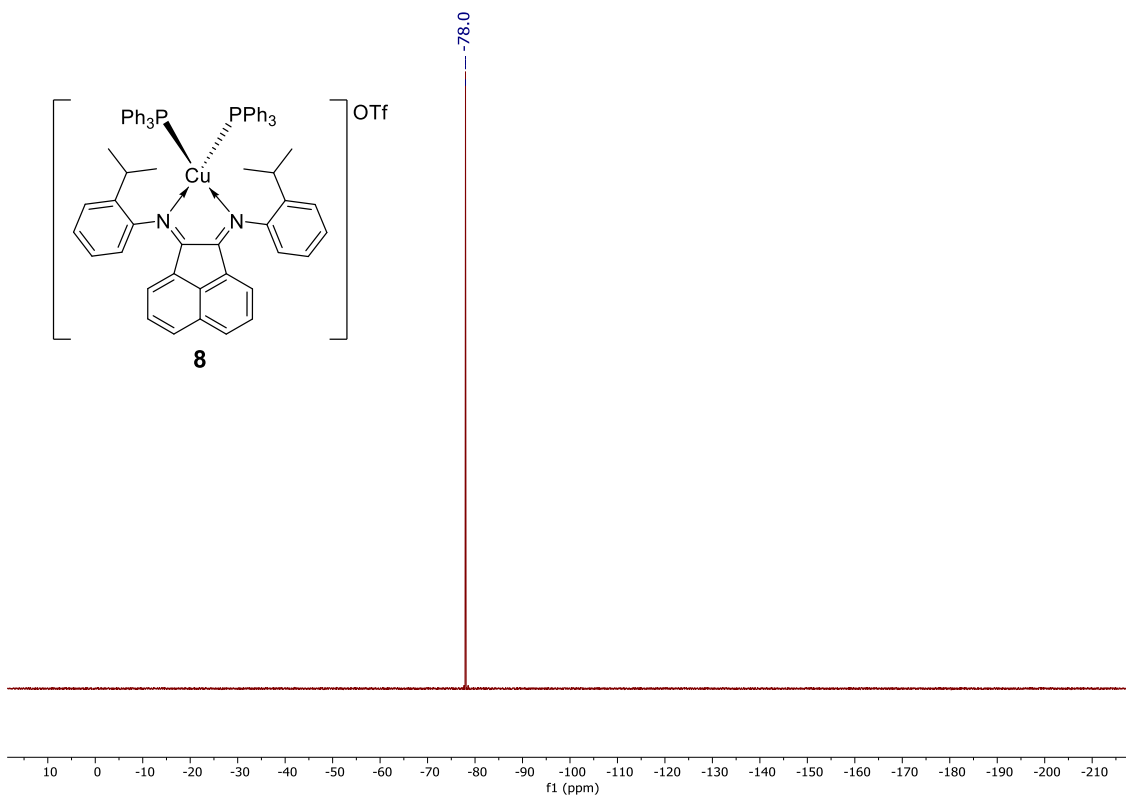
Anexo 57 - Espectro de IV do complexo **8**.



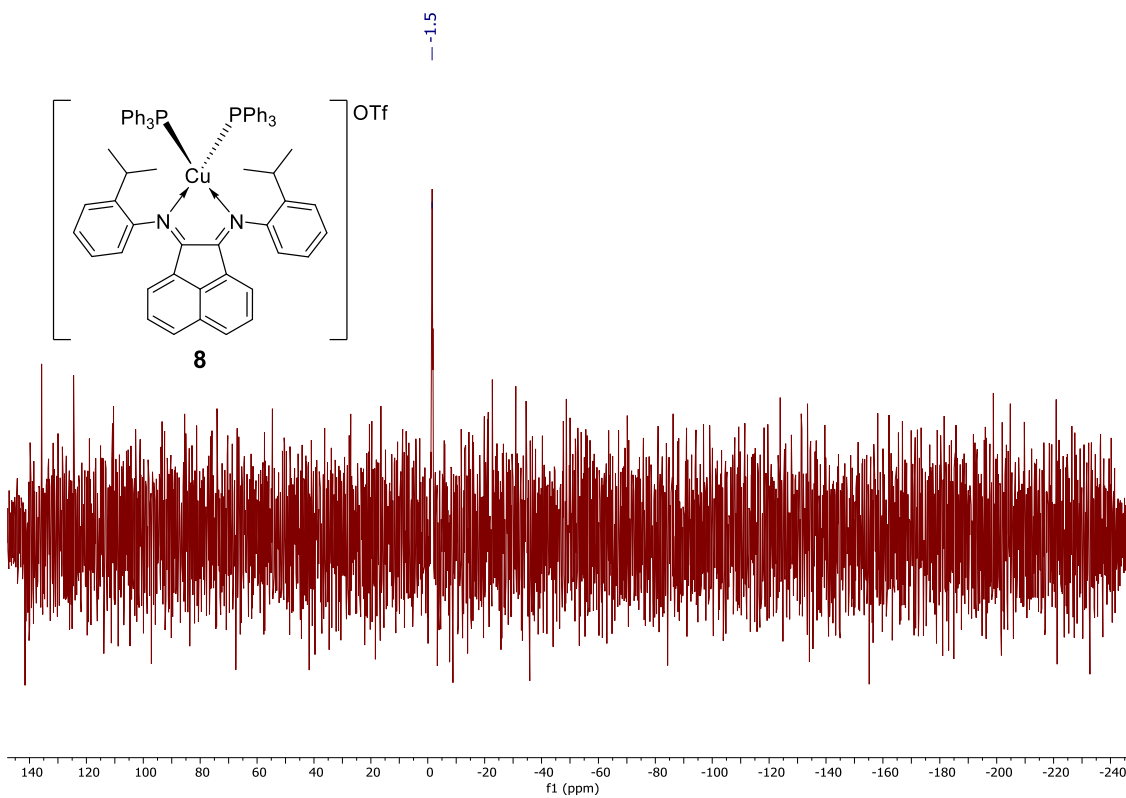
Anexo 58 - Espetro de ¹H RMN do complexo **8** em CDCl₃.



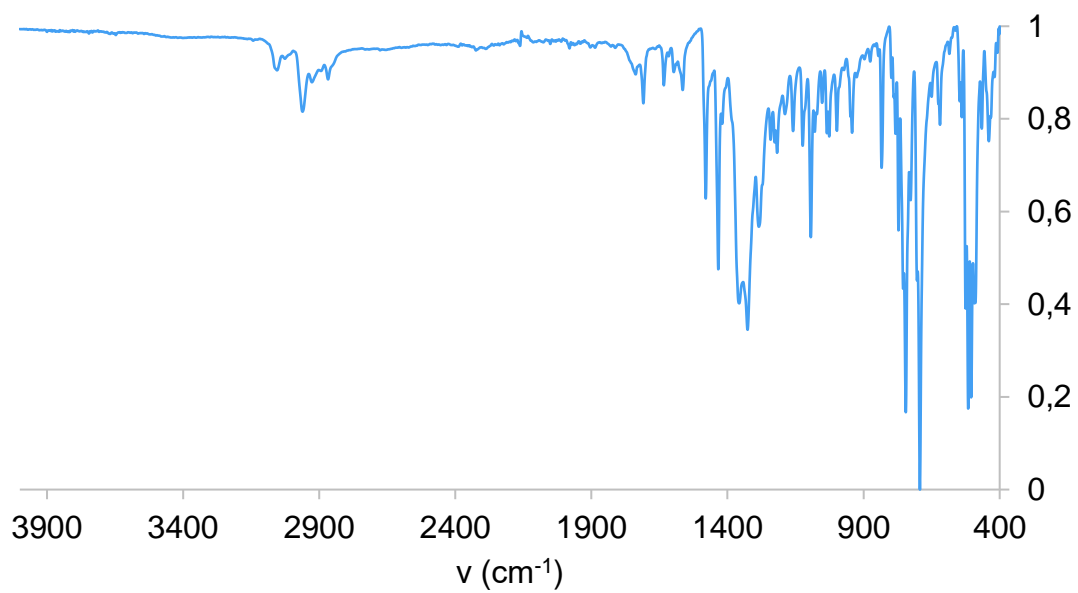
Anexo 59 - Espetro de ¹³C{¹H} RMN do complexo **8** em CDCl₃.



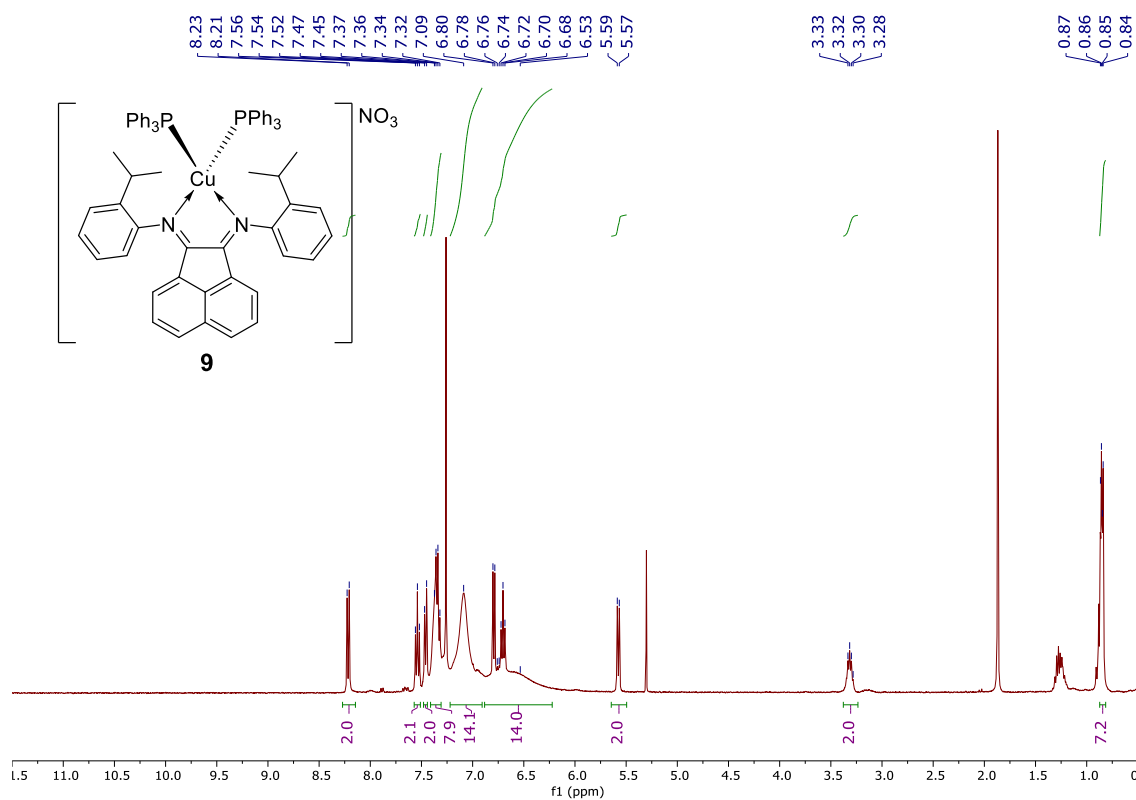
Anexo 60 - Espectro de ¹⁹F{¹H} RMN do complexo **8** em CDCl₃.



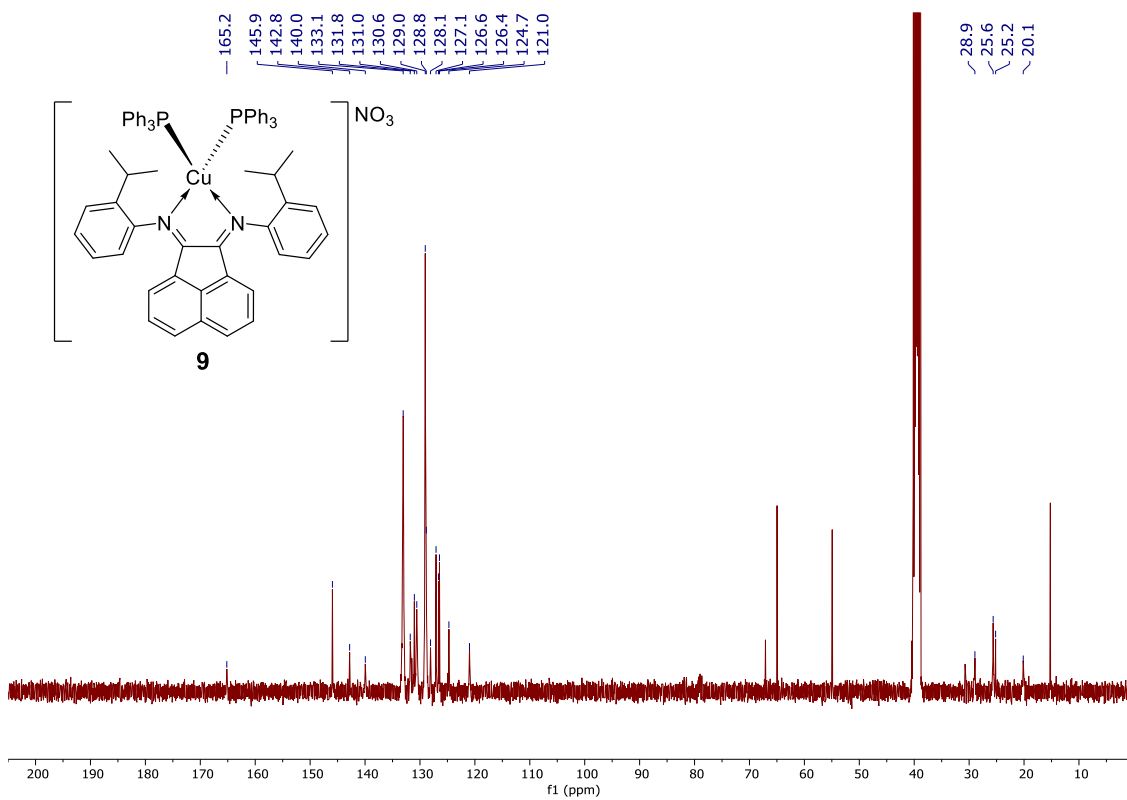
Anexo 61 - Espectro de ³¹P{¹H} RMN do complexo **8** em CDCl₃.



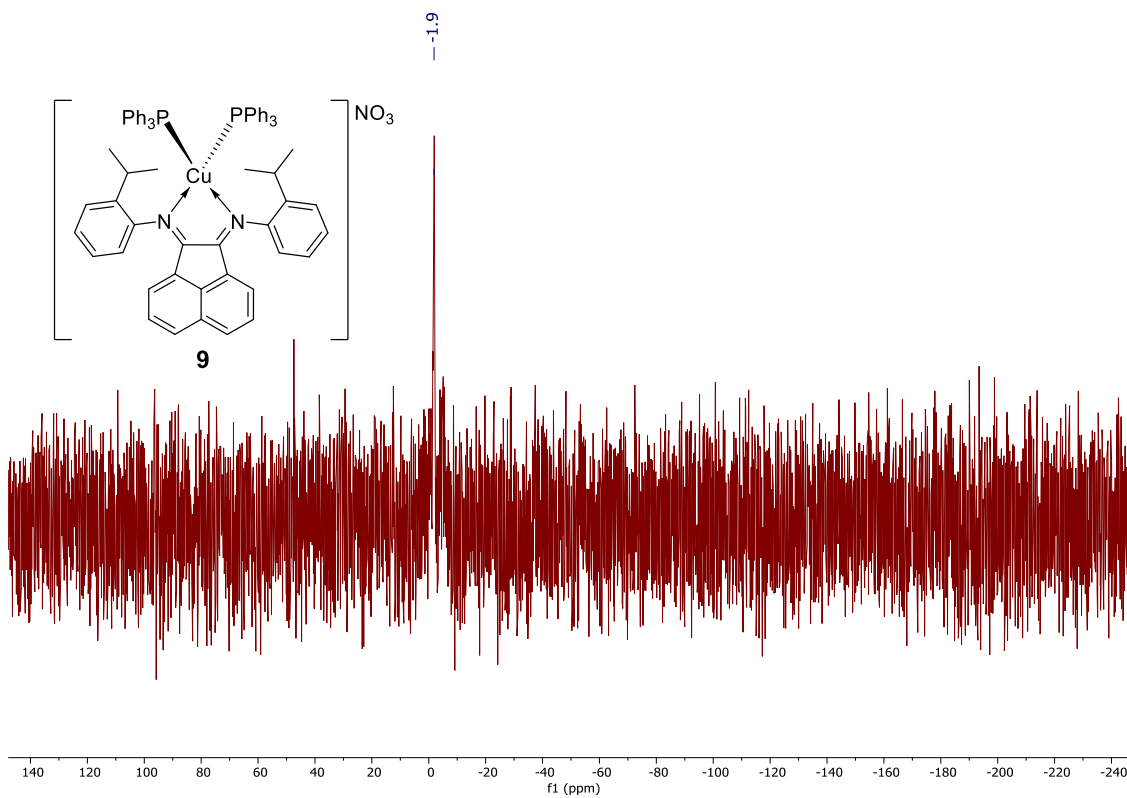
Anexo 62 - Espectro de IV do complexo **9**.



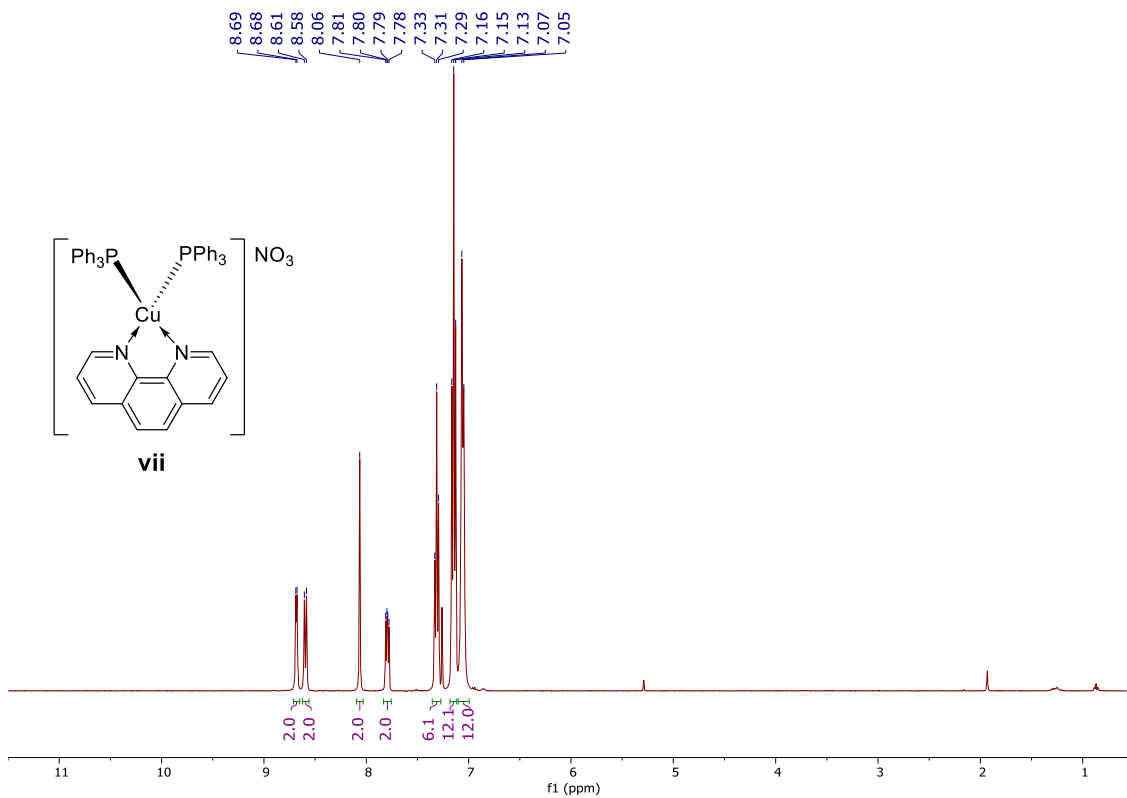
Anexo 63 - Espectro de ¹H RMN do complexo **9** em CDCl₃ a 0 °C.



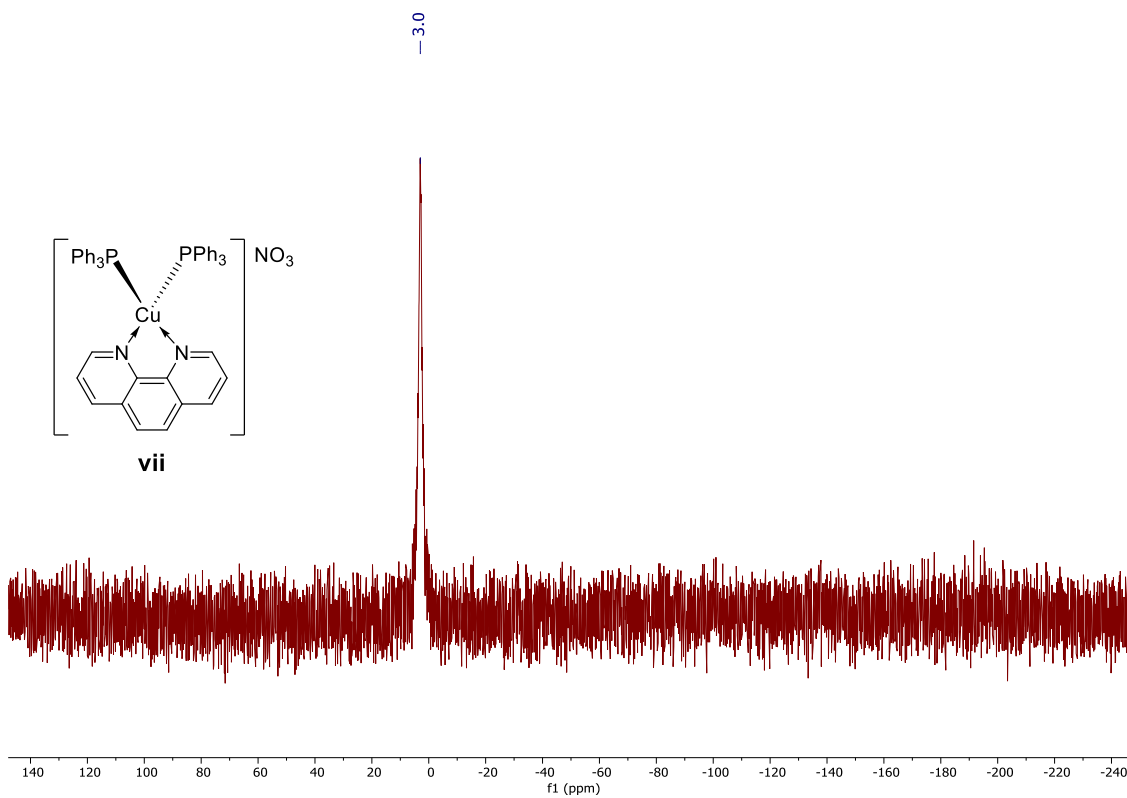
Anexo 64 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **9** em CDCl_3 .



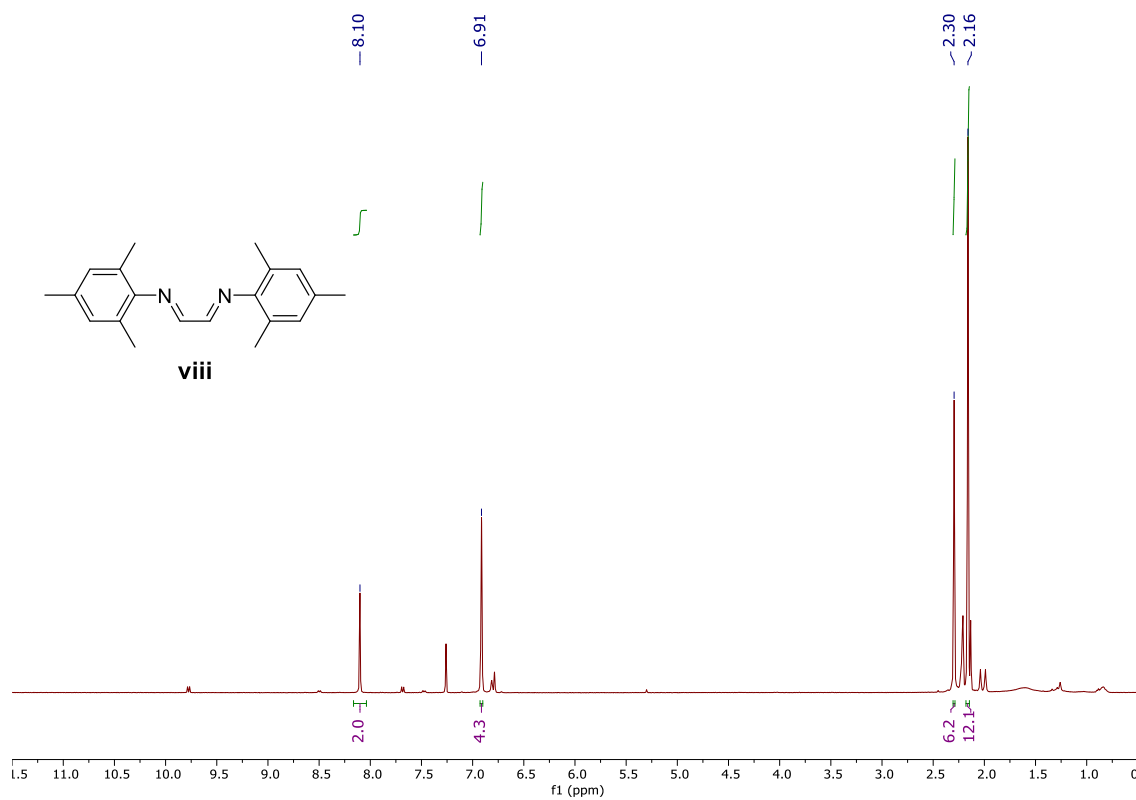
Anexo 65 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **9** em CDCl_3 .



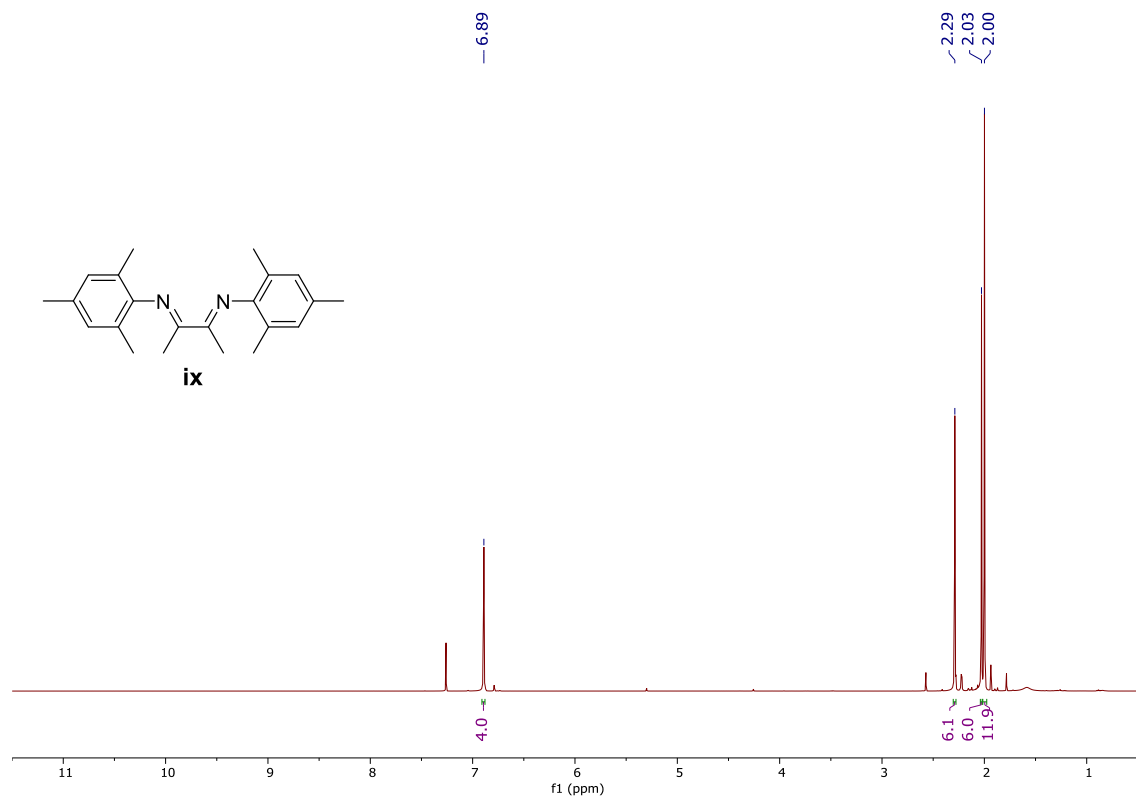
Anexo 66 - Espetro de ¹H RMN do complexo **vii** em CDCl₃.



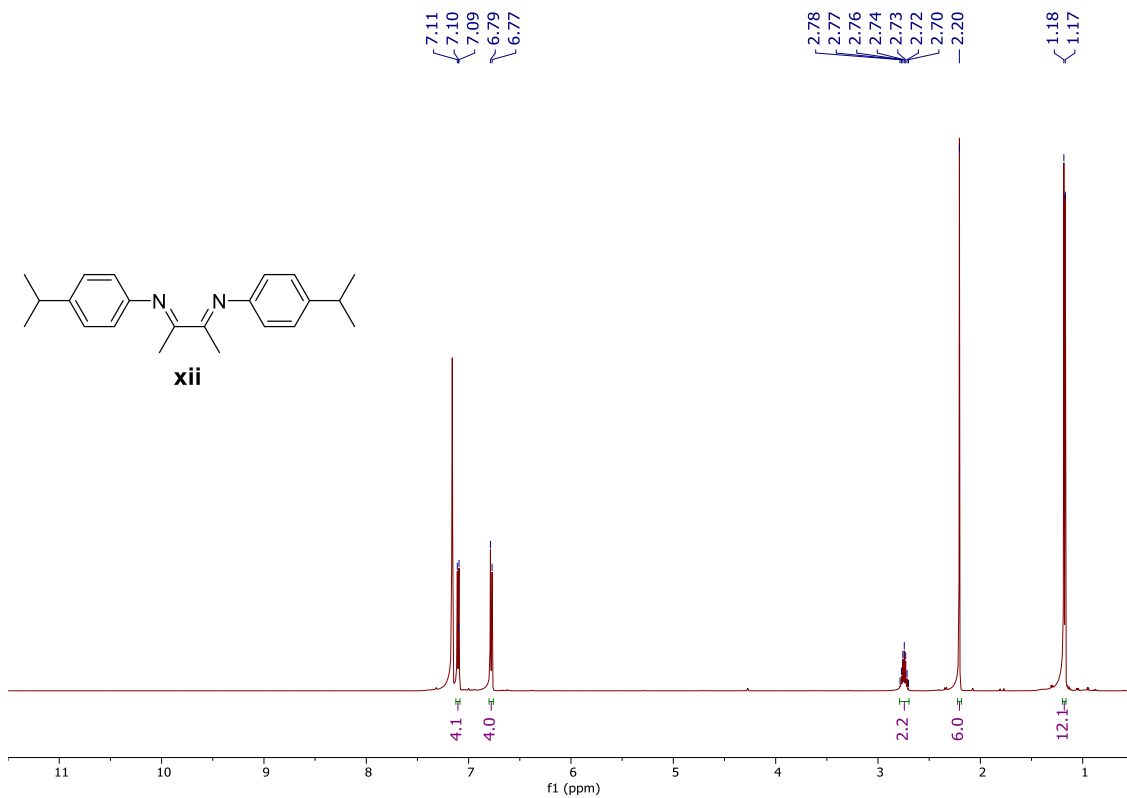
Anexo 67 - Espetro de ³¹P{¹H} RMN do complexo **vii** em CDCl₃.



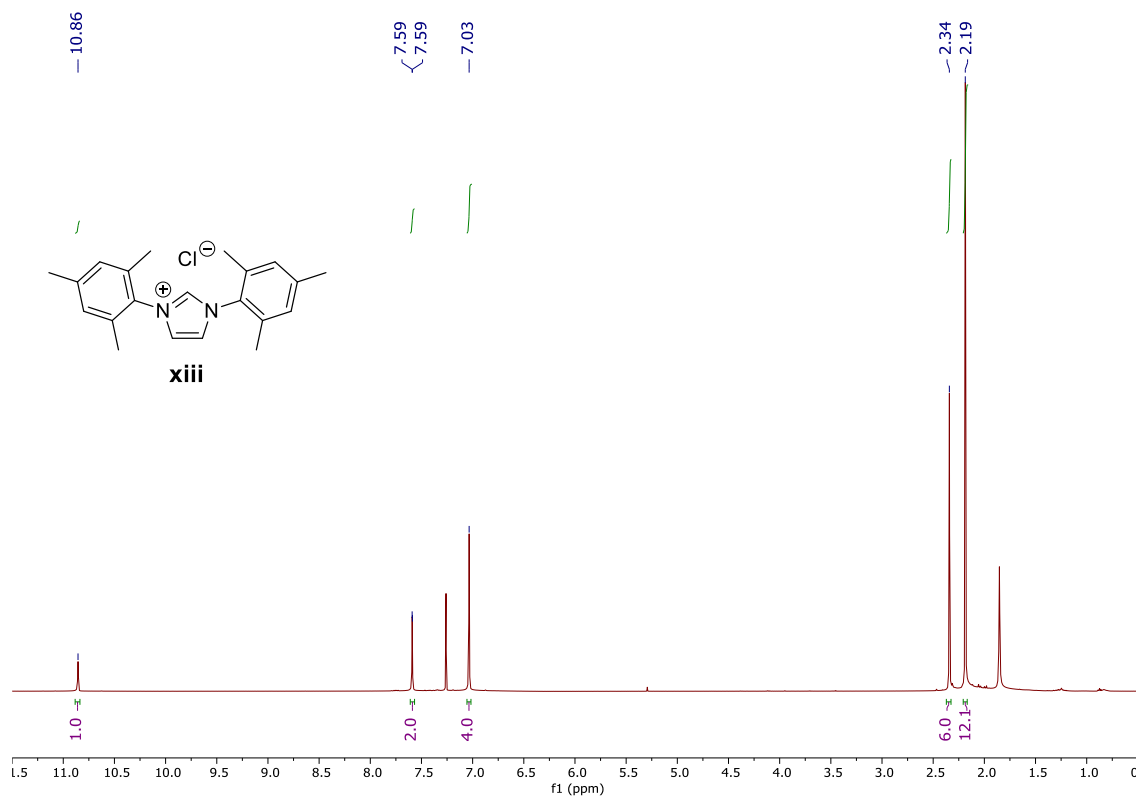
Anexo 68 - Espectro de ¹H RMN da diimina **viii** em CDCl₃.



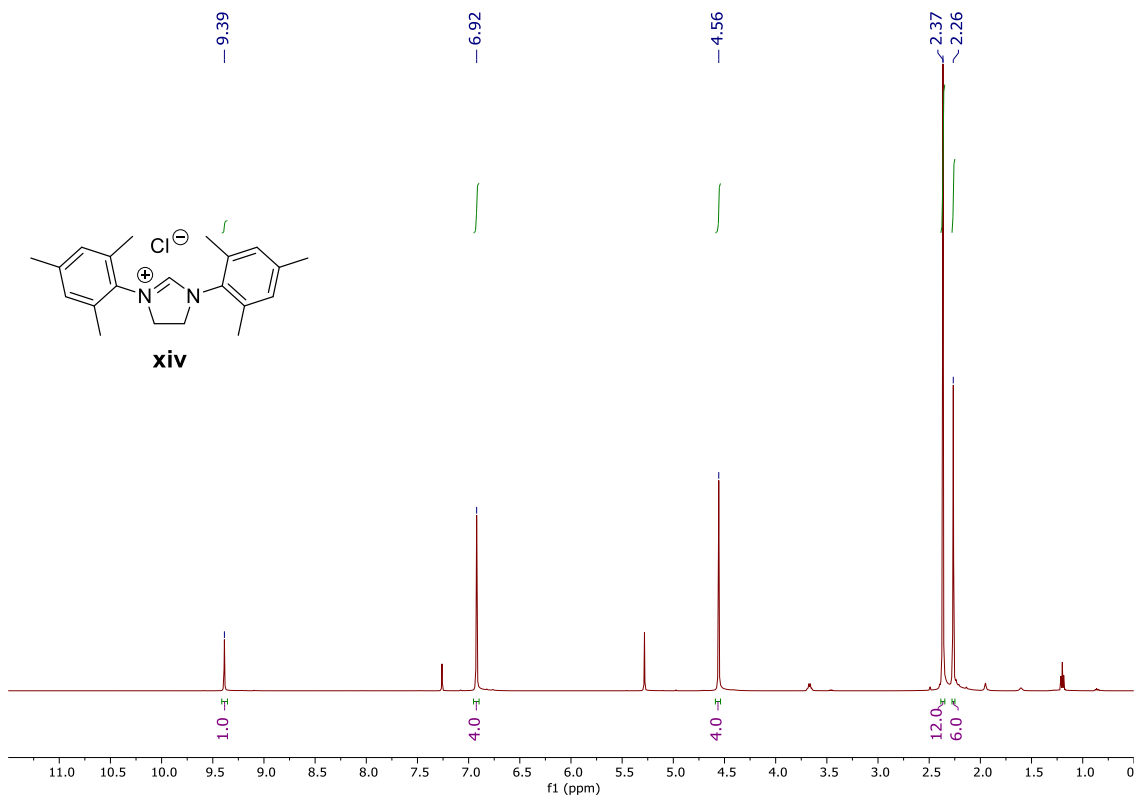
Anexo 69 - Espectro de ¹H RMN da diimina **vix** em CDCl₃.



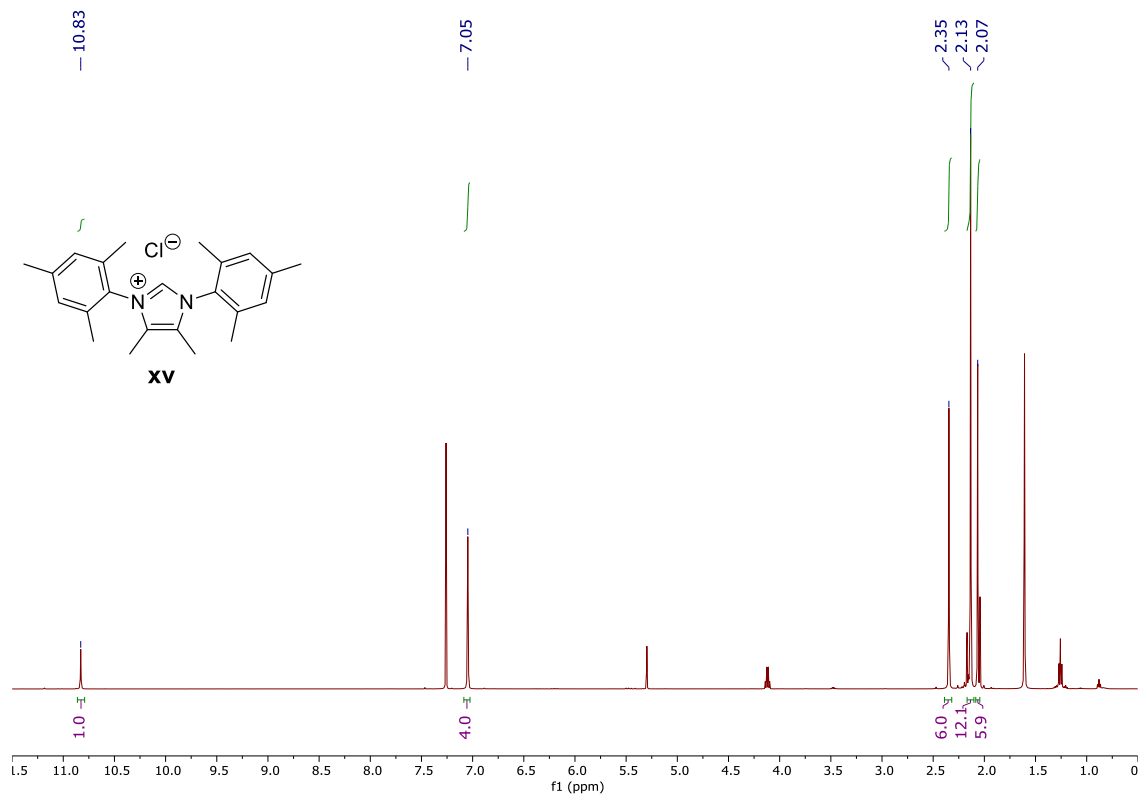
Anexo 70 - Espectro de ¹H RMN da diimina **xii** em C₆D₆.



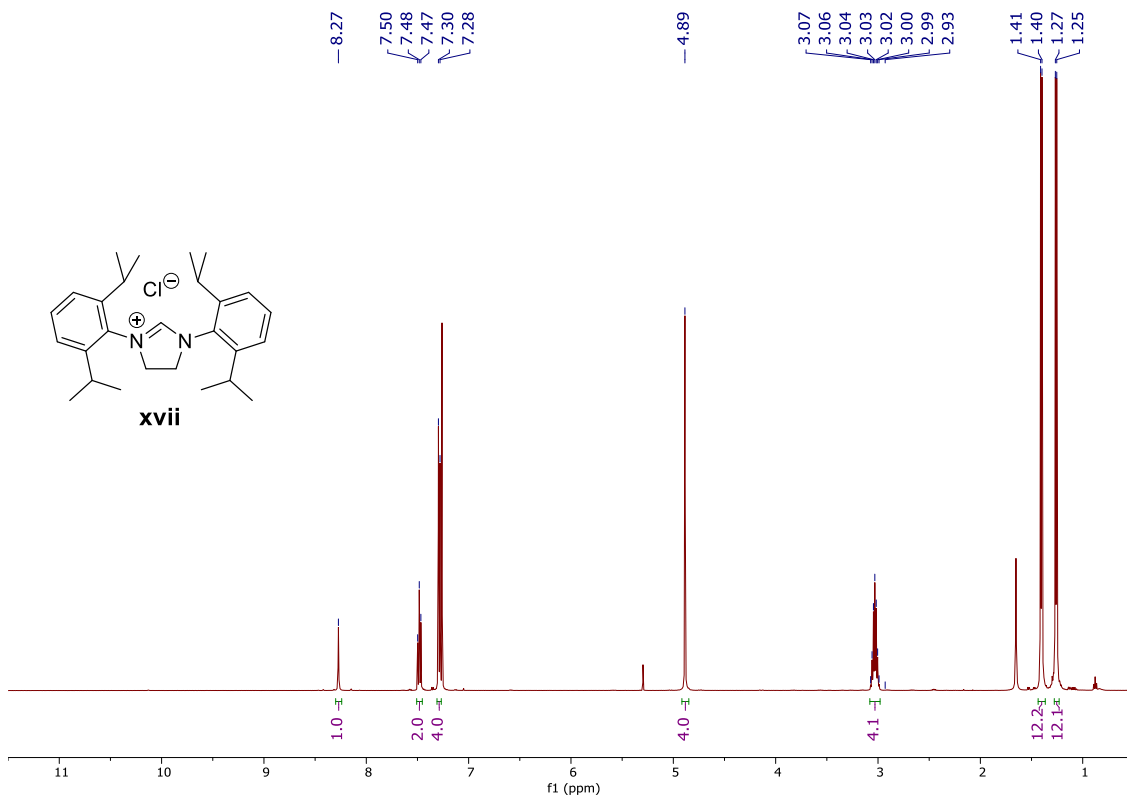
Anexo 71 - Espectro de ¹H RMN do sal de imidazólio **xiii** em CDCl₃.



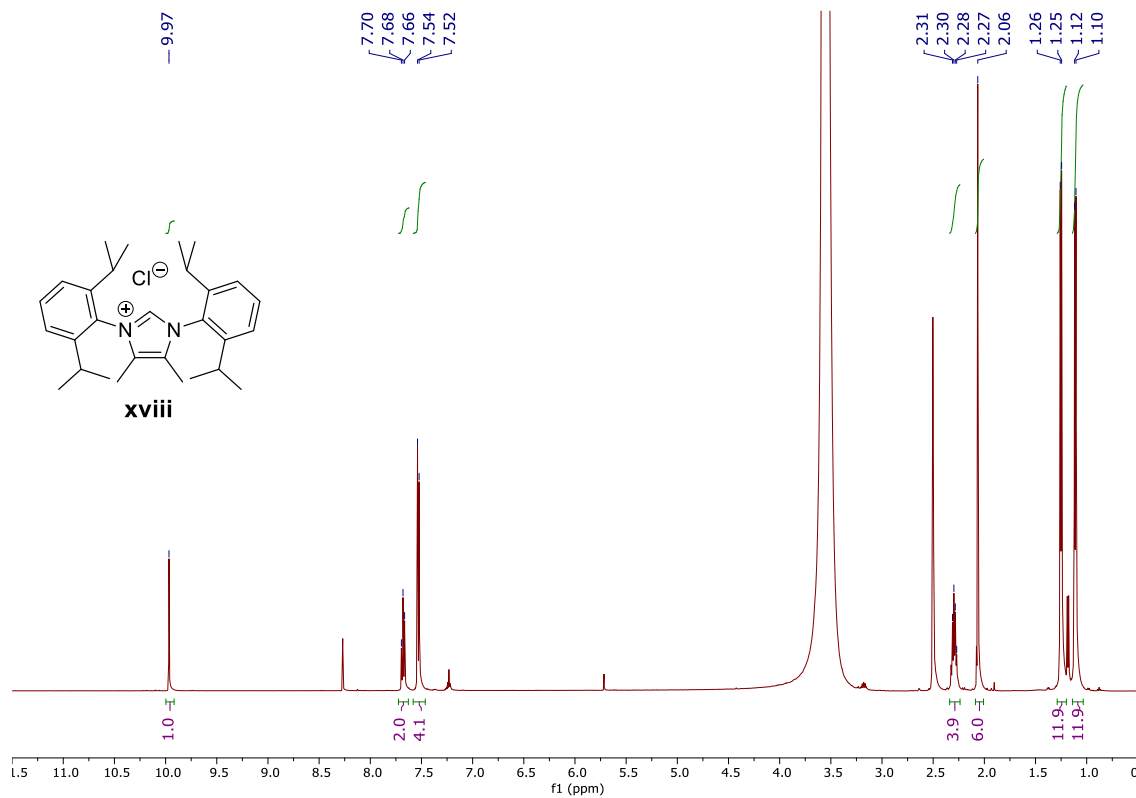
Anexo 72 - Espectro de ¹H RMN do sal de imidazólio **xiv** em CDCl₃.



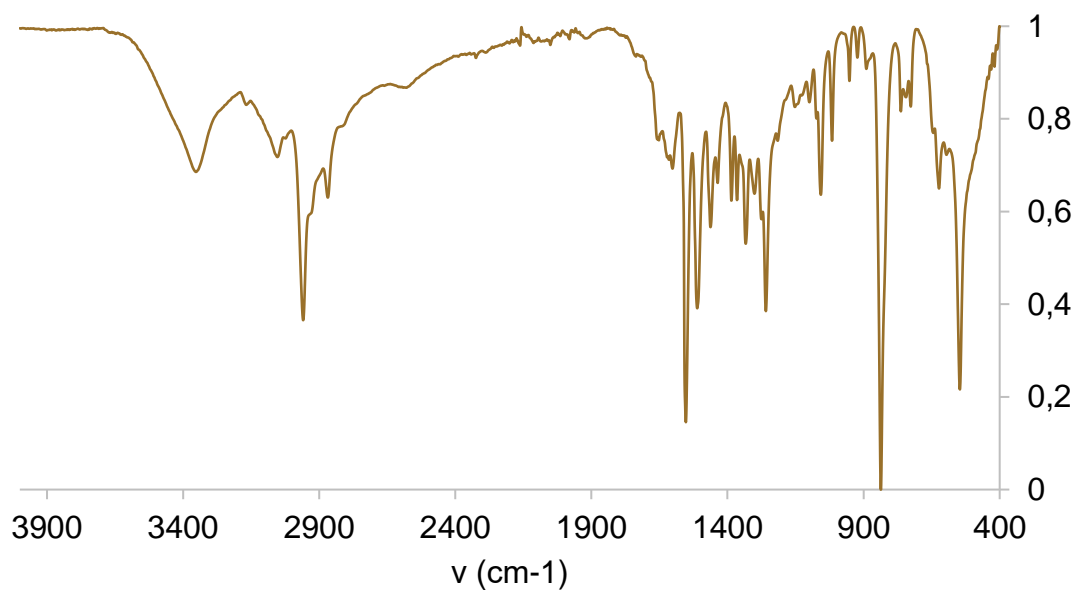
Anexo 73 - Espectro de ¹H RMN do sal de imidazólio **xv** em CDCl₃.



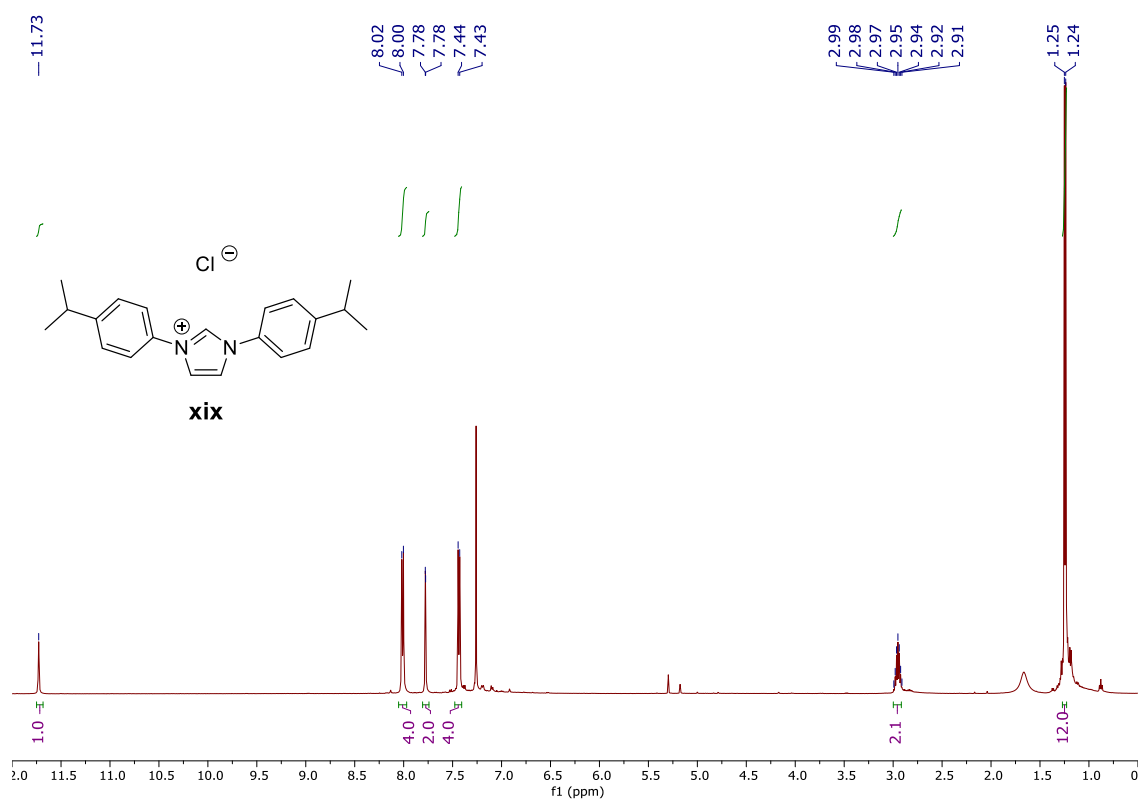
Anexo 74 - Espectro de ¹H RMN do sal de imidazólio **xvii** em CDCl₃.



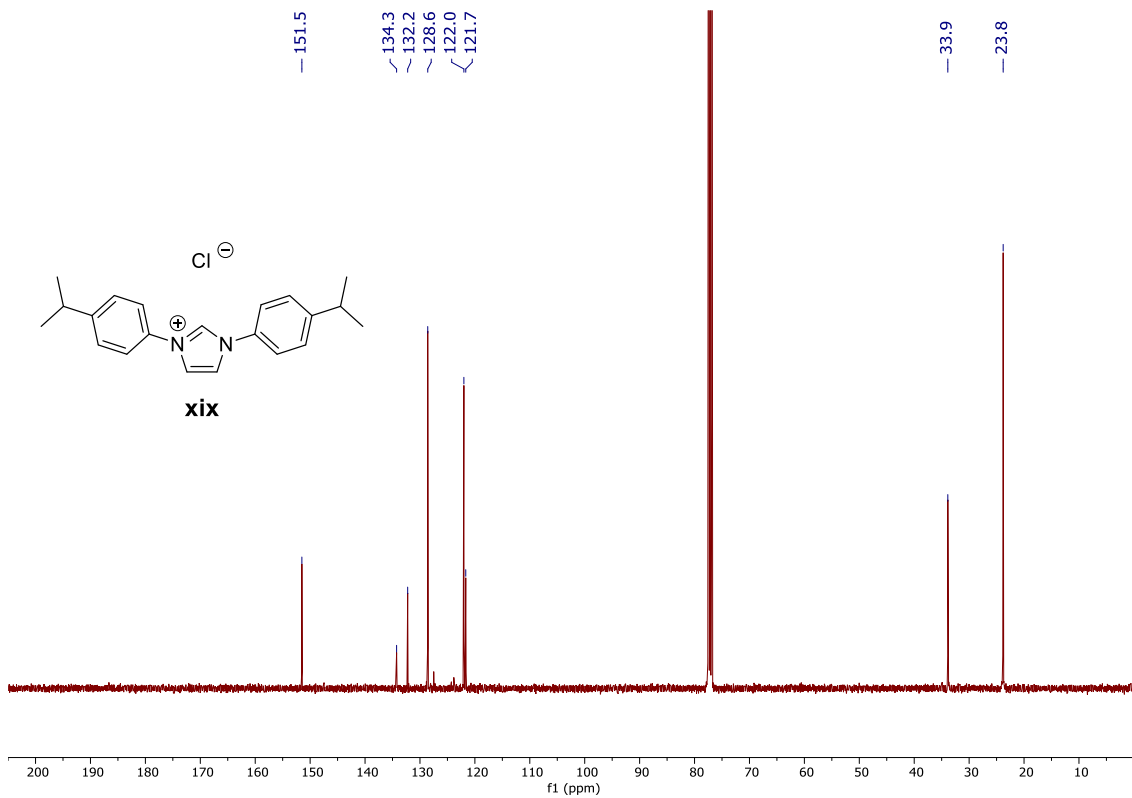
Anexo 75 - Espectro de ¹H RMN do sal de imidazólio **xviii** em DMSO-d₆.



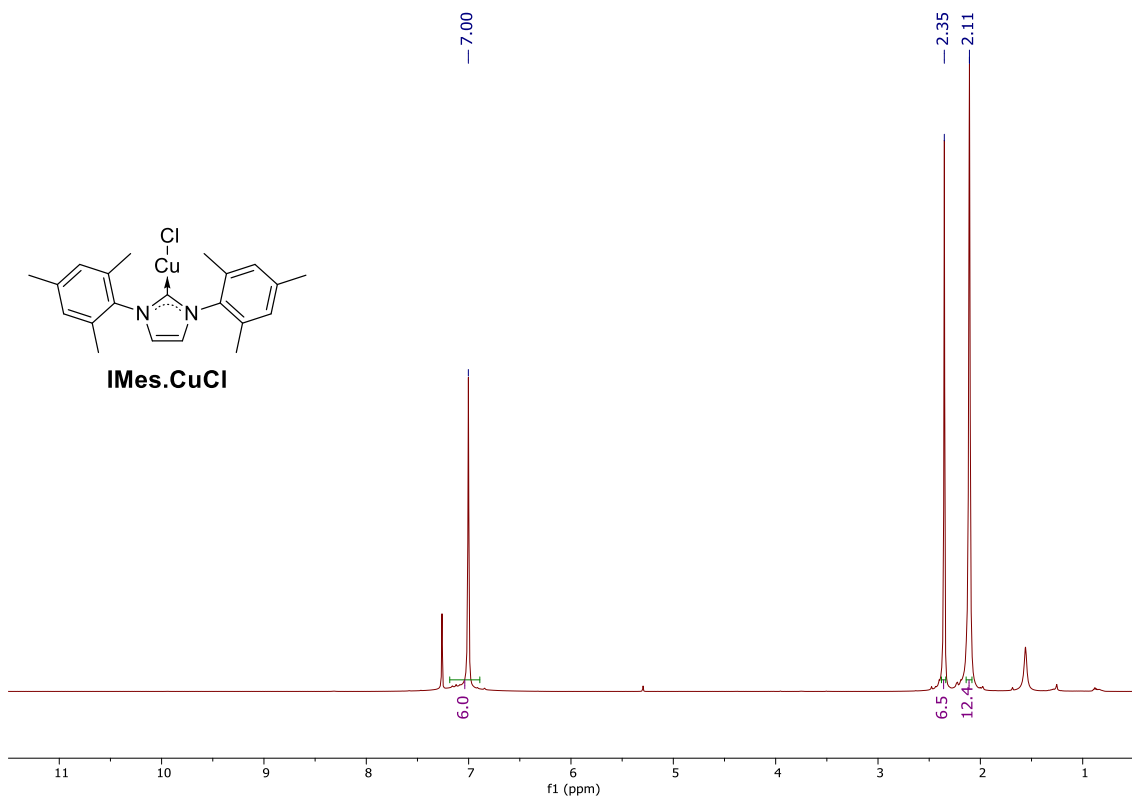
Anexo 76 - Espectro de IV do sal de imidazólio **xix**.



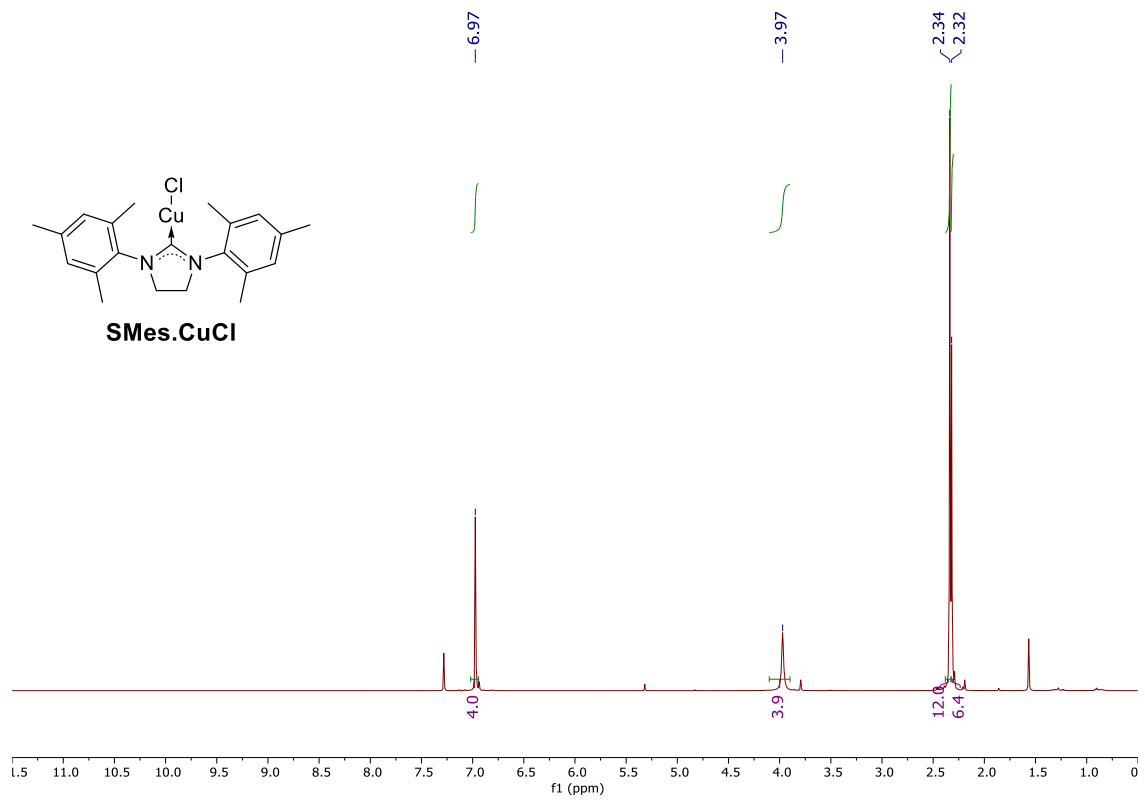
Anexo 77 - Espectro de ^1H RMN do sal de imidazólio **xix** em CDCl_3 .



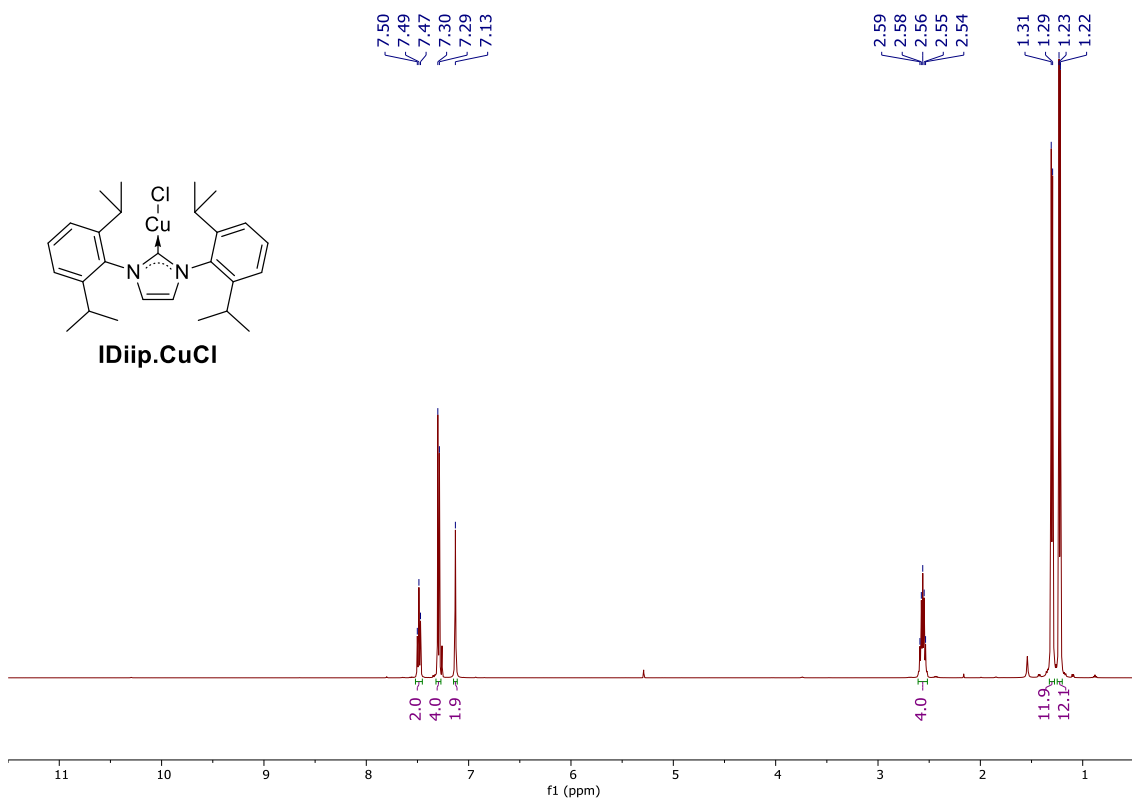
Anexo 78 - Espetro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do sal de imidazólio **xix** em CDCl_3 .



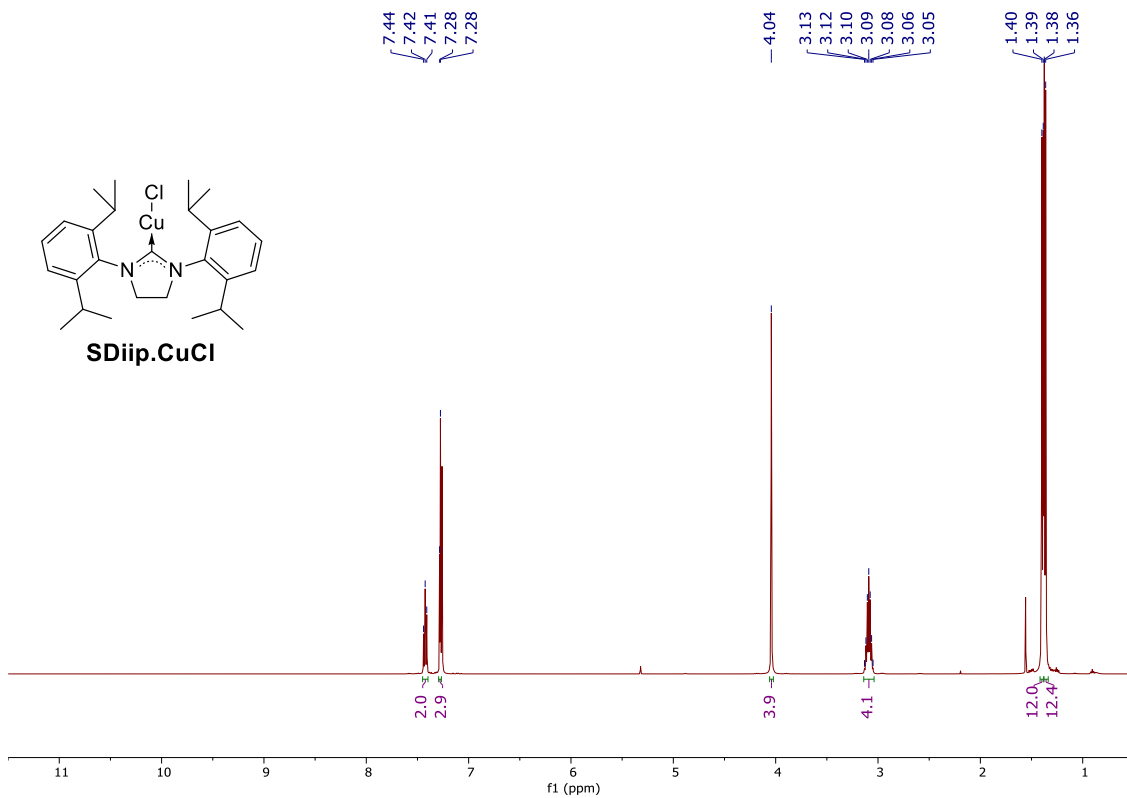
Anexo 79 - Espetro de ^1H RMN do complexo **IMes.CuCl** em CDCl_3 .



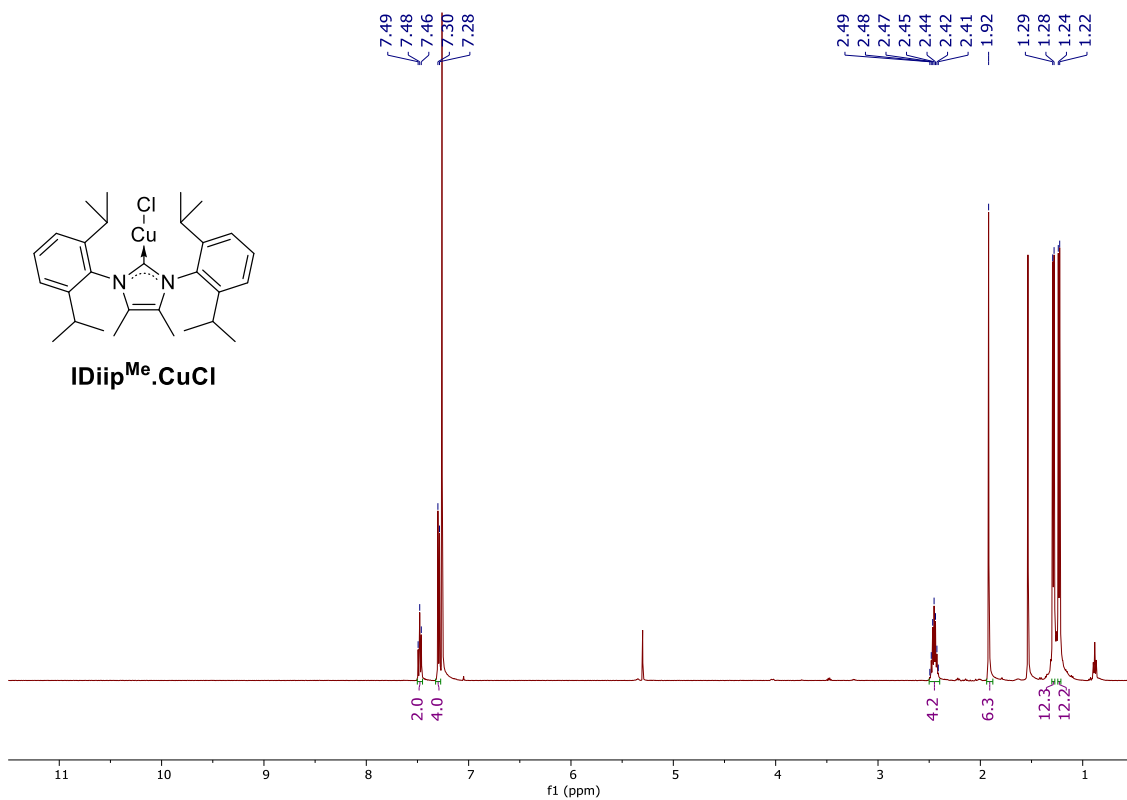
Anexo 80 - Espectro de ¹H RMN do complexo **SMes.CuCl** em CDCl₃.



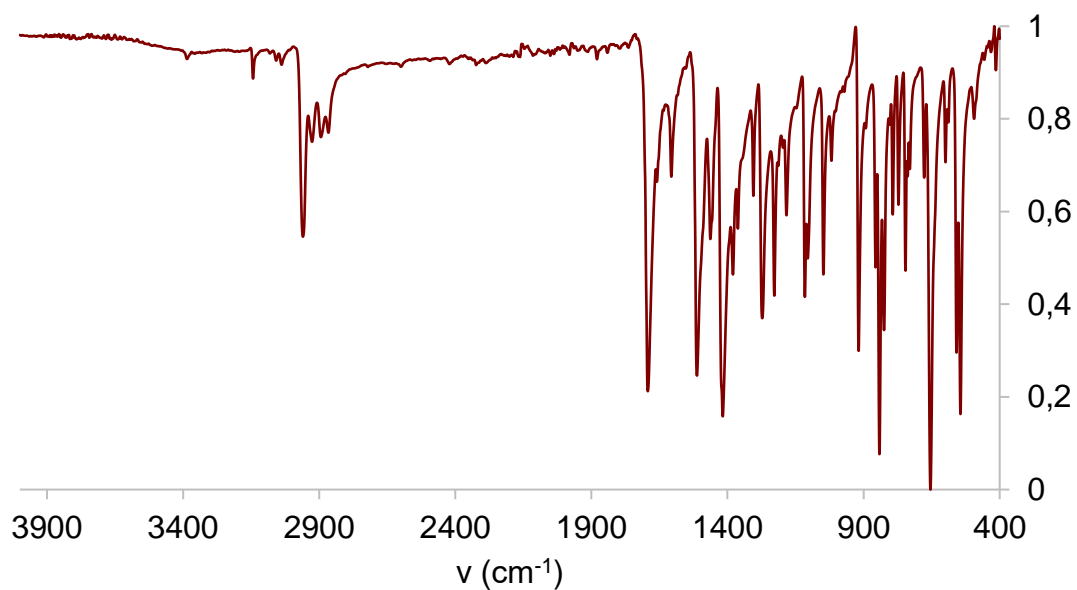
Anexo 81 - Espectro de ¹H RMN do complexo **IDiip.CuCl** em CDCl₃.



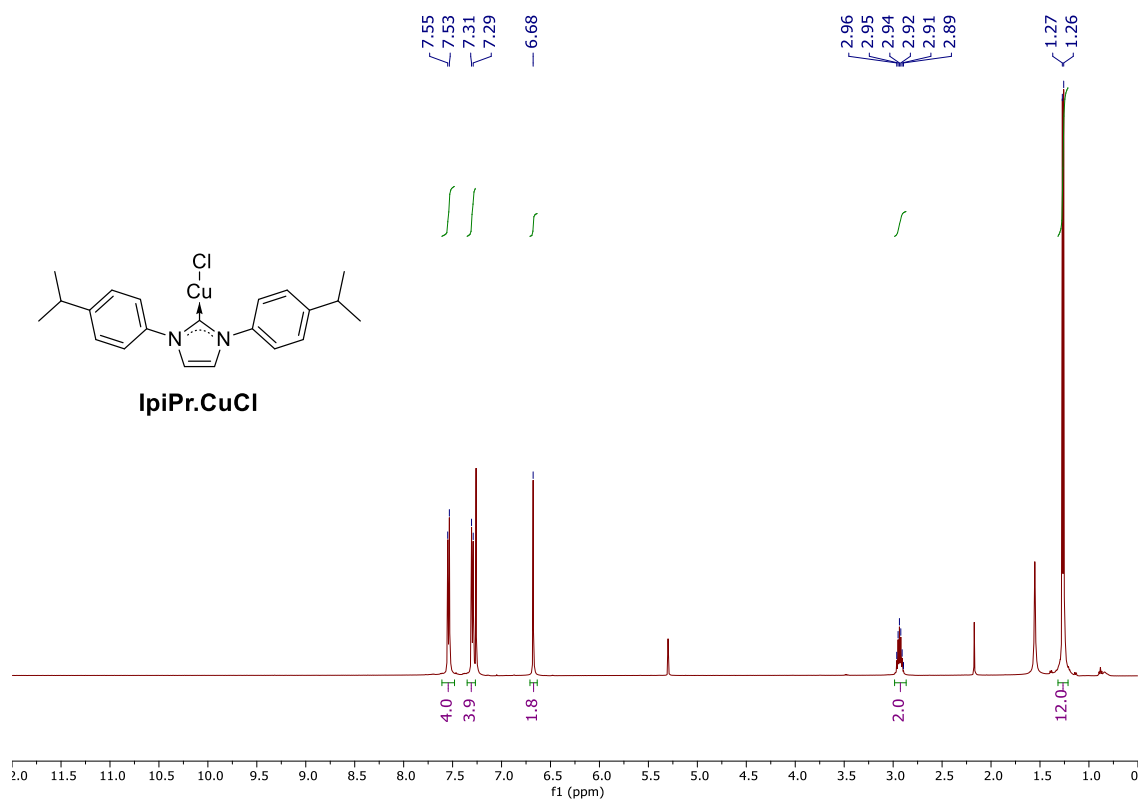
Anexo 82 - Espetro de ^1H RMN do complexo **SDiip.CuCl** em CDCl_3 .



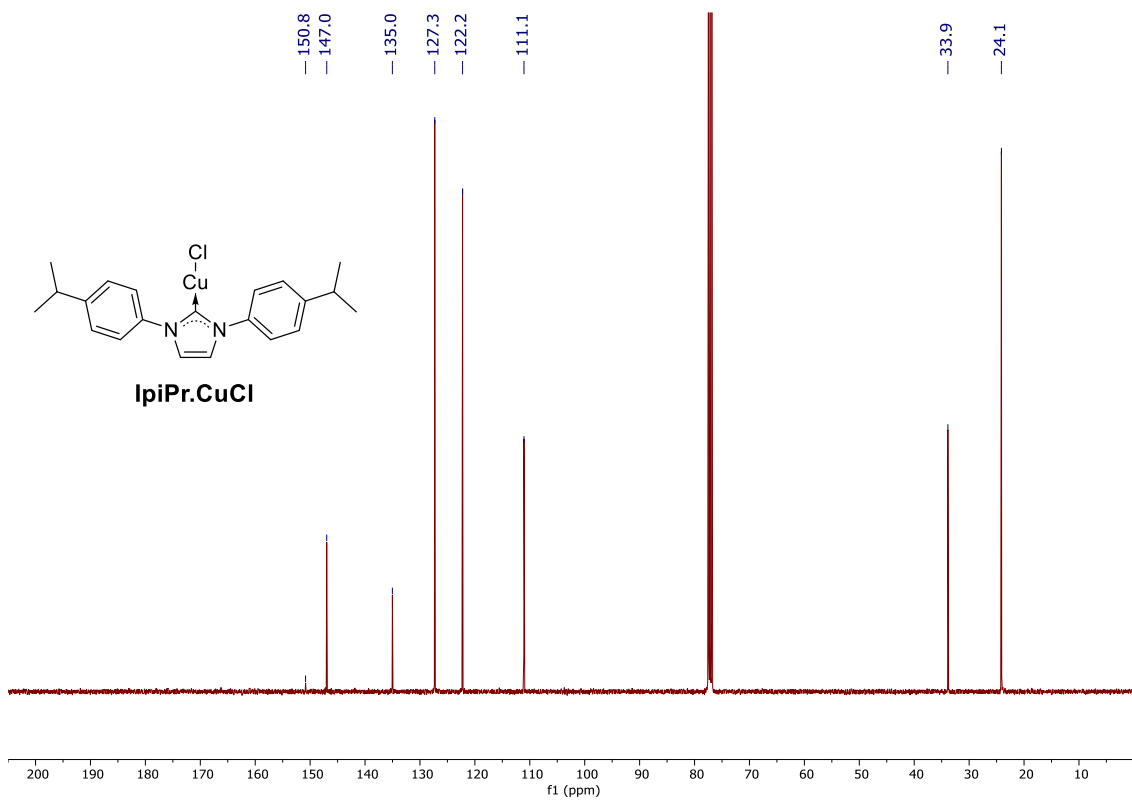
Anexo 83 - Espetro de ^1H RMN do complexo **IDIip^{Me}.CuCl** em CDCl_3 .



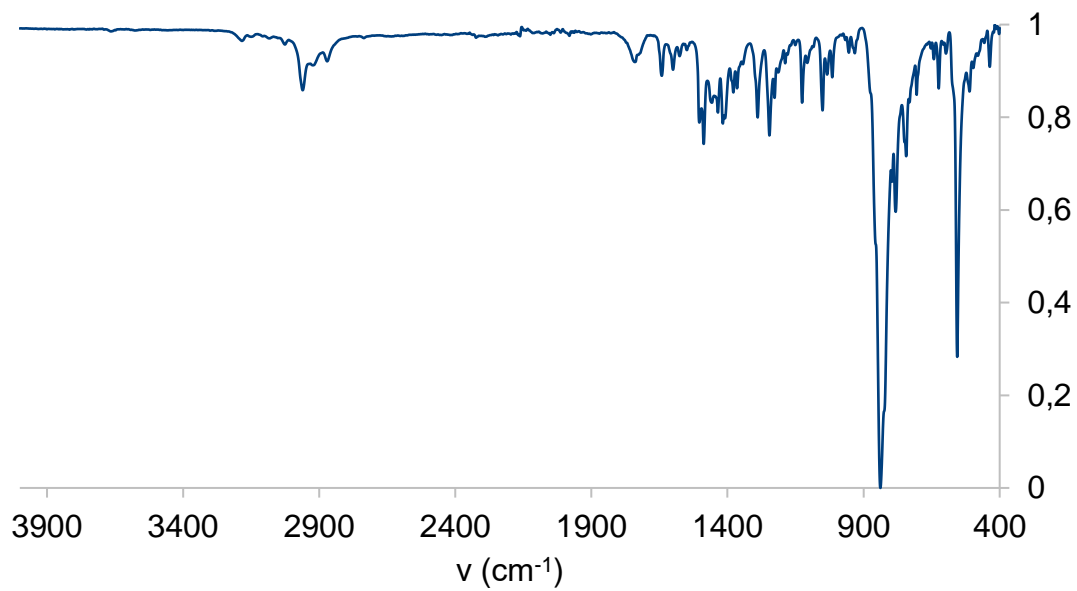
Anexo 84 - Espectro de IV do complexo **IpiPr.CuCl**.



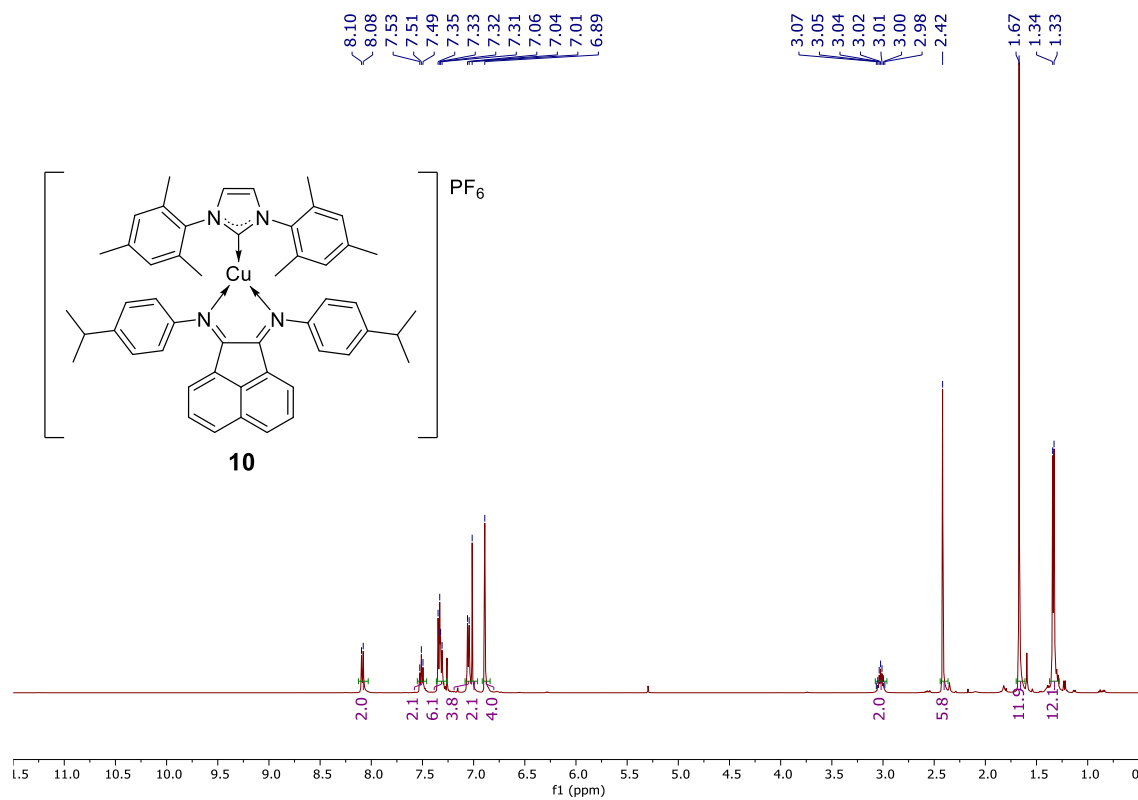
Anexo 85 - Espectro de ^1H RMN do complexo **IpiPr.CuCl** em CDCl_3 .



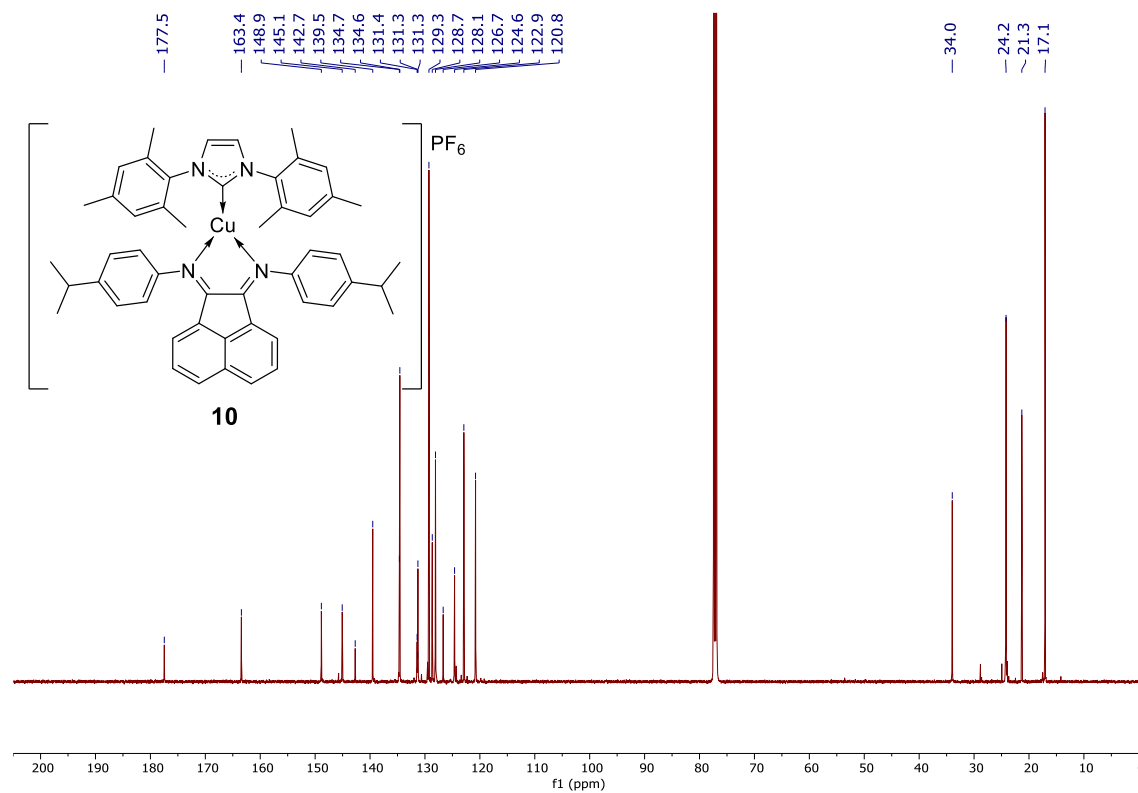
Anexo 86 - Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **IpiPr.CuCl** em CDCl_3 .



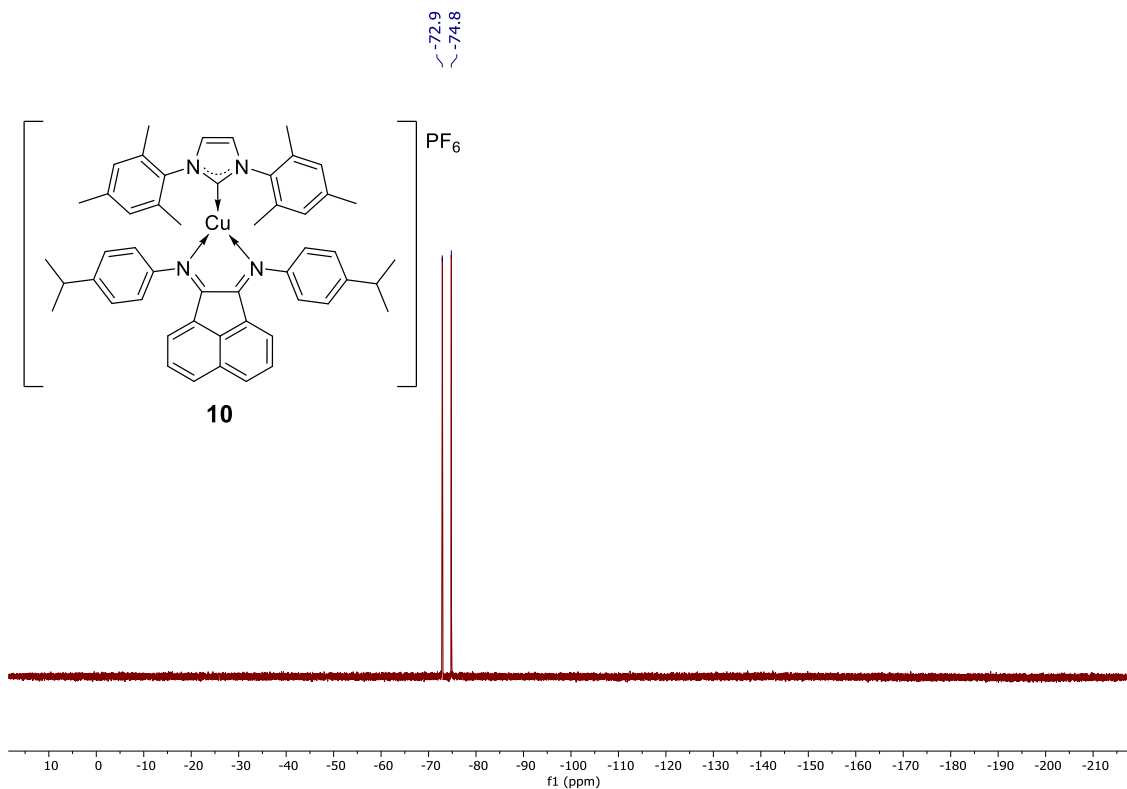
Anexo 87 - Espectro de IV do complexo **10**.



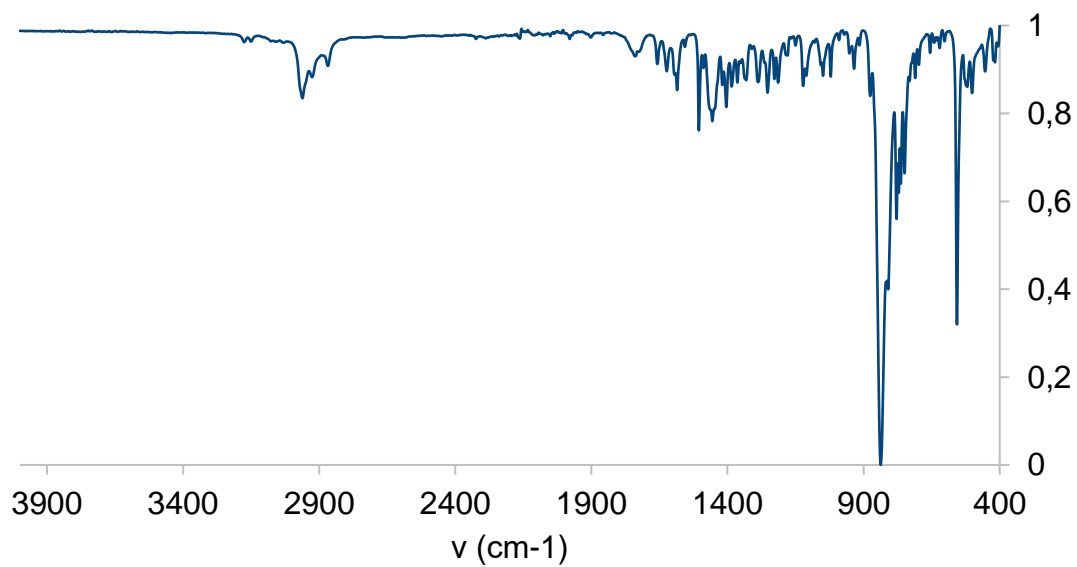
Anexo 88 - Espetro de ^1H RMN do complexo **10** em CDCl_3 .



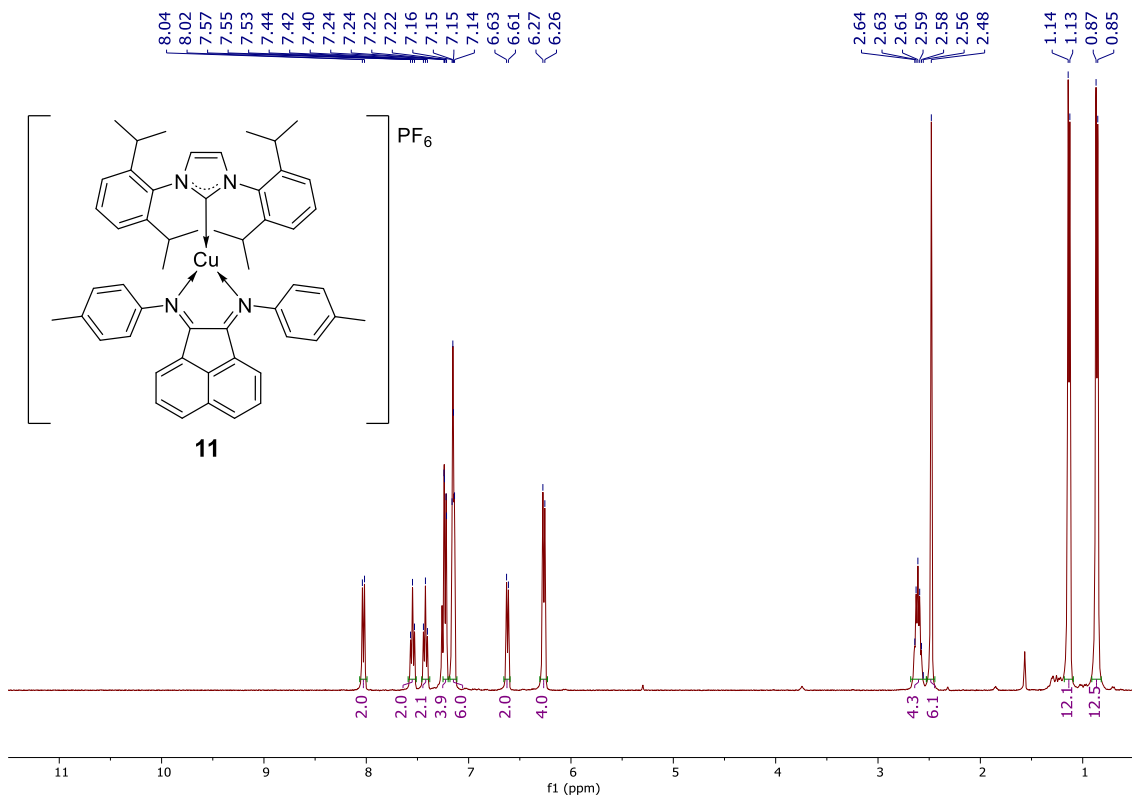
Anexo 89 - Espetro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **10** em CDCl_3 .



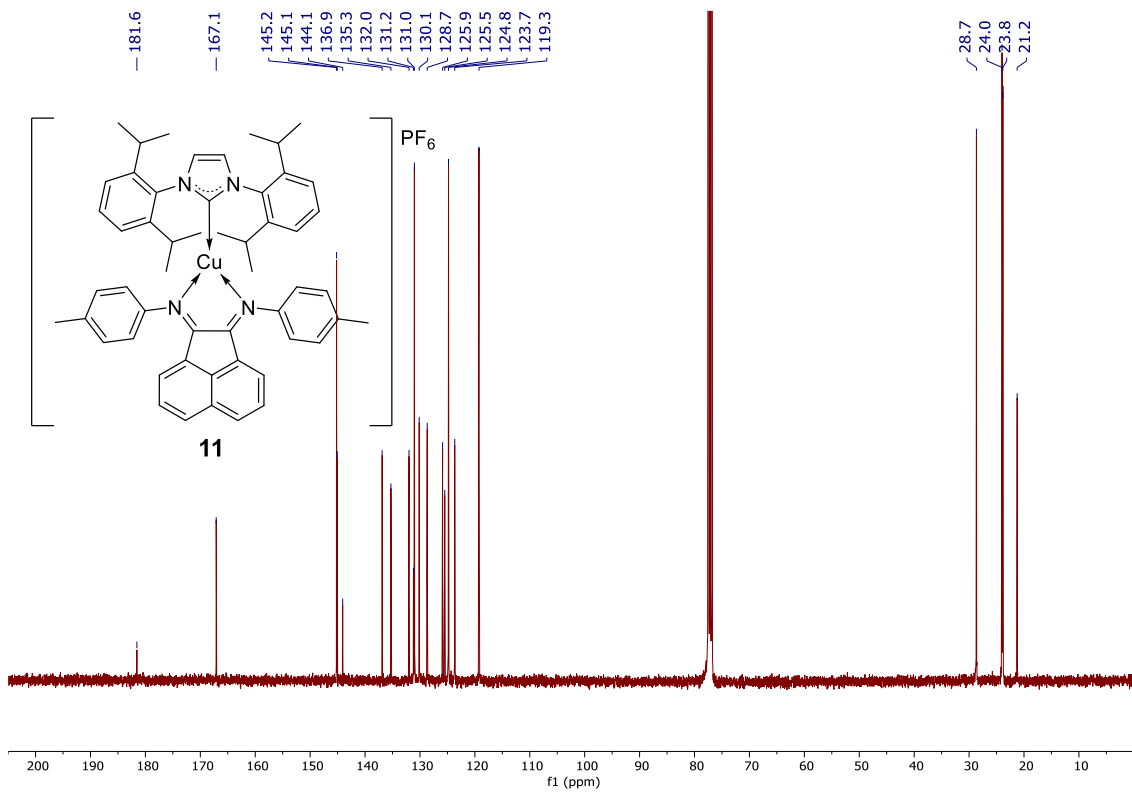
Anexo 90 - Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **10** em CDCl_3 .



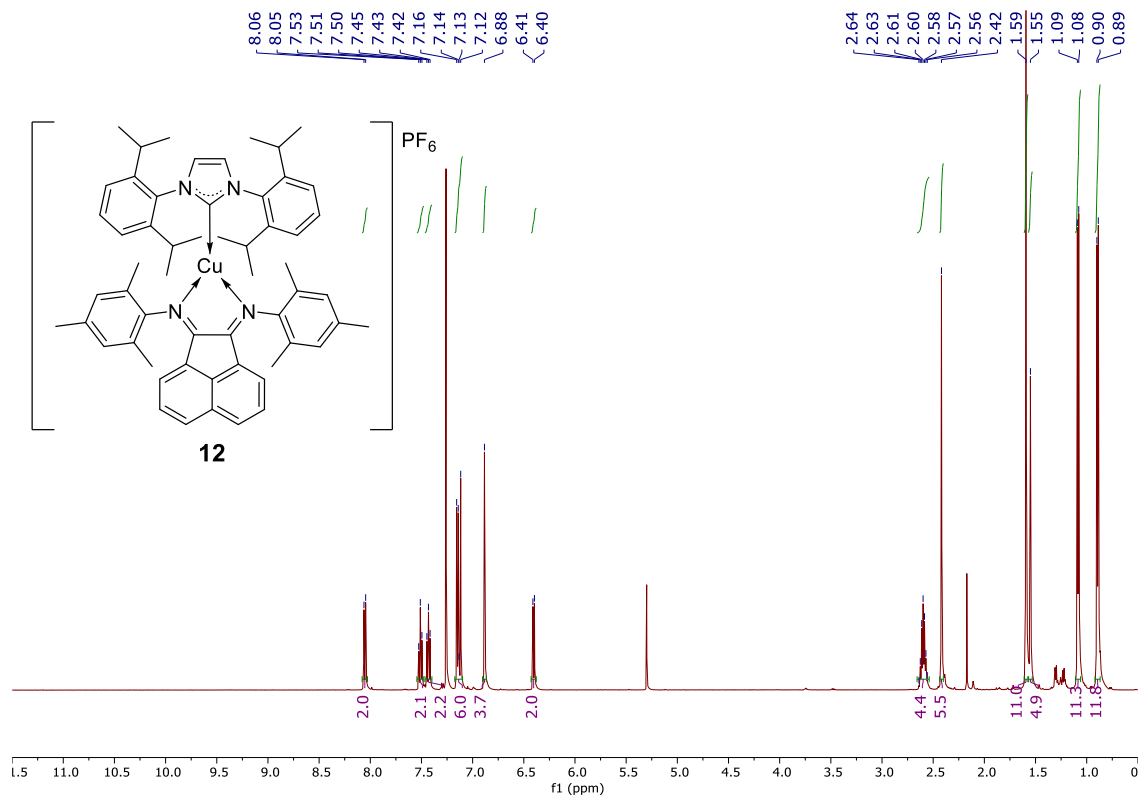
Anexo 91 - Espectro de IV do complexo **11**.



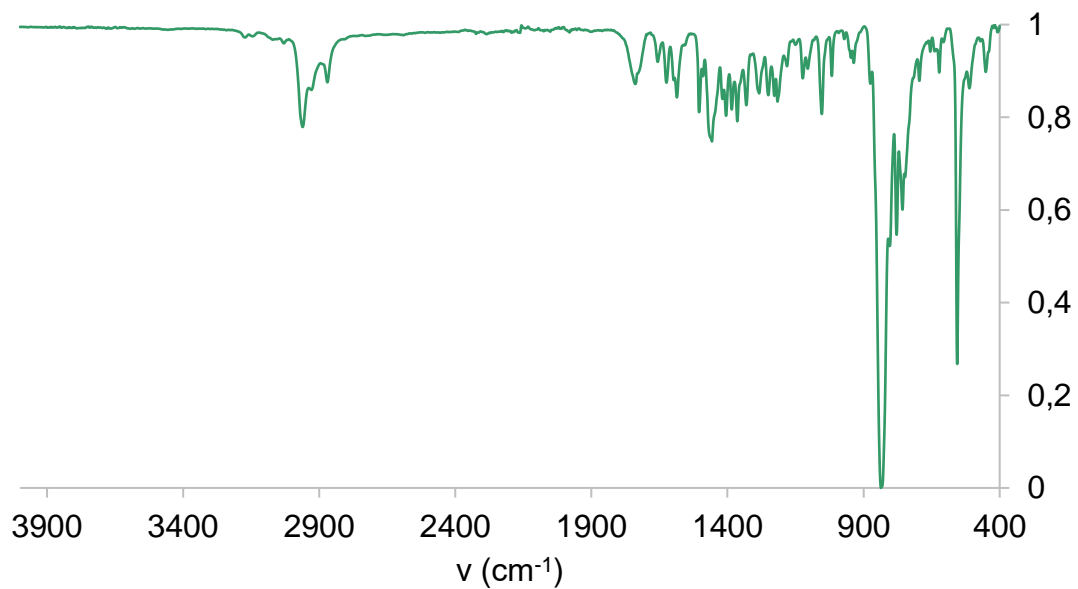
Anexo 92 - Espetro de ¹H RMN do complexo 11 em CDCl₃.



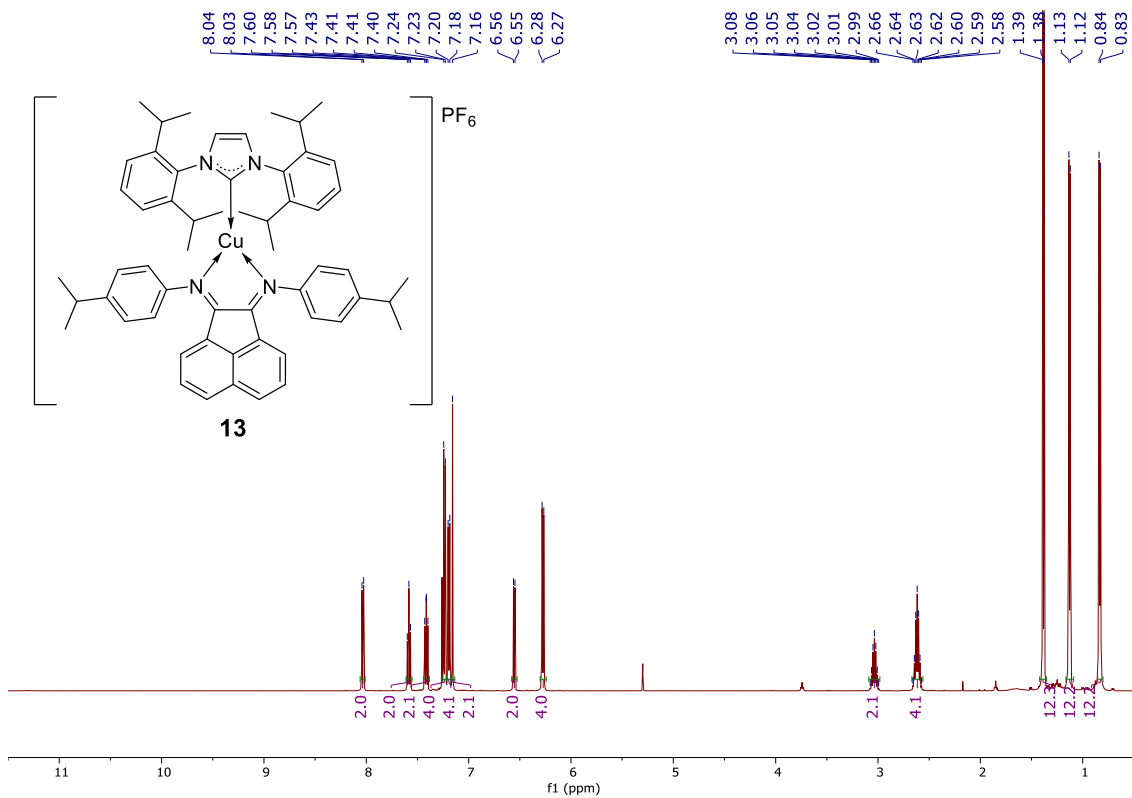
Anexo 93 – Espetro de ¹³C{¹H} RMN do complexo 11 em CDCl₃.



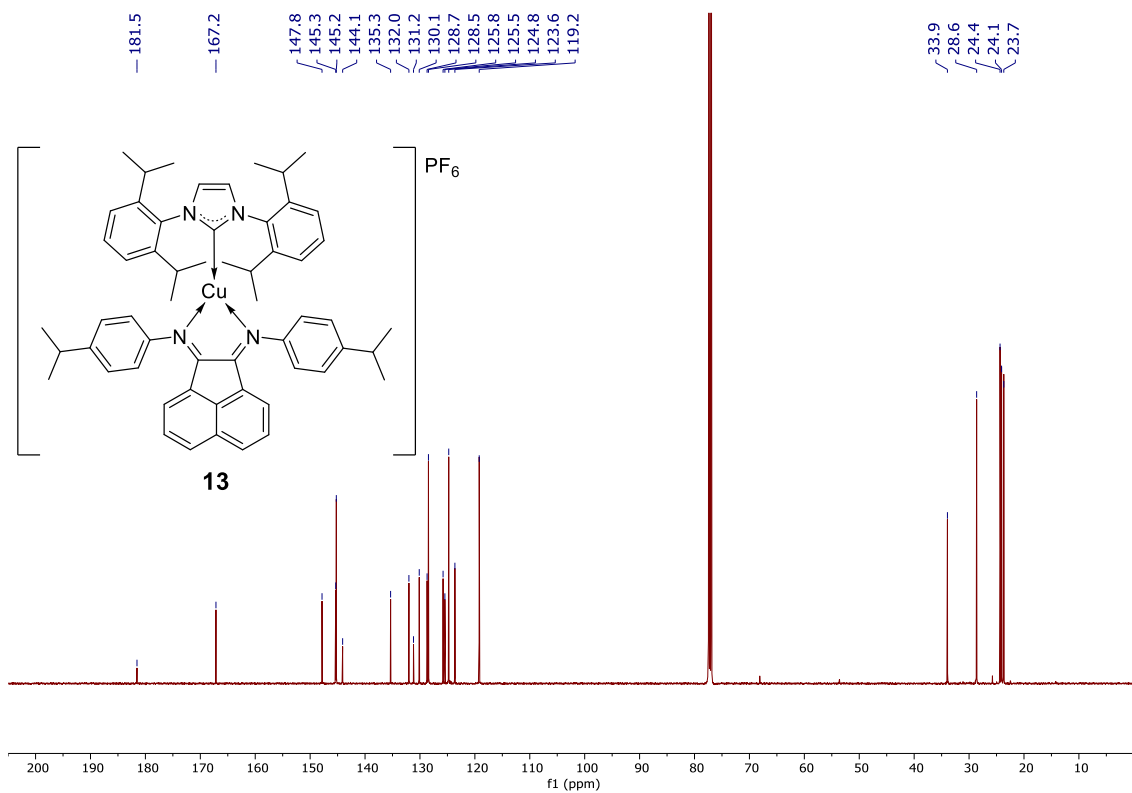
Anexo 94 - Espectro de ^1H RMN do complexo **12** em CDCl_3 .



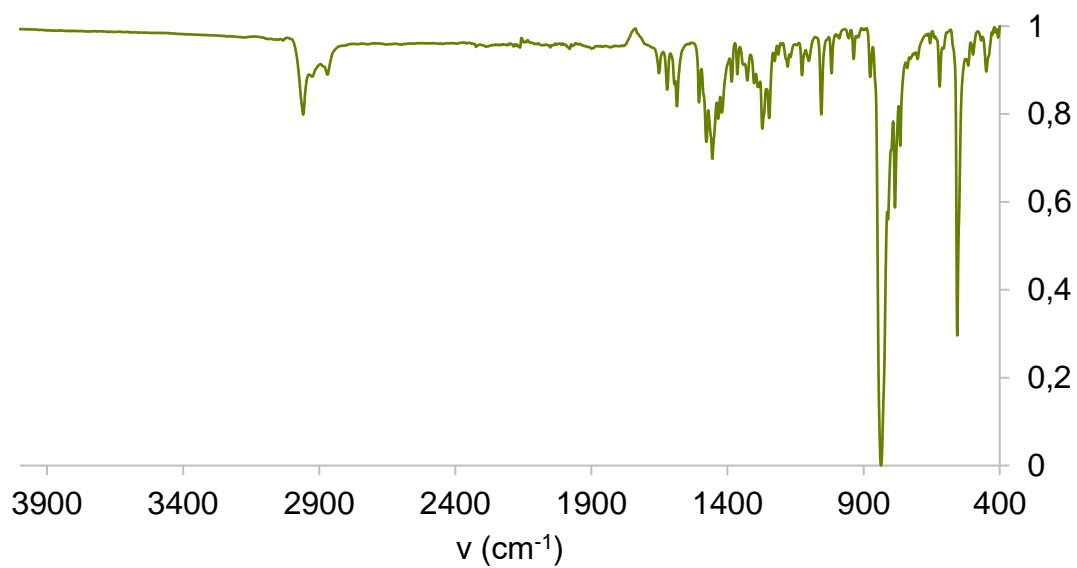
Anexo 95 - Espectro de IV do complexo **13**.



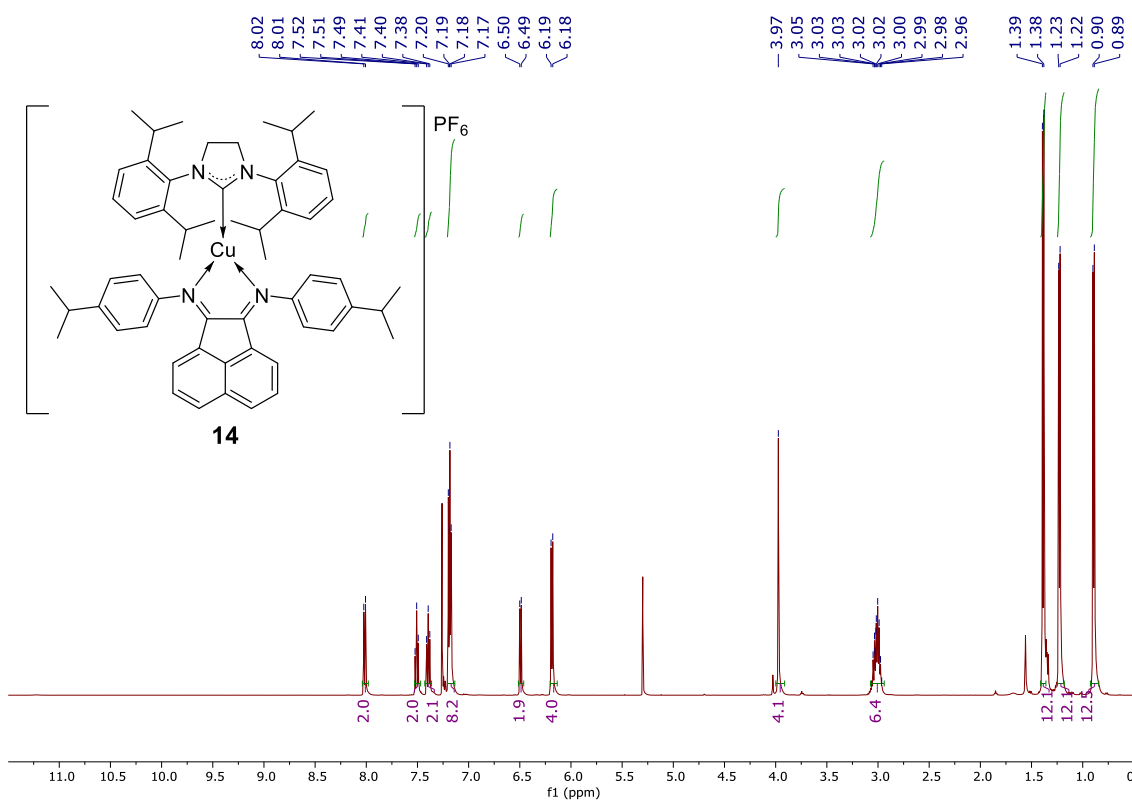
Anexo 96 - Espetro de ^1H RMN do complexo **13** em CDCl_3 .



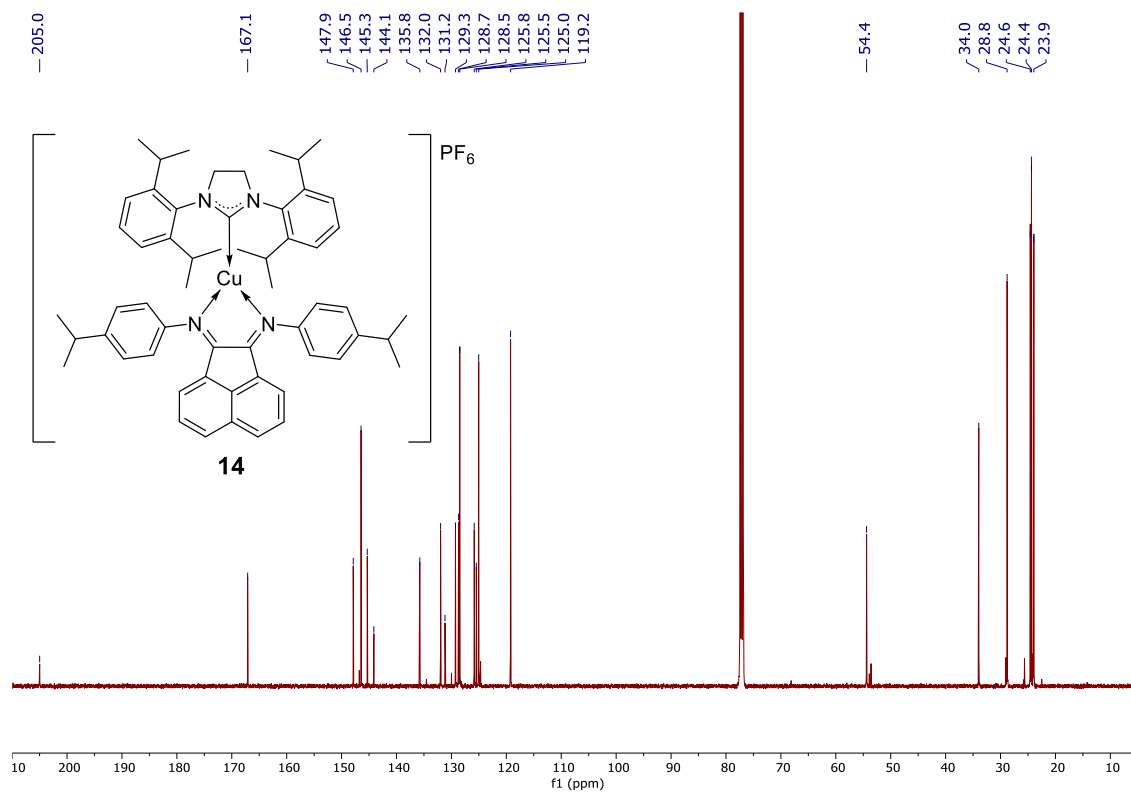
Anexo 97 - Espetro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN do complexo **13** em CDCl_3 .



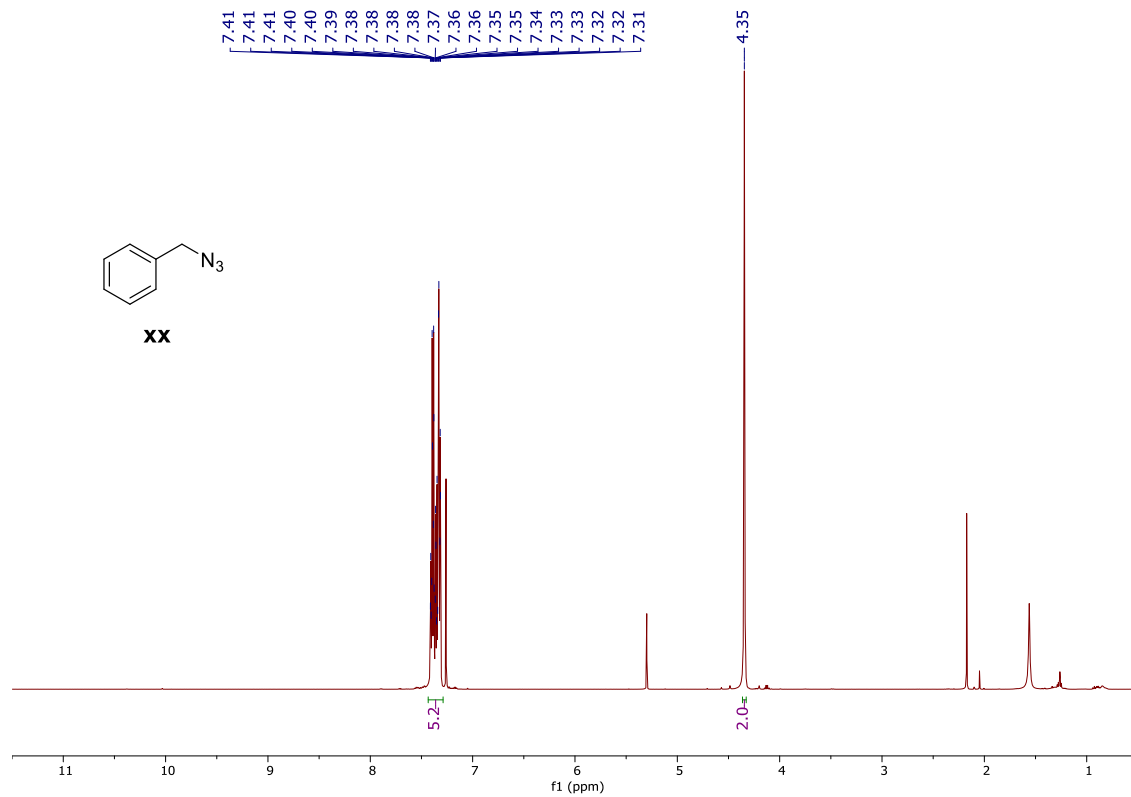
Anexo 98 - Espectro de IV do complexo **14**.



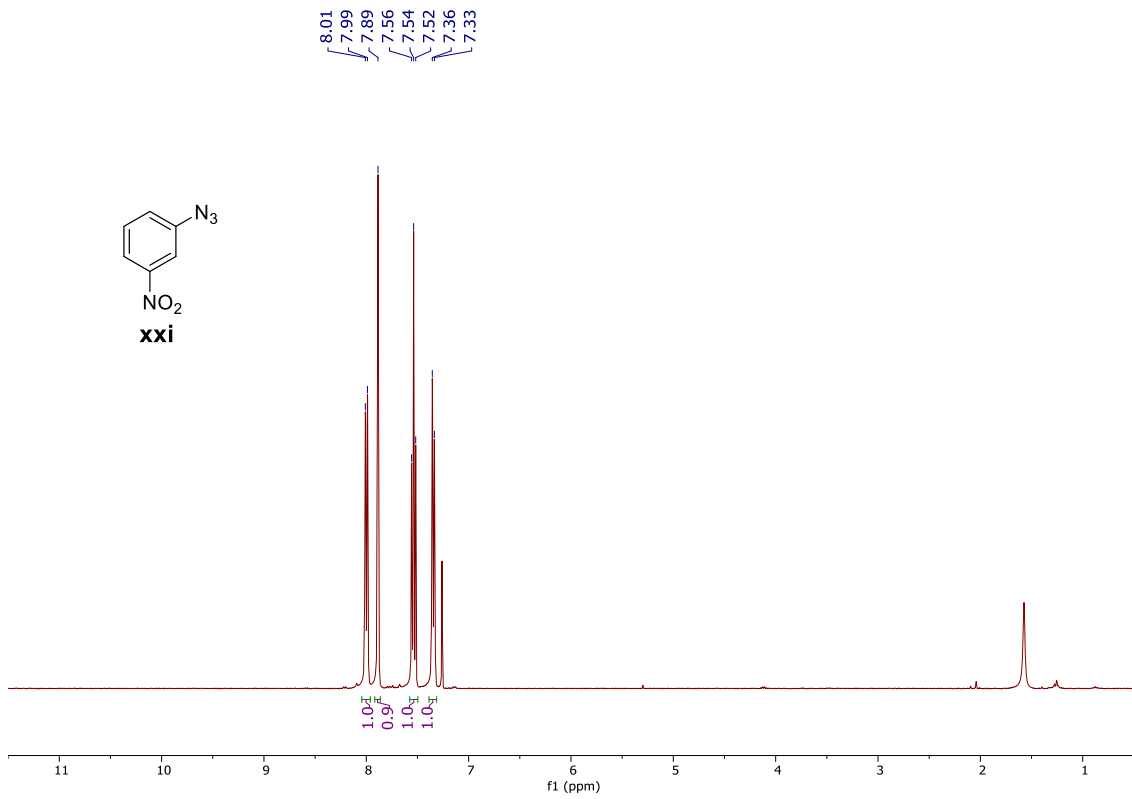
Anexo 99 - Espectro de ^1H RMN do complexo **14** em CDCl_3 .



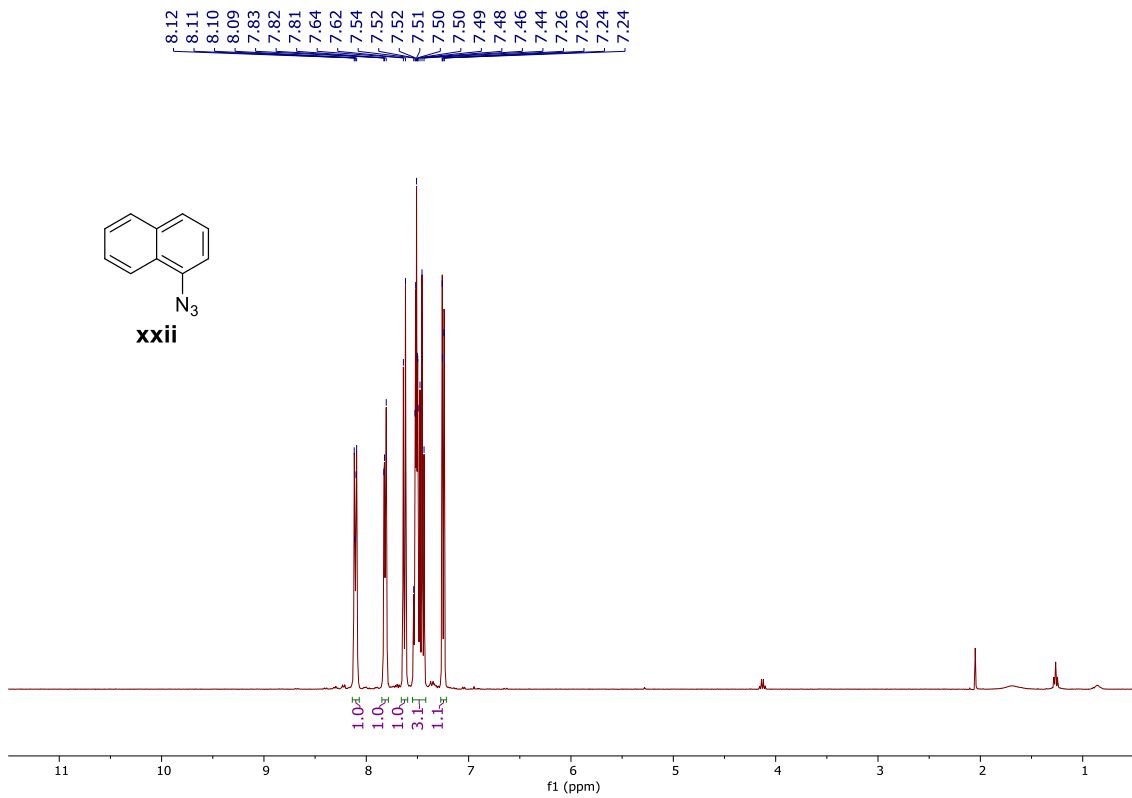
Anexo 100 - Espectro de ¹³C{¹H} RMN do complexo **14** em CDCl₃.



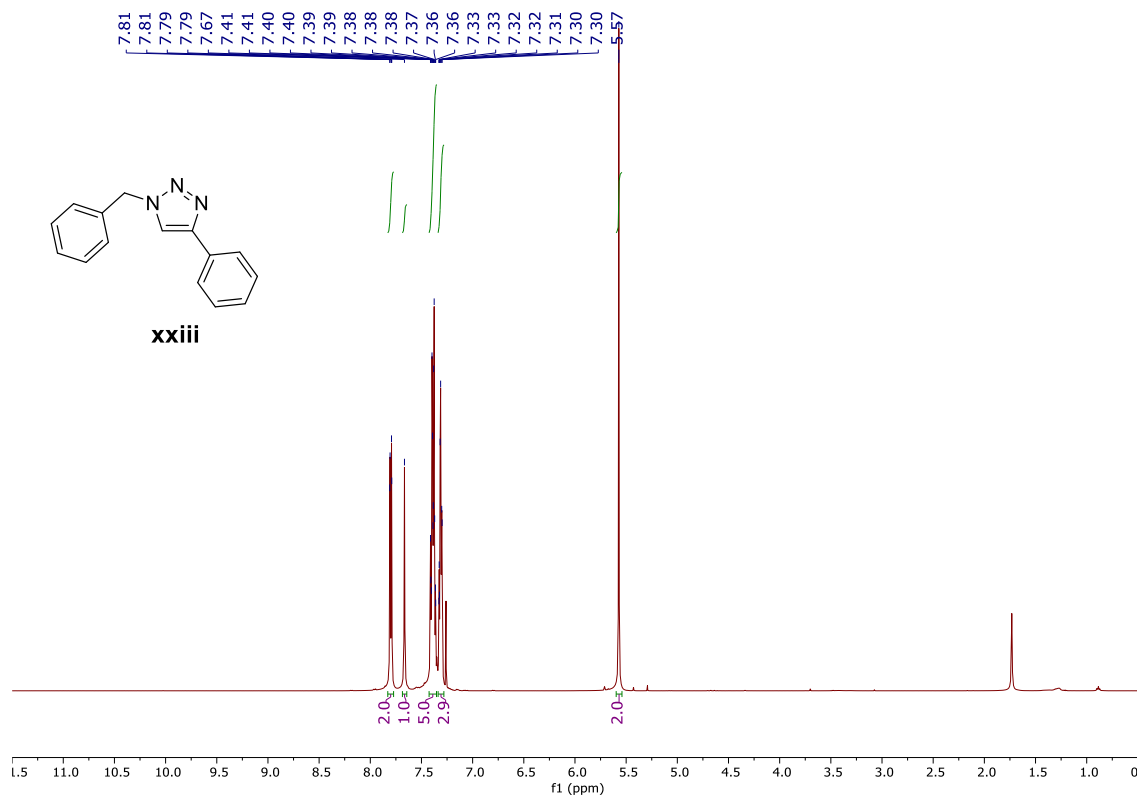
Anexo 101 - Espectro de ¹H RMN da azida **xx** em CDCl₃.



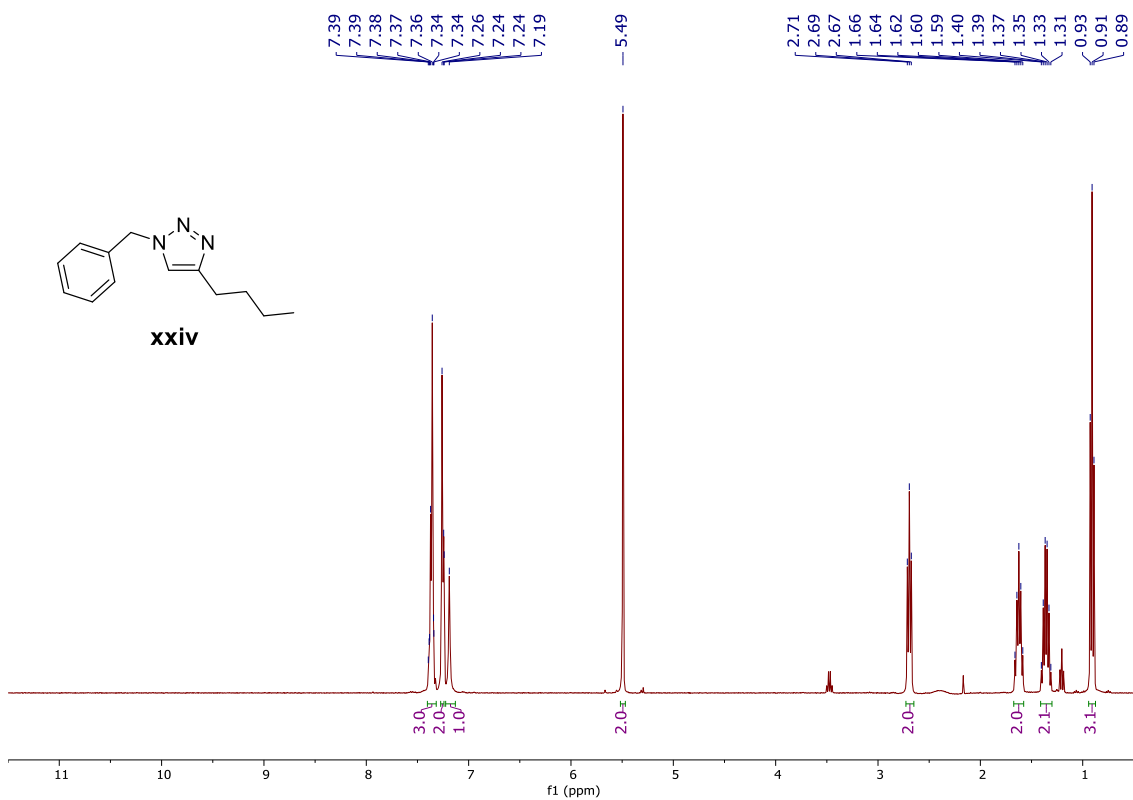
Anexo 102 - Espectro de ¹H RMN da azida **xxi** em CDCl₃.



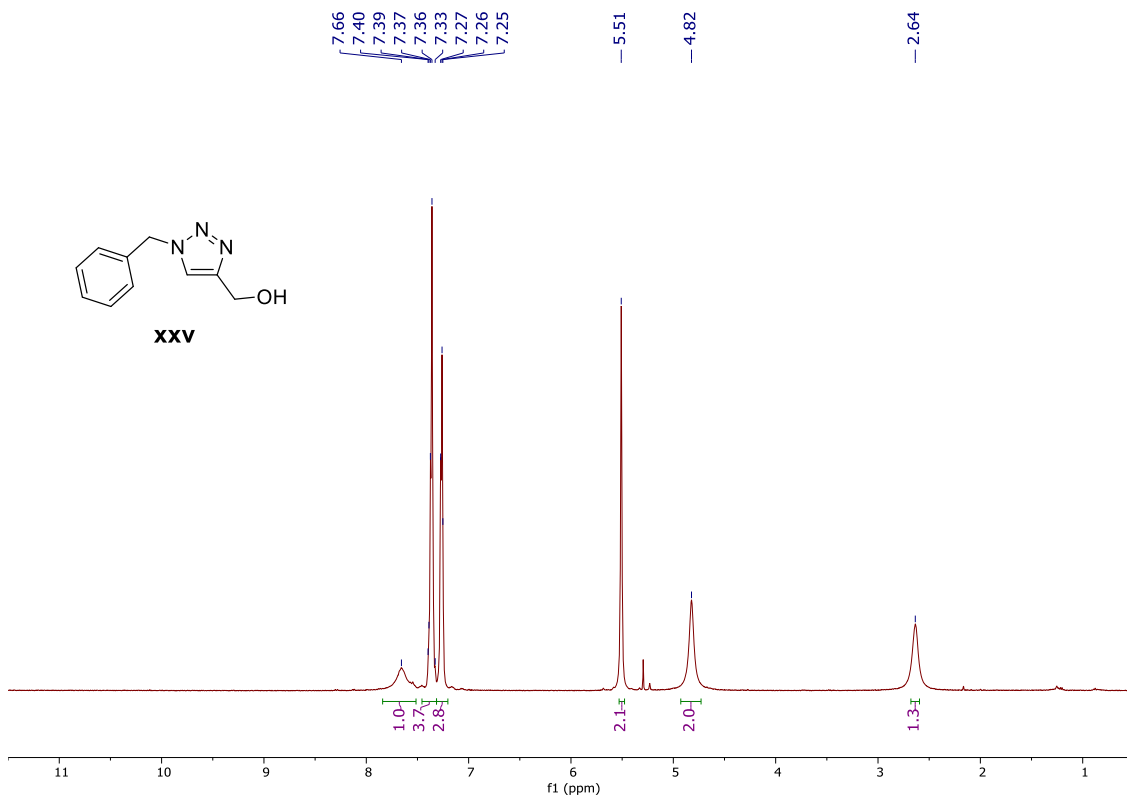
Anexo 103 - Espectro de ¹H RMN da azida **xxii** em CDCl₃.



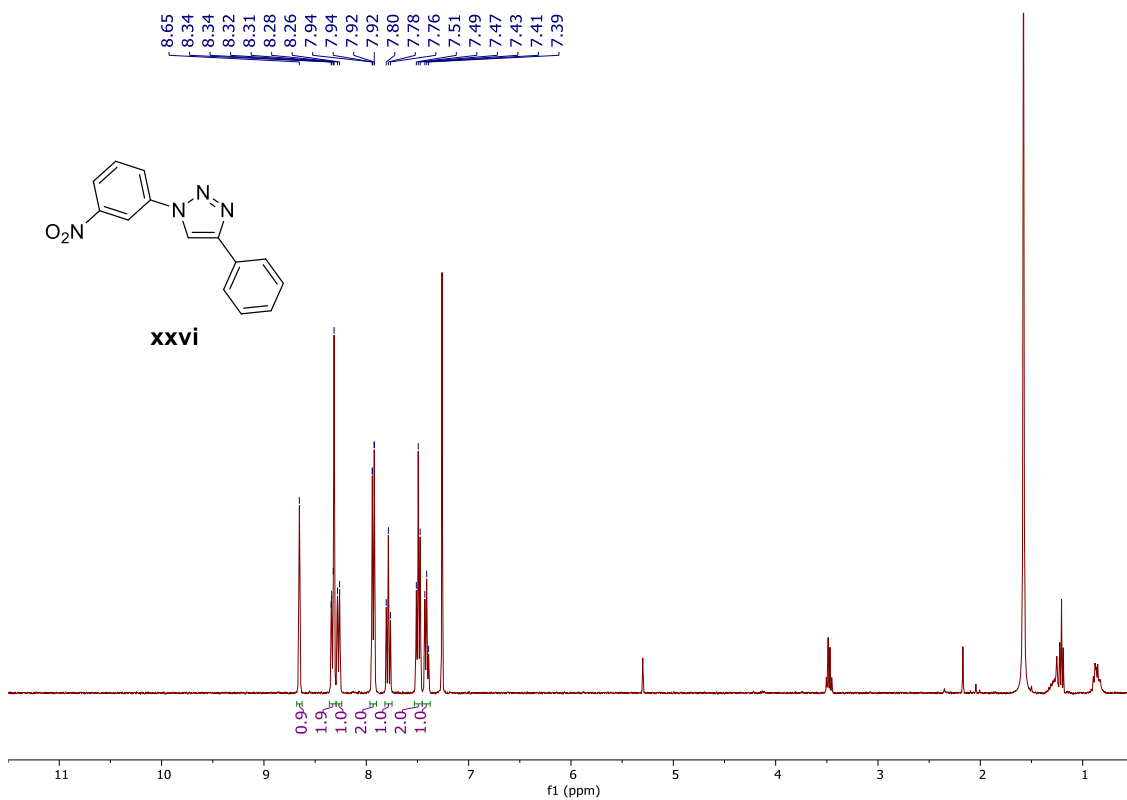
Anexo 104 - Espetro de ¹H RMN do triazole **xxiii** em CDCl₃.



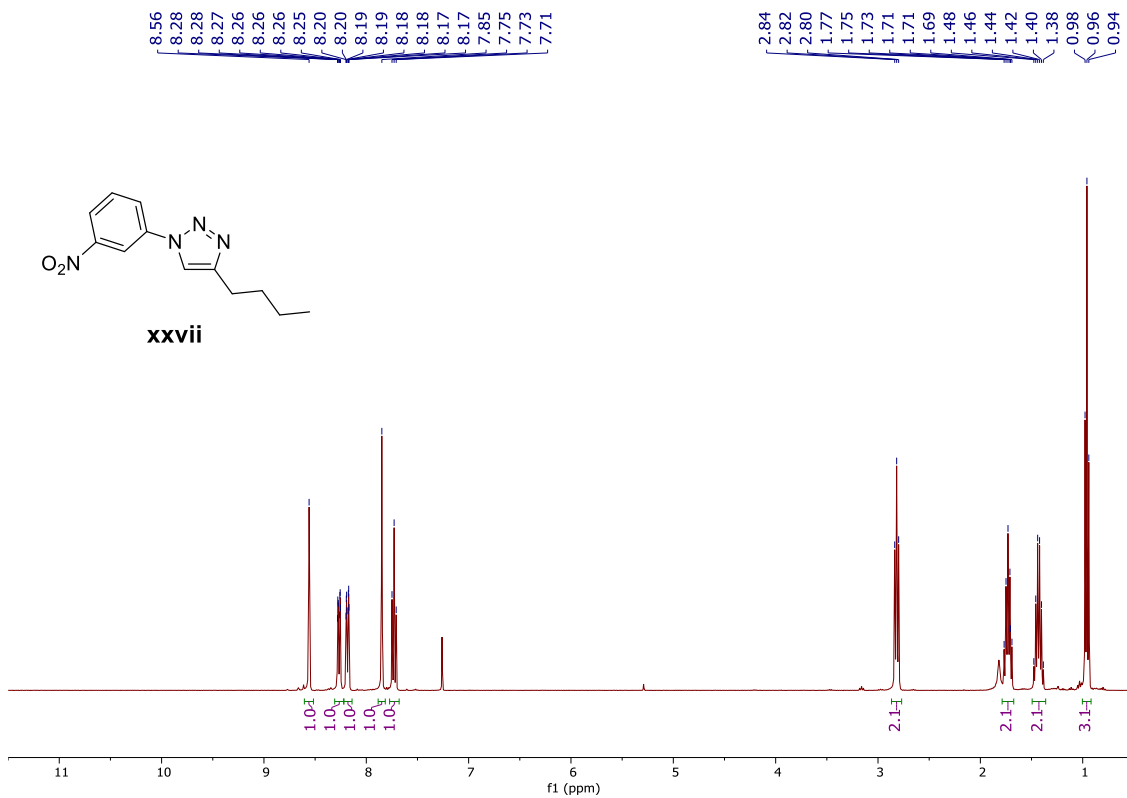
Anexo 105 - Espetro de ¹H RMN do triazole **xxiv** em CDCl₃.



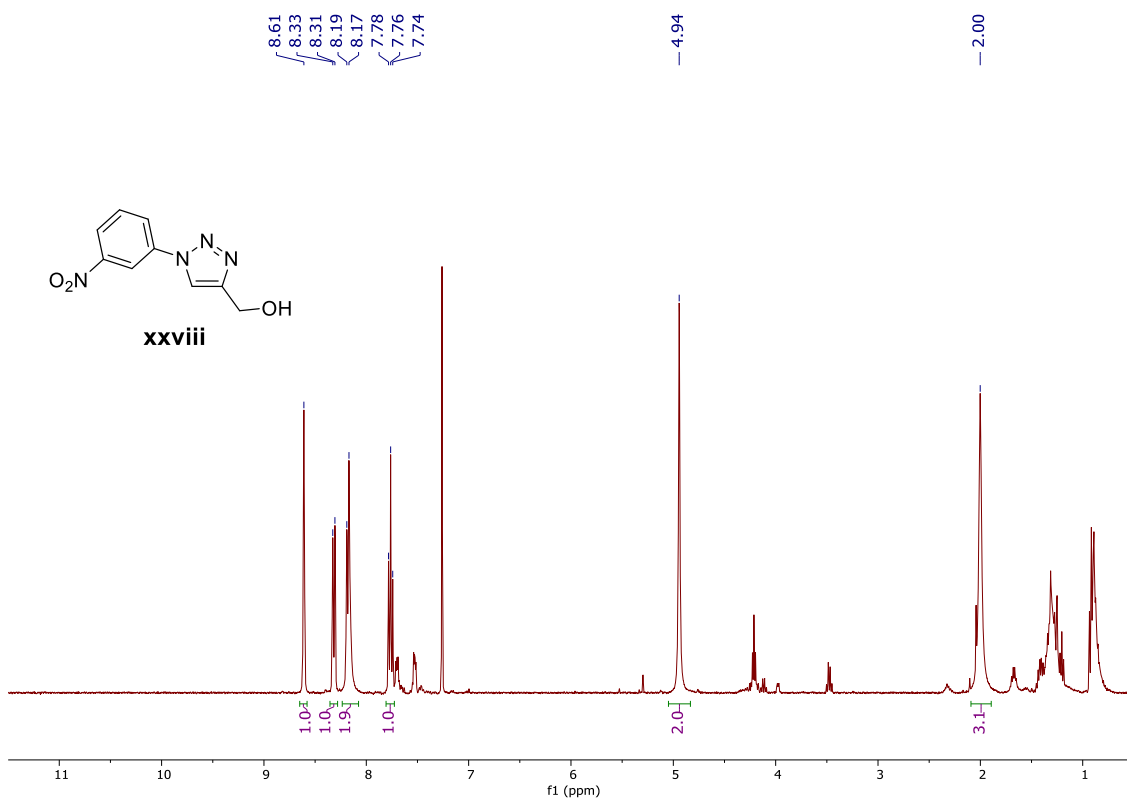
Anexo 106 - Espectro de ¹H RMN do triazole **xxv** em CDCl₃.



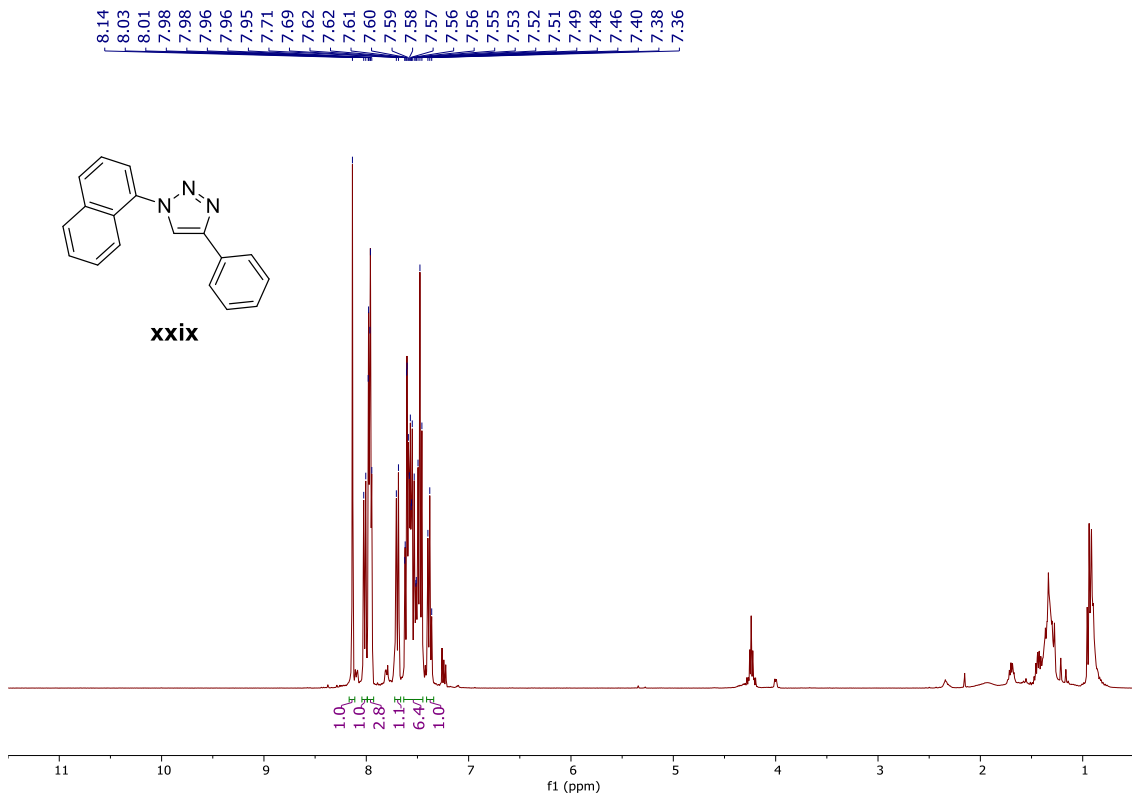
Anexo 107 - Espectro de ¹H RMN do triazole **xxvi** em CDCl₃.



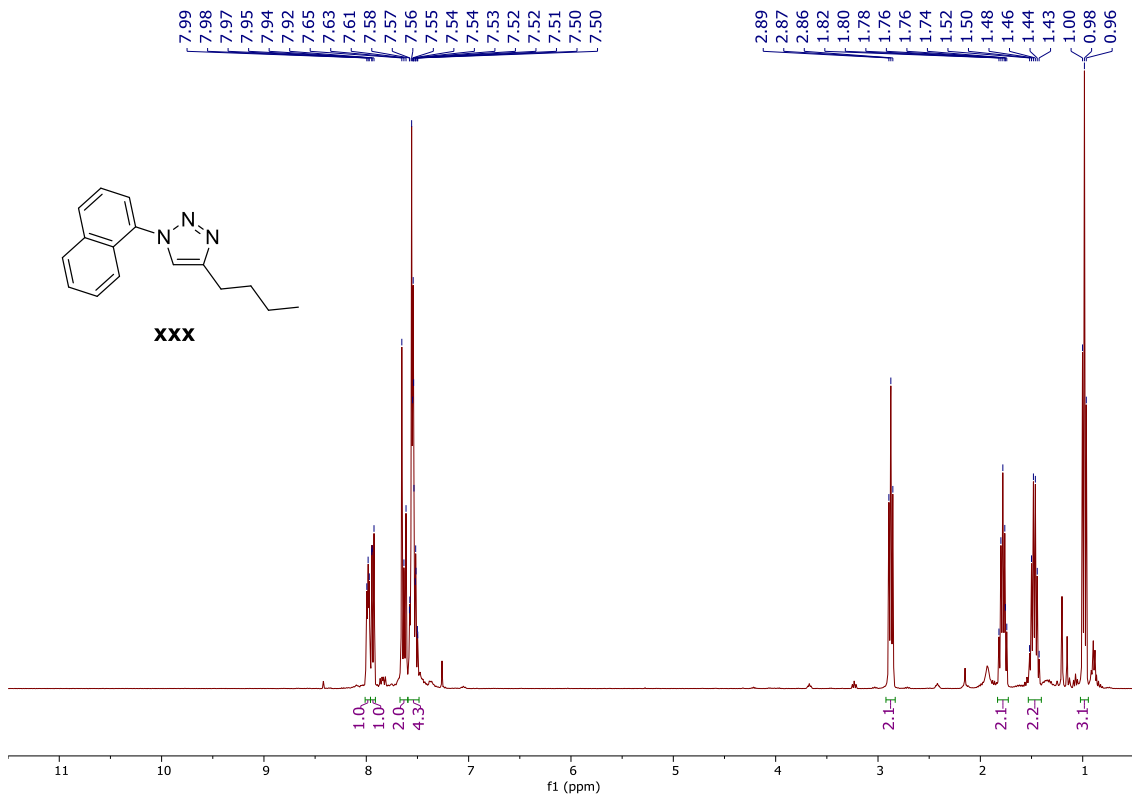
Anexo 108 - Espetro de ^1H RMN do triazole **xxvii** em CDCl_3 .



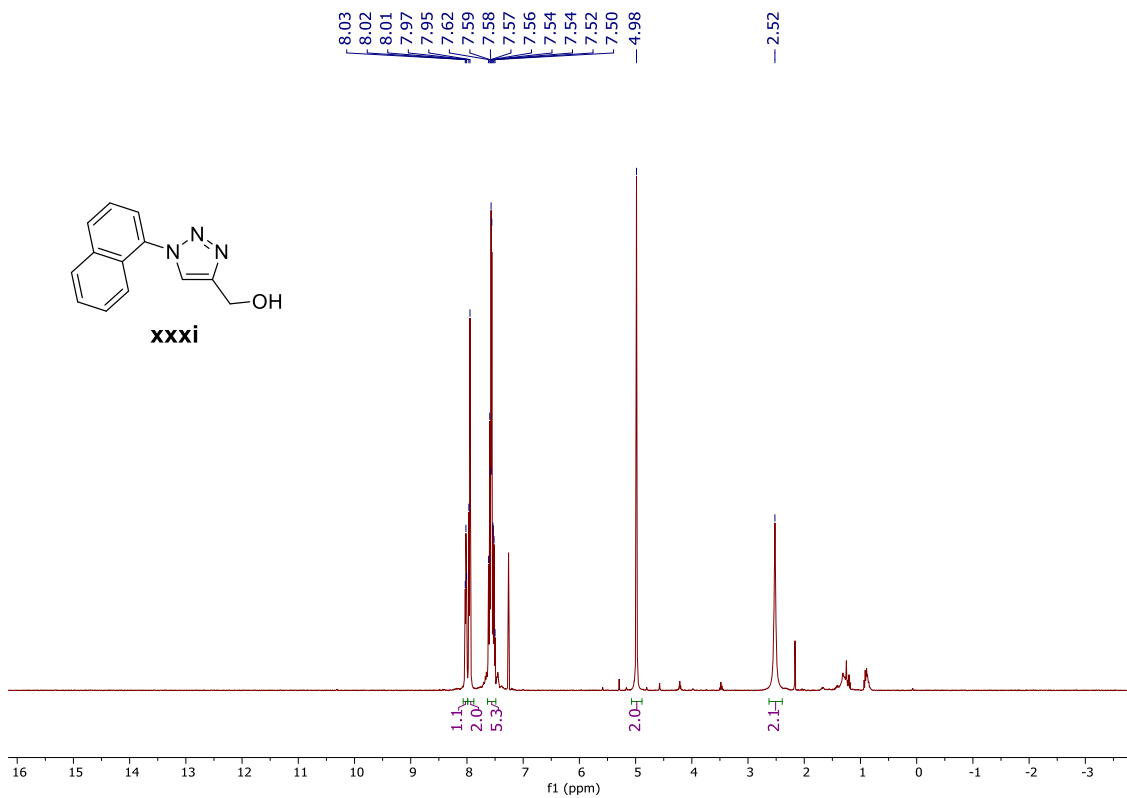
Anexo 109 - Espetro de ^1H RMN do triazole **xxviii** em CDCl_3 .



Anexo 110 - Espetro de ^1H RMN do triazole **xxix** em CDCl_3 .



Anexo 111 - Espetro de ^1H RMN do triazole **xxx** em CDCl_3 .



Anexo 112 - Espetro de ¹H RMN do triazole xxxi em CDCl₃.