



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOYCE ELLEN DE ALMEIDA SOUSA

**OBTENÇÃO DE UM NOVO LIGANTE SALOFEN DERIVADO DO CARDANOL E
SEUS COMPLEXOS DE Cu(II), Mn(II), Fe(II) E Co(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO CATALÍTICA**

FORTALEZA

2018

JOYCE ELLEN DE ALMEIDA SOUSA

**OBTENÇÃO DE UM NOVO LIGANTE SALOFEN DERIVADO DO CARDANOL E
SEUS COMPLEXOS DE Cu(II), Mn(II), Fe(II) E Co(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO CATALÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente

Coorientadora:
Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S697o Sousa, Joyce Ellen de Almeida.

OBTENÇÃO DE UM NOVO LIGANTE SALOFEN DERIVADO DO CARDANOL E SEUS
COMPLEXOS DE Cu(II), Mn(II), Fe(II) E Co(II) COM POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA /

Joyce Ellen de Almeida Sousa. – 2018.

91 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente .

Coorientação: Prof. Dr. Selma Elaine Mazzetto .

1. Catálise. 2. Complexos de salofen. 3. Fotofísica. 4. LCC. I. Título.

CDD 540

JOYCE ELLEN DE ALMEIDA SOUSA

**OBTENÇÃO DE UM NOVO LIGANTE SALOFEN DERIVADO DO CARDANOL E
SEUS COMPLEXOS DE Cu(II), Mn(II), Fe(II) E Co(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO CATALÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 20/09/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Aldísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho em especial ao meus pais, José e Helena, meu irmão Felipe, meu namorado Avelino e a todos meus familiares e amigos por estarem sempre comigo nos momentos importantes da minha vida e por terem contribuído de alguma forma na minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado força, ampliado meu horizonte e ter iluminado minha vida.

Aos meus pais José Melo e Helena Velma, meu irmão Felipe e meu namorado Avelino, por todo amor, carinho, força, educação, incentivo, apoio e dedicação em todos os momentos da minha vida.

À Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela orientação, conselhos, oportunidade de realizar este trabalho e por acreditar no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente, pela orientação, ensinamentos, amizade e paciência, durante toda jornada do desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco pelas conversas e discussões a respeito desse trabalho, além dos ensinamentos e sugestões.

Ao Prof. Dr. Tércio, pelas valiosas sugestões e disposição em ajudar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC, pela oportunidade de aperfeiçoamento e capacitação profissional.

Aos amigos do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos - LPT, Avelino, Fernando, Lucas, Rita, Kássia, Jéssica e Sara pela amizade, discussões, ensinamento e momentos de descontração.

Ao grupo de Eletroquímica e Corrosão, na figura da Profa. Dra. Adriana Nunes e de sua bolsista Camila, pelas análises de voltametria cíclica realizadas.

Ao CENAUREMN, na figura dos colegas Ryan, Avelino e João Paulo, pelas análises de RMN realizadas.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e a CAPES pelo auxílio financeiro para a realização desse trabalho.

À todos os professores da UFC, pelo grande aprendizado oferecido ao longo do curso.

À todos os meus amigos da UFC, pela amizade, convivência e pelos bons momentos que passamos juntos.

À todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“ Através do esforço, da atenção, da disciplina e do autocontrole, o sábio constrói para si uma ilha que nenhuma inundação pode dominar. “

Dhammapada

RESUMO

O desenvolvimento de novos produtos e processos a partir do aproveitamento ou da transformação de matérias primas renováveis incentiva o desenvolvimento desse trabalho. Baseando-se nessa ideia, este trabalho apresenta a síntese assistida por micro-ondas, a caracterização espectroscópica e eletroquímica do novo ligante *N,N'-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina* (hpbp) do tipo salofen, derivado do cardanol, seus complexos de Cu(II), Mn(II), Fe(II) e Co(II) e a aplicação catalítica na oxidação do R-limoneno e na redução do *p*-nitrofenol. Cardanol, um dos constituintes de Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o principal subproduto da agroindústria cearense, é um composto fenólico natural e renovável ideal para ser utilizado como material de partida para a síntese de ligantes do tipo salofen, um ligante π conjugado e tetradentado capaz de se coordenar com metais de transição. O método de síntese assistida por micro-ondas, apresentou um rendimento de 60% em um tempo reacional de 10 min. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) mostrou bandas em 1618 e na faixa 2917-2845 cm^{-1} correspondente a ligação do grupo imina e da cadeia lateral do cardanol, respectivamente. O RMN (^1H e ^{13}C) mostrou sinais em 8,63 e 163,52 ppm confirmando a estrutura proposta. Os complexos metálicos de Mn e Fe foram testados como catalisadores na epoxidação do limoneno, uma olefina de fonte renovável de grande importância no Brasil e na indústria de alimentos e cosméticos, e o complexo de Cu na redução do *p*-nitrofenol, um contaminante industrial. A epoxidação catalítica apresentou uma conversão de 100% em 5 min de reação e o estudo cinético de redução do *p*-nitrofenol mostrou a eficiência do catalisador com relação a redução do tempo reacional, de 60 min para 10 min, utilizando uma quantidade mínima de catalisador de 5 mg, com reciclos de 5 vezes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, os resultados deste trabalho visam contribuir para uma química mais limpa utilizando eficientes catalisadores de fonte renovável e um método de síntese que minimiza o uso do solvente, gerando redução do impacto ambiental, economia de tempo e energia e aproveitamento de subproduto.

Palavras-chave: Catálise. Complexos de salofen. Fotofísica. LCC.

ABSTRACT

The development of new products and processes from the use or transformation of renewable raw materials encourages the development of this work. Based on this idea, this work presents the microwave assisted synthesis, the spectroscopic characterization and voltammetry of the new ligand *N,N'-bis*(2-hidroxy-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina (hpbp), a salophen type ligand derived from cardanol and its Cu(II), Mn(II), Fe(II) and Co(II) complexes and the catalytic application in oxidation of R-limonene and reduction of *p*-nitrophenol. Cardanol, one of the constituents of cashew nut shell (CNSL) and the main by-product of the agricultural industry in Ceará, is a natural and renewable phenolic compound ideal to be used for the synthesis of salophen type ligand, a conjugated tetradentate π ligand capable of coordinating with transition metals. The method of microwave assisted synthesis presented yield 60% in a reaction time of 10 min. The absorption spectroscopy in the infrared (IR) region showed bands in 1618 and in the range of 2917-2845 cm^{-1} corresponding to imine group and the cardanol alkyl chain, respectively. The (^1H and ^{13}C) NMR showed signals in 8,63 and 163,52 ppm confirming the proposed structure. The metal complexes of Mn and Fe were tested as catalysts in the epoxidation of limonene, an olefin from a renewable source of major importance in Brazil and in the food and cosmetics industry, and the Cu complex in the reduction of *p*-nitrophenol, an industrial contaminant. The catalytic epoxidation showed a conversion of 100% in 5 min of reaction and the kinetic study of reduction of the *p*-nitrophenol showed the efficiency of the catalyst with reduction of the reaction time, from 60 min to 10 min, using a minimum amount of catalyst, 5 mg, with 5-fold recycles, following a pseudo-first-order model. Thus, the results of this work aim to contribute to the green chemistry using efficient catalysts of renewable source and a synthesis method that minimizes the use of the solvent, reducing environmental impact, saving time and energy and by-product utilization.

Keywords: Catalysis. Salophen complexes. Photophysics. CNSL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Esquema reacional da formação da base de Schiff.....	20
Figura 2	– Diferentes ligantes de salen e complexo.....	21
Figura 3	– Diagrama de Jablonski.....	23
Figura 4	– Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência causado A) ACQ e B) AIE.....	25
Figura 5	– ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH.....	26
Figura 6	– Isômeros conformacionais da forma enol do 2-(2' hidroxifenil)benzazol, onde X = O, S, NH ou Se, no estado fundamental.....	28
Figura 7	– Representação do caju, castanha e do LCC.....	31
Figura 8	– Principais constituintes do LCC.....	31
Figura 9	– A) Espectro eletromagnético. B) Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico. C) Modo de aquecimento convencional e por micro-ondas.....	32
Figura 10	– Produtos obtidos na epoxidação do (R)-limoneno, epóxidos internos cis (2a) e trans (2b), epóxidos externos cis (2c) e trans (2d) e diepóxido: SRR (3a), SRS (3b), RSR (3c) e RSS (3d).....	35
Figura 11	– Esquema reacional de obtenção do 2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido (CDN-FORM).....	38
Figura 12	– Esquema reacional de obtenção do ligante N,N-bis(2-hidroxi-4 pentadecilbenzaldeido) 1,2-fenilenodiamina (hpbp).....	39
Figura 13	– Esquema reacional de obtenção de metalação do salofen, em que M = Cu, Co, Mn e Fe.....	39
Figura 14	– Esquema de reação para a epoxidação do limoneno em que M = Cu, Co Mn e Fe.....	40

Figura 15	– Esquema de reação para redução do <i>p</i> -nitrofenol para <i>p</i> -aminofenol em que M = Cu, Co, Mn e Fe.....	41
Figura 16	– Proposta de mecanismo de obtenção do hpbp.....	44
Figura 17	– Espectro de RMN de ^1H do hpbp.....	46
Figura 18	– Espectro de RMN de ^{13}C do hpbp e B) espectro APT.....	47
Figura 19	– Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante (hpbp) e dos complexos [Mn(hpbp)], [Co(hpbp)] e [Fe(hpbp)] em pastilha de KBr.....	49
Figura 20	– Espectro vibracional na região do infravermelho do A) [Cu(hpbp)], B) da sílica e C) do material mobilizado na sílica, em pastilha de KBr.....	51
Figura 21	– Espectro de absorção do ligante hpbp em diferentes solventes.....	52
Figura 22	– Espectro de absorção dos complexos [Cu(hpbp)], [Mn(hpbp)] [Fe(hpbp)] e [Co(hpbp)].....	53
Figura 23	– Espectro de absorção, emissão e excitação do hpbp em (A) etanol e (B) diclorometano na forma concentrada (c) e diluída (d) sendo normalizada pelo pico de energia mais alta.....	54
Figura 24	– Espectro em 3D do hpbp em diclorometano A) em alta concentração e B) baixa concentração e em etanol C) alta concentração e D) baixa concentração.....	55
Figura 25	– Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) para a molécula do salofen em diclorometano.....	57
Figura 26	– Voltamogramas cíclicos do salofen (1,0 mM) em diclorometano a 100 mV s^{-1} por dez ciclos consecutivos.....	59
Figura 27	– Voltamogramas cíclicos do hpbp (1 mM) em diclorometano contendo TBAC (0,1 M) com velocidade de varredura entre 25 e 500 mV s^{-1} . B) Relação linear dos potenciais de picos anódico versus logaritmo neperiano da velocidade de varredura.....	60

Figura 28	– Produto da oxidação irreversível do salofen e formas do radical fenoxilo.....	60
Figura 29	– Voltammogramas cíclicos em do hpbp (linha vermelha), eletrólito suporte em (1 mM) em diclorometano com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ (linha preta) e, a linha azul em A) [Co(hpbp)], B) [Fe(hpbp)], C) [Cu(hpbp)] e D) [Mn(hpbp)].....	61
Figura 30	– A) Relação linear das correntes de picos anódica e catódica versus a raiz da velocidade de varredura para os picos do [Mn(hpbp)]. B) Relação linear dos potenciais de picos anódico e catódico versus logaritmo neperiano da velocidade de varredura para os picos do [Mn(hpbp)].....	62
Figura 31	– Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros para SiO ₂ (C e D) e o complexo SiO ₂ @[Cu(hpbp)] (A e B).....	63
Figura 32	– Epoxidação do limoneno por meio do DMDO utilizando o complexo [M(hpbp)] como catalisador, em que M=Mn ou Fe.....	64
Figura 33	– Proposta de mecanismo para a oxidação do limoneno por meio do DMDO na presença do [Fe(hpbp)].....	65
Figura 34	– Espectro de RMN de ¹ H do diepóxido de limoneno.....	66
Figura 35	– Espectro de RMN de ¹³ C do diepóxido de limoneno.....	67
Figura 36	– Espectro vibracional na região do infravermelho do diepóxido de limoneno e do limoneno.....	68
Figura 37	– Espectro vibracional na região do infravermelho do diepóxido de limoneno catalisado com os complexos [Fe(hpbp)], [Mn(hpbp)] e [Co(hpbp)].....	68
Figura 38	– Reutilização do catalisador [Fe(hpbp)] na reação de epoxidação do limoneno.....	69
Figura 39	– Redução do <i>p</i> -nitrofenol a <i>p</i> -aminofenol por NaBH ₄ catalisado por SiO ₂ @[Cu(hpbp)].....	70

Figura 40	– Variação no espectro de absorção no UV-Visível do <i>p</i> -nitrofenol em 400 nm.....	71
Figura 41	– Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação ao tempo de 400 nm.....	72
Figura 42	– Reutilização do catalisador $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ para a redução da <i>p</i> -nitrofenol com NaBH_4	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACQ	Ausência de emissão causada por agregados
AIE	Agregação Induzindo a emissão
APT	Attached Proton Test
BET	BrunauerEmmetTeller
BJH	Barret JoynerHalenda
C	Forma cetoenamina no estado fundamental
C*	Forma cetoenamina no estado excitado
[Cu(hpbp)]	Complexo com o íon Cu(II)
[Co(hpbp)]	Complexo com o íon Co(II)
CDN-FORM	2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido
CI	Conversão Interna
CIS	Cruzamento Intersistema
DMDO	Dimetil dioxirano
E	Forma enolmina no estado fundamental
E _I *	Forma enolmina no estado excitado
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
EPA	Environmental Protection Agency
ESPIT	Transferência de próton intramolecular no estadoexcitado
E ₂	Enol- <i>cis</i> aberta (solvatada)
E ₃	Enol- <i>trans</i>
E ₄	Enol- <i>trans</i> aberto
[Fe(hpbp)]	Complexo com com o íon Fe(II)
hpbp	<i>N,N'</i> -bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina
Ipa	Corrente de pico anódica
Ipc	Corrente de pico catódica
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
[Mn(hpbp)]	Complexo com com o íon Mn(II)
SiO ₂ @[Cu(hpbp)]	Complexo com o íon Cu(II) suportado com sílica gel
SBET	Área superficial específica
SFN	Nanosistema fluorescente superparamagnético
S ₀	Estado fundamental

S_1	Singlete eletronicamente excitada
S_2	Segundo estado singlete excitado
T_1	Estado tripleto
Δ_{ST}	Deslocamento de Stokes
v	Velocidade de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
2.1	Base de Schiff.....	20
2.2	Fotofísica.....	21
2.2.1	<i>Fluorescência de compostos orgânicos.....</i>	21
2.2.2	<i>Fatores que afetam a fluorescência.....</i>	23
2.2.2.1	<i>Formação de agregados em solução.....</i>	24
2.2.2.2	<i>Transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT)</i>	26
2.3	Química verde.....	29
2.3.1	<i>Fonte natural e renovável: LCC.....</i>	30
2.3.2	<i>Síntese assistida por micro-ondas.....</i>	32
2.3.3	Catálise.....	33
2.3.3.1	<i>Oxidação do limoneno.....</i>	34
2.3.3.2	<i>Redução de nitro compostos.....</i>	35
3	OBJETIVO.....	36
3.1	Geral.....	36
3.2	Específicos.....	36
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	37
4.1	Reagentes e solventes.....	37
4.2	Procedimento experimental.....	37
4.2.1	<i>Síntese do 2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido (CDN-FORM).....</i>	37
4.2.2	<i>Síntese do N,N-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido)1,2-fenilenodiamina (hpbp).....</i>	38
4.2.3	<i>Síntese dos complexos [Co(hpbp)], [Cu(hpbp)], [Mn(hpbp)] e [Fe(hpbp)].....</i>	39
4.2.4	<i>Preparação dos catalisadores heterogêneos suportados.....</i>	40
4.3	Testes catalíticos.....	40
4.3.1	<i>Oxidação do limoneno.....</i>	40
4.3.2	<i>Redução do p-nitrofenol.....</i>	41
4.4	Instrumentação e caracterizações.....	41

4.4.1	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C (RMN de ¹H e ¹³C).....</i>	41
4.4.2	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	42
4.4.3	<i>Síntese orgânica assistida por micro-ondas.....</i>	42
4.4.4	<i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.....</i>	42
4.4.5	<i>Espectroscopia de fluorescência.....</i>	42
4.4.6	<i>Voltametria cíclica.....</i>	43
4.4.7	<i>Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio.....</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Procedimento sintético da <i>N,N'-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina</i>.....	44
5.2	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) e de carbono (RMN de ¹³C).....	46
5.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	48
5.4	Propriedades fotofísicas - Absorção e emissão.....	51
5.5	Eletroquímica.....	58
5.6	Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	62
5.7	Atividade Catalítica.....	63
5.7.1	<i>Oxidação limoneno</i>.....	63
5.7.1.1	<i>Caracterização do diepóxido de limoneno</i>.....	65
5.7.1.2	<i>Estabilidade do catalisador</i>.....	69
5.7.2	<i>Redução p-nitrofenol</i>.....	70
5.7.2.1	<i>Reutilização do catalisador</i>.....	72
6	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE.....	84

1 INTRODUÇÃO

O salofen (*N, N'*-bis- (salicilideno) *o*-fenilenodiamina) é considerado um ligante versátil da química de coordenação devido à facilidade de síntese e diversidades estruturais. Este derivado das bases de Schiff tem um sistema π conjugado tetracentrado (NNOO) possuindo doadores moles e duros como sítios de coordenação, o que resulta em uma excelente capacidade de quelação com vários íons metálicos, como Zn^{2+} (HOSSEINI et al., 2010; UDHAYAKUMARI et al., 2011; VIVAS et al., 2016), Mg^{2+} (DONG et al., 2011), Cu^{2+} (CHENG et al., 2014; GOU et al., 2011), Al^{3+} (KHAN et al., 2016), Co^{2+} (MASOUDI et al., 2016), Fe^{2+} (ADAMSKI et al., 2014) e Mn^{2+} (ABDEL-RAHMAN et al., 2017).

A alta estabilidade e a versatilidade estrutural permitem o uso do agente quelante e seus complexos metálicos, em uma gama de aplicações; desde biológicas, tais como antifúngicas e antibacterianas até aplicações tecnológicas como, sensores, remoção de íons metálicos presentes em combustíveis, óleos lubrificantes e resíduos industriais, inibidores de corrosão e catalisadores (ABU-DIEF; MOHAMED, 2015; QIN et al., 2013; ZOUBI; KO, 2016). Um exemplo em particular é o catalisador de Jacobsen, um composto de coordenação de manganês com um ligante do tipo salen, *N,N*(bis-salicilideno) etilenodiamina, que é reconhecido por sua capacidade de transformar olefinas em epóxidos (HUANG et al., 2016). Assim, a potencial aplicação desses complexos em diversas áreas atrelado ao ligante tetracentrado desperta o interesse por esses materiais.

O desenvolvimento de ligantes para a química de coordenação a partir de reagentes de baixo custo e fontes renováveis de matéria-prima torna-se atrativo devido à redução do impacto ambiental e aumento da viabilidade econômica do processo. Em vista disso, o cardanol, principal constituinte do líquido da casca da castanha de caju (LCC), um resíduo agroindustrial de baixo custo, pode ser uma biomassa ideal para produzir compostos salofen com alto valor comercial.

O cardanol é um fenol com uma cadeia alifática pentadecílica na posição meta do anel aromático que permite uma alta eficiência de conversão para uma diversidade de materiais. O grupo reativo fenólico -OH permite uma variedade de reações químicas e a cadeia alquílica, que atribui um caráter apolar, contribui para uma flexibilidade funcional que influencia na organização estrutural e permite obter materiais com diferentes propriedades, tais como nanotubos, nanofibras, géis e surfactantes (BALACHANDRAN et al., 2013).

Diversos estudos têm relatado sobre o potencial uso de materiais à base de cardanol. Trabalhos anteriores descreveram o uso de meso-porfirina anfifílica derivada de cardanol em

filmes de Langmuir sendo aplicada como sensor de prometazina (SANDRINO et al., 2013). CLEMENTE et al., 2013, produziram um novo nanosistema fluorescente superparamagnético (SFN) interligado por interações de van der Waals, entre o lado cadeias de cardanol e ácido oleico, que podem ser usadas como um agente de imagem para contraste em células, bem como fotocatálise heterogênea.

Portanto, a síntese de compostos derivados desta fonte natural tem sido amplamente utilizada, o que possibilita o crescimento sustentável e econômico das regiões produtoras de caju, bem como a reutilização de um subproduto industrial com potencial de aplicação em diversas áreas, o que atende aos princípios para os princípios da Química Verde.

A riqueza e a diversidade funcional de materiais derivados do cardanol nos encorajam a obter um novo ligante salofen com interessantes propriedades ópticas, visto que esta nova base de Schiff tetracentrada pode coordenar-se com metais de transição, além de fornecer propriedades fotofísicas devido à modificação estrutural causada pela longa cadeia alifática, uma vez que causa um maior grau de flexibilidade estrutural e ampla solubilidade em muitos solventes orgânicos.

A principal característica do salofen é o equilíbrio enolmina-cetoenamina, onde a forma tautomérica enolmina (E) é predominante no estado fundamental e, quando excitada, a cetoenamina (C) é formada como resultado da transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESPI) (VIVAS et al., 2017). Este processo pode ser dependente do substituinte ligado aos anéis aromáticos e da polaridade do solvente (MATWIJCZUK et al., 2017). Em meios menos polares ou apróticos, o tautômero E é favorecido, enquanto que nos solventes próticos ou polares o tautômero C é favorecido. As moléculas de ESPIT têm aplicações optoeletrônicas, incluindo sensores de fluorescência, imagem de fluorescência e memória, lasers de transferência de prótons, OLEDs e WOLEDs (KWON; PARK, 2011).

Neste trabalho, apresentou-se a síntese assistida por micro-ondas (um método simples, econômico e eficiente em termos de tempo e energia, além de minimizar o uso de solventes e reduzir impactos ambientais), caracterização estrutural e eletroquímica, e as propriedades fotofísicas do novo ligante salofen *N,N'-bis*(2-hidroxi-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina (hpbp) e seus complexos metálicos [Mn(hpbp)], [Co(hpbp)], [Fe(hpbp)] e [Cu(hpbp)], derivados do cardanol. Esses novos materiais foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR), eletrônica na região do ultravioleta-visível, (UV-Vis), espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C e voltametria cíclica. Os aspectos estruturais do equilíbrio enol-ceto foram analisados utilizando medidas experimentais em diclorometano (solvente não protólico) e em etanol (solvente protólico).

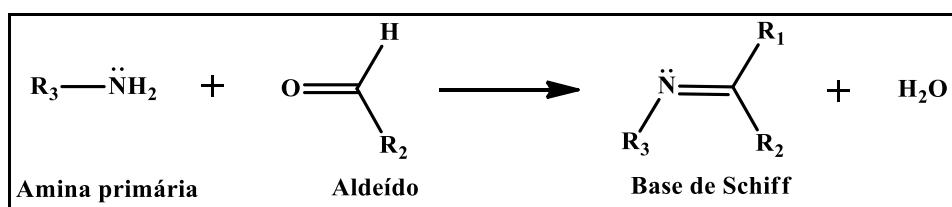
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Base de Schiff

Base de Schiff, também conhecida como imina ou azometano, foi descoberta pelo químico alemão Hugo Joseph Schiff (1834-1915) em seu estudo sobre bases orgânicas em 1864 (QIN et al., 2013). A síntese de formação do ligante é uma das mais antigas da química e desde então, tem desempenhando um papel fundamental e importante com ampla variedade de aplicações na ciência.

O material sintetizado pertence a uma classe de ligantes da química de coordenação contendo em sua estrutura um grupo funcional com uma dupla ligação entre o carbono e o nitrogênio, tendo fórmula geral $R_1R_2C=NR_3$, em que os grupos substituintes R_{1-3} podem ser o hidrogênio, alquil ou aril e são preparadas a partir de uma condensação de uma amina primária e um aldeído ou cetona, Figura 1.

Figura 1. Esquema reacional da formação da base de Schiff



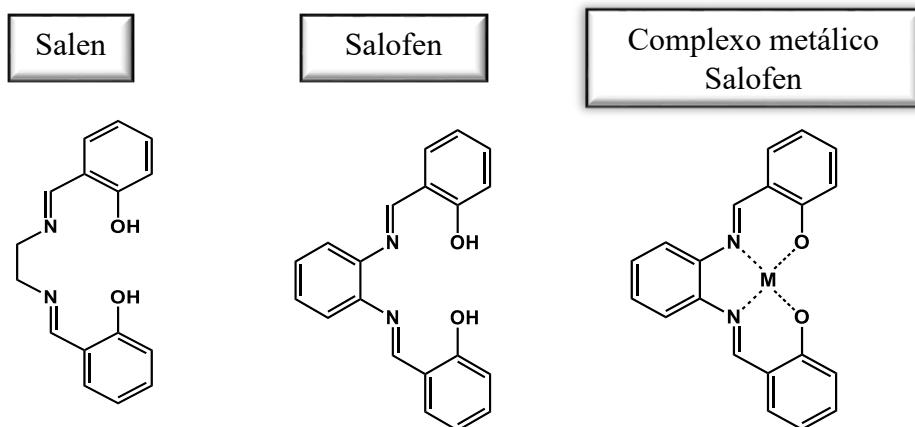
Fonte: Elaborada pela autora.

Os ligantes mais conhecidos são: o *N-N* (bis-salicilideno) etilenodiamina, chamado popularmente de salen, formado pela condensação do salicilaldeído e etilenodiamina e seus derivados, e o salofen, *N-N* (bis-salicilideno) *o*-fenilenodiamina e seus derivados, Figura 2. O salofen possui um sistema π conjugado tetradentado capaz de formar complexos mais estáveis com a maioria dos metais e de estabilizá-los em diferentes estados de oxidação (ABU-DIEF; MOHAMED, 2015; CHENG et al., 2013). O desenvolvimento e a caracterização desses complexos contendo ligantes base de Schiff, neste caso o salofen, oportuniza o desenvolvimento desse trabalho.

Esses complexos têm sido frequentemente estudados em diversas áreas e possuem inúmeras aplicações de importância biológica tais como: atividades antioxidantes (ABURAS et al., 2013), antifúngica, anti-inflamatória, antibacteriano; contra bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus pyogenes* (ABU-DIEF; MOHAMED, 2015),

anticâncer; inibindo a proliferação celular do câncer (TYAGI et al., 2015). Além de serem empregados como catalisadores e inibidores de corrosão em superfícies metálicas (ABU-DIEF; MOHAMED, 2015; ANSON et al., 2016).

Figura 2. Diferentes ligantes de salen e complexo



Fonte: Elaborada pela autora.

Estas moléculas caracterizam-se por apresentar ligação de hidrogênio intramolecular que favorece uma intensa emissão de fluorescência por meio do mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE, sigla em português, ou ESIPT) (KHAN; DATTA, 2017). Compostos que apresentam ESIPT têm sido de grande interesse devido à sua potencial aplicação em diversas áreas, o que leva a serem alvos recentemente de pesquisas (NISHINA; MUTAI; AIHARA, 2016; PENG et al., 2017; SANTOS et al., 2016; VIVAS et al., 2017). Esta característica motiva o estudo do comportamento fotofísico do salofen derivado do cardanol.

2.2 Fotofísica

2.2.1 Fluorescência de compostos orgânicos

A fotofísica é compreendida como o estudo dos mecanismos físicos que resultam da interação entre matéria e a radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta/visível, permitindo compreender e explorar as propriedades de uma molécula que são determinadas pela natureza e pela energia de seus estados eletronicamente excitados.

Uma transição eletrônica consiste na passagem de um elétron de um orbital molecular ocupado no estado fundamental (HOMO) para um orbital molecular desocupado no

estado excitado (LUMO) por absorção de um fóton. Dessa forma, neste processo diz-se que a molécula está, após absorção de radiação, em um estado excitado. Em compostos orgânicos, as transições eletrônicas envolvem os orbitais moleculares ligantes, não ligantes e antiligantes. As transições eletrônicas mais importantes para moléculas que apresentam ligações duplas e átomos com pares de elétrons isolados são as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (permitidas por simetria de orbital) e as do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (proibidas por simetria de orbital).

Uma vez promovida a um estado eletrônico excitado, a molécula pode experimentar diversos mecanismos de desativação até que retorne novamente ao estado fundamental. As formas de decaimento podem ser divididas em processos radiativos (fluorescência e fosforescência), onde há emissão de luz, e processos não radiativos - relaxação vibracional, conversão interna (CI) e cruzamento intersistemas (CIS) (LAKOWICZ, 2006; TURRO, 1991).

Fluorescência e fosforescência são fenômenos da luminescência, emissão da luz resultante do decaimento radiativo de uma espécie no estado eletronicamente excitado quando esta retorna ao estado fundamental, dependendo da natureza do estado excitado.

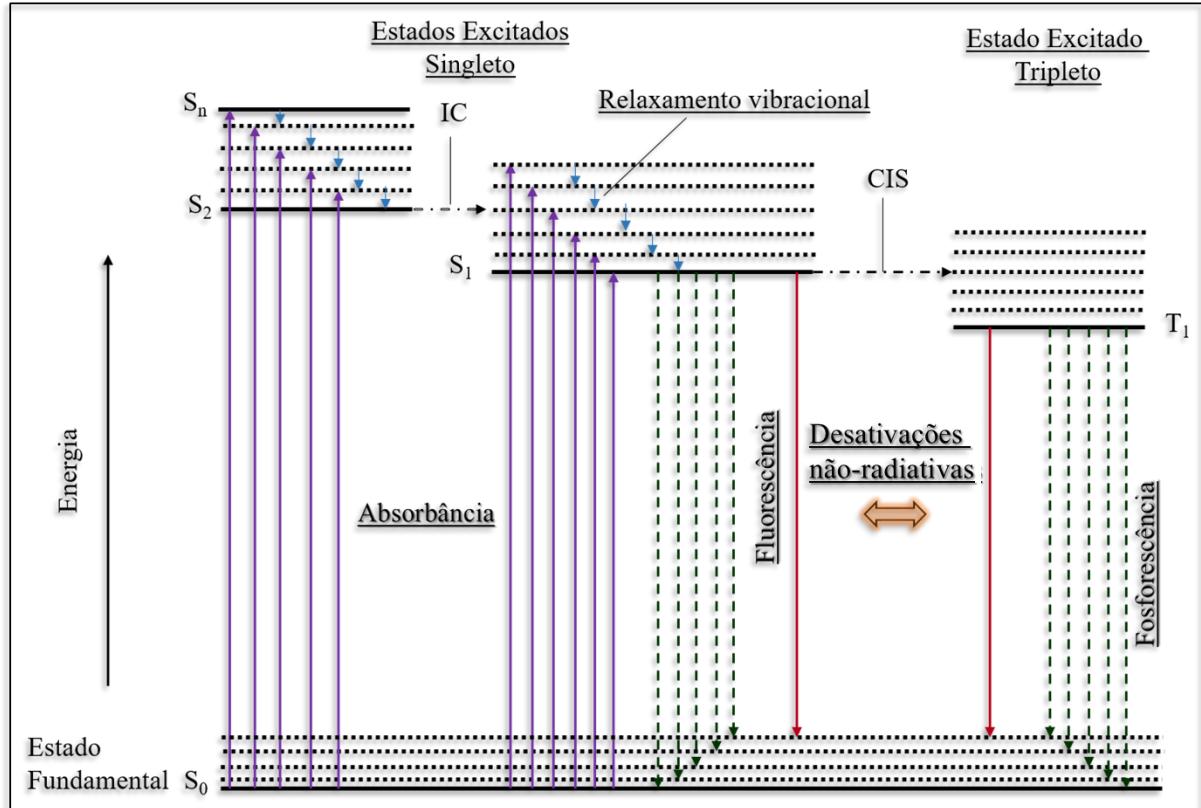
A fluorescência é um processo permitido por envolver estados de mesma multiplicidade de spin, no qual uma espécie singlete eletronicamente excitada (S_1) decai ao estado fundamental (S_0). Como consequência é um processo muito rápido (da ordem de 10^{-9} segundos). Cabe ressaltar que uma transição $S_0 \rightarrow S_1$ pode ser proibida por simetria de orbital, caso envolva orbitais moleculares com diferentes simetrias ($n \rightarrow \pi^*$) (LAKOWICZ, 2006; TURRO, 1991).

Normalmente um elétron não é excitado diretamente do estado fundamental para o estado tripleno (T_1), mas pode apresentar, através de um processo conhecido como cruzamento intersistemas, uma inversão de spin a partir do estado singlete excitado (S_1), atingindo assim, o estado tripleno (T_1). O processo de desativação radiativo a partir do estado tripleno é conhecido como fosforescência. A fosforescência é uma transição proibida, pois envolve estados de diferente multiplicidade de spin, ocorrendo do primeiro estado excitado tripleno para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$), e assim é um processo mais lento (da ordem de 10^{-3} segundos) que a fluorescência (LAKOWICZ, 2006; TURRO, 1991). No diagrama de Jablonski (Figura 3), são ilustrados alguns destes caminhos fotofísicos.

No diagrama S_0 representa o estado singlete fundamental, S_1 e S_2 representam o primeiro e segundo estado singlete excitado, respectivamente, e T_1 o primeiro estado tripleno excitado. As setas representam os processos de absorção (seta em roxo) e emissão (setas tracejadas em verde) de fótons, as horizontais tracejadas representam as transições não-

radiativas: Conversão Interna (CI), que são transições permitidas pela regra de spin $\Delta S=0$, e o Cruzamento Intersistema (CIS) que é em princípio, proibido pela mesma regra. As setas verticais em vermelho representam as transições não-radioativas.

Figura 3. Diagrama de Jablonski



Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.2 Fatores que afetam a fluorescência

Moléculas que apresentam estruturas relativamente rígidas, planar e ricas em elétrons π (como no caso das moléculas aromáticas) são potencialmente fluorescentes. Esses fatores são essenciais para a fluorescência tendo em vista que a rigidez molecular causa uma diminuição significativa no processo de desativação não-radiativo por CI devido à restrição de liberdade vibracional e a planaridade que aumenta a interação e a conjugação do sistema π de elétrons favorecendo a desativação radiativa.

A extensão do sistema de elétrons π (aumento da conjugação) leva a um descolamento dos máximos de absorção e de emissão para regiões de menor energia com comprimentos de onda mais longos (deslocamento batocrômico ou para o vermelho) e a um aumento do coeficiente de absorvidade molecular. As presenças de substituintes também podem afetar

as propriedades fotofísicas dos compostos aromáticos (LAVIS; RAINES, 2007). Em geral, compostos aromáticos substituídos com grupos doadores de elétrons (como OH, N=C) tem espectros de emissão mais largos e menos resolvidos comparados aos compostos não substituídos, como resultado de um maior caráter de transferência da transição eletrônica intramolecular das proveniente da interação do par de elétrons do heteroátomo com o sistema π aromático (LAKOWICZ, 2006).

Outro fator importante que afeta o mecanismo de fluorescência é a possibilidade de alterações estruturais no estado excitado. Entre essas alterações, encontram-se a formação de agregados e a transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)(KHAN; DATTA, 2017; LAKOWICZ, 2006). Essas alterações geralmente proporcionam um maior deslocamento entre o comprimento de onda máximo de absorção e o comprimento de onda máximo de emissão, conhecido como deslocamento de Stokes (Δ_{ST}), uma medida da perda de energia no estado excitado por uma molécula emissora. Normalmente, moléculas cujo espectro de emissão de fluorescência é deslocado batocromicamente, isto é, para a região de maior comprimento de onda (azul \rightarrow vermelho), apresentam maiores valores de deslocamento de Stokes, indicando que a espécie sofre uma grande perda de energia não-radiativa no estado excitado antes de decair radiativamente (LAKOWICZ, 2006). O deslocamento espectral é influenciado por diversos fatores, que podem ser estruturais, como a presença de grupos elétron-doadores no sistema, ou ainda externos como solventes de diferentes polaridades (solvatocromismo) (MATWIJCZUK et al., 2017; ZIÓŁEK et al., 2006).

2.2.2.1 Formação de agregados em solução

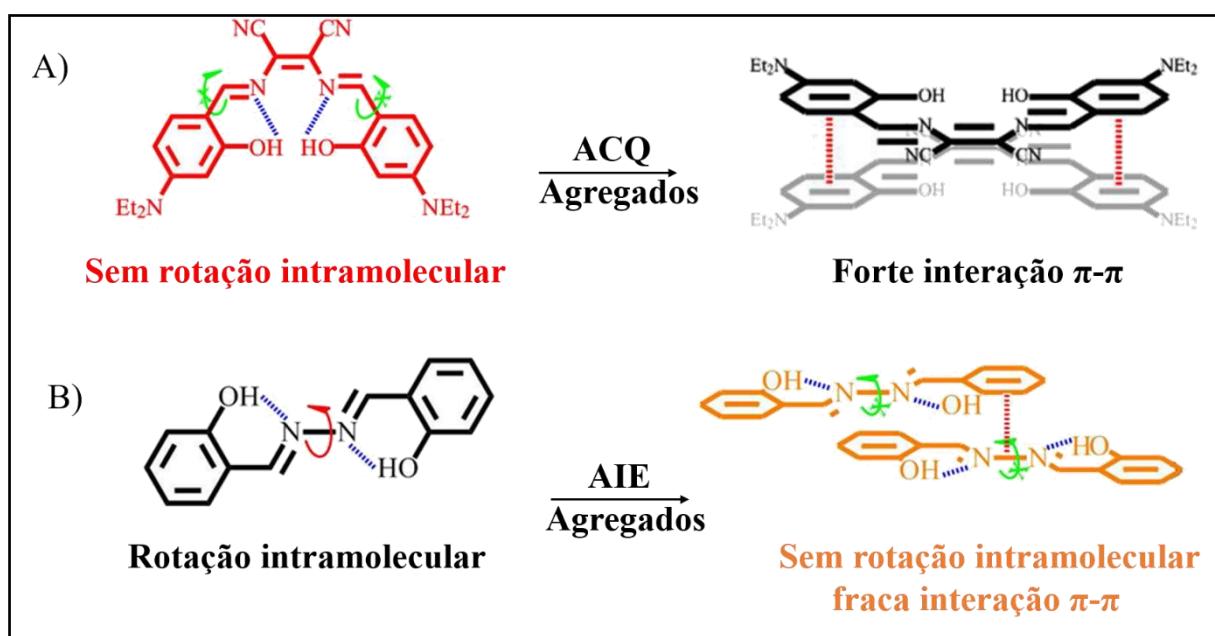
Um agregado pode ser considerado um aglomerado de algumas partículas ou moléculas, que se juntam devido às interações intermoleculares, sendo caracterizada pela sua estrutura espacial e pelo número de agregações, apresentando propriedades fotofísicas, geralmente, diferentes das moléculas livres em solução, resultando em alterações, tanto na localização como na forma das bandas espectrais de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência.

Usualmente estes agregados são formados com a orientação das moléculas em uma configuração face-a-face, em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, resultando em uma forte interação π - π entre as moléculas vizinhas. Essas interações π - π podem ser expressas diretamente pelas sobreposições em dois sistemas conjugados π (Figura 4), o que facilita a formação de excimeros, dímeros no estado excitado formados a partir da interação

entre uma molécula excitada e outra idêntica não excitada, que podem provocar a ausência de emissões, efeito conhecido como extinção de emissão causada por agregados (ACQ) (MA et al., 2016).

A formação de agregados também pode causar a indução de emissão (AIE) quando há rotação intramolecular e das interações π - π , o que ajuda a desativar as transições não-radiativas e ativa o caminho radiativo. Neste caso, as moléculas envolvidas estão associadas em um arranjo do tipo “cabeça-a-cauda”, Figura 4 B (MA et al., 2016).

Figura 4 . Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência causado A) ACQ e B) AIE



Fonte: Adaptação de MA, 2016.

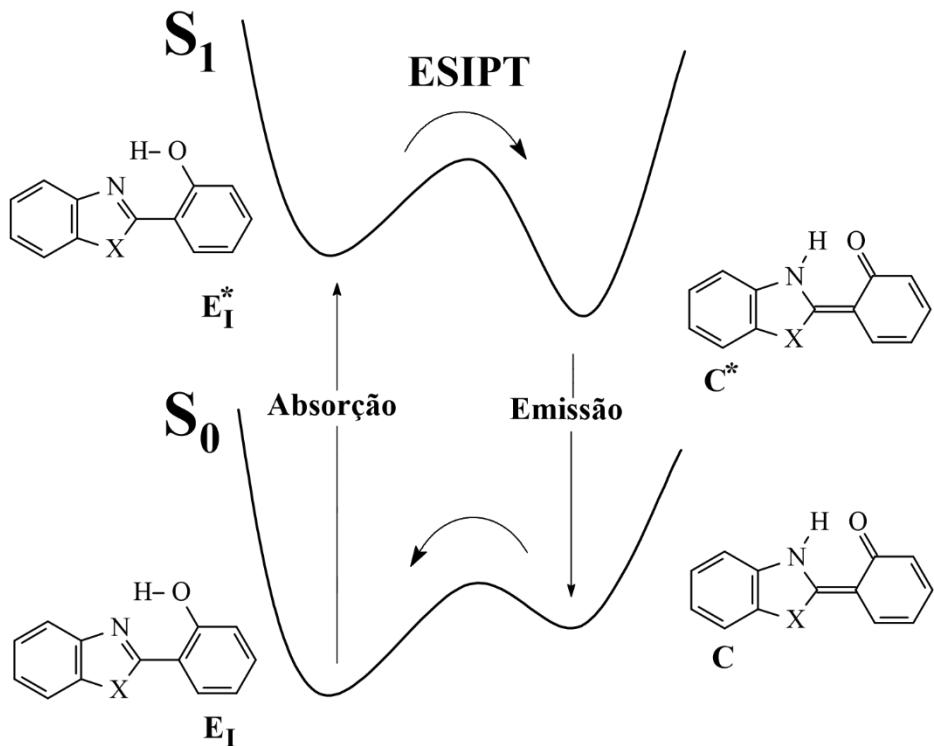
A formação dos agregados depende da estrutura da molécula, onde moléculas planares têm maior tendência de formar agregados, e do ambiente químico como pH, concentração, polaridade do solvente e temperatura. De maneira geral, a formação de agregados é diretamente proporcional ao aumento da concentração e inversamente proporcional ao aumento da temperatura. Isto indica que em soluções mais diluídas, as moléculas do fluoróforo apresentam-se mais espaçadas umas em relação às outras o que lhes conferem maior grau de liberdade para sofrer rotações deformando o sistema π conjugado e impedindo ou favorecendo outras interações intermoleculares, que afetam diretamente a fluorescência.

2.2.2.2 Transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT)

Moléculas que possuem ligação de hidrogênio intramolecular são capazes de apresentar fototautomerismo no estado excitado com consequente alteração estrutural que consiste na transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). As moléculas que apresentam ESIPT podem apresentar uma dupla emissão de fluorescência. A banda deslocada para menores comprimentos de onda é denominada de emissão normal, e a banda deslocada para maiores comprimentos de onda, com maior deslocamento de Stokes, denomina-se de banda ESIPT. Estas emissões são dependentes muitas vezes da polaridade do solvente, do pH, da ligação de hidrogênio entre o solvente e o soluto e da estrutura das moléculas em ambos estados fundamentais e excitados (PENG et al., 2017).

O mecanismo da ESIPT é apresentado na Figura 5, onde em solventes não polares e apróticos o confórmero enol-cis (os termos cis e trans usados nos compostos benzazólicos referem-se às posições relativas entre os átomos de nitrogênio do anel azólico e de oxigênio do grupo fenólico) representa a espécie predominante no estado fundamental (E_I), com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio.

Figura 5. ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH



Fonte: Adaptação de WANG , 2009.

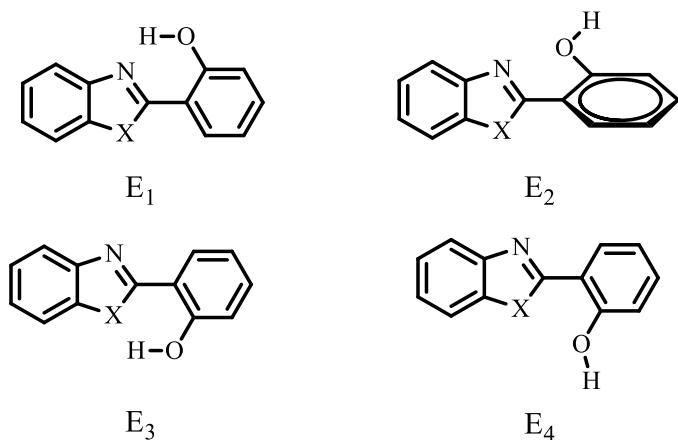
O mecanismo de ESIPT consiste na transferência de um próton entre um grupo ácido doador e um grupo básico receptor. No caso dos heterociclo em questão, a transferência se dá entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do anel azólico. O composto no estado fundamental enol-cis (E_1) é estabilizado pelo solvente e ao ser excitado vai para um nível de maior energia gerando o enol- cis excitado (E_1^*). Neste instante há uma rápida transferência do hidrogênio produzindo o tautômero ceto-cis excitado (C^*) que é mais estável. Uma vez que essa tautomerização ocorre com perda de energia conformacional, sua emissão é deslocada para menores energias, ou seja, para o vermelho retornando ao seu estado fundamental (C). A forma ceto fundamental (C) então tautomeriza novamente e volta ao estado enol-cis fundamental (E) fechando o ciclo fotofísico (DAENGNGERN; KUNGWAN, 2015; NISHINA; MUTAI; AIHARA, 2016; PENG et al., 2017; STASYUK; CYWI; GRYKO, 2016; WANG et al., 2009)

Com este processo ocorre uma significativa perda de energia e consequentemente uma emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes em virtude da nova organização estrutural e eletrônica da forma ceto gerada, assumindo uma estrutura de menor energia, onde o nível eletrônico fundamental S_0 e o primeiro nível eletrônico excitado singlete S_1 estão mais próximos, ou seja, menor diferença de energia (AFFELDT et al., 2014).

Um dos grandes fatores que influencia o mecanismo do ESIPT é a polaridade do solvente. Daengngern e Kungwan estudaram as interações entre as moléculas do solvente e os isômeros 2-(2'-hidroxifenil)benzazol e observou que há uma maior ou menor estabilidade dependendo dos isômeros conformacionais presentes no estado fundamental, Figura 7.

Em solventes polares próticos a forma enol-*cis* aberta (solvatada) (E_2) é estabilizada como consequência do enfraquecimento da ligação hidrogênio intramolecular entre os grupos doador e aceptor de próton, e da formação de uma ligação hidrogênio intermolecular com as moléculas do solvente. Em solventes apolares ou aprótico o confôrmero enol-*cis* (E_1) é mais estabilizado em virtude da ligação hidrogênio intramolecular, mas os confôrmeros enol-*trans* (E_3) e o enol-*trans* aberto (E_4) também podem ser estabilizados dependendo do heteroátomo do anel azólico (representado por X na Figura 6). Quanto maior for a eletronegatividade do heteroátomo maior a estabilização da forma E_3 , assim diminui a população da forma enol-*cis* e, por consequência, diminui a intensidade da banda de emissão da ESIPT em relação aos análogos benzotiazol (DAENGNGERN; KUNGWAN, 2015).

Figura 6. Isômeros conformacionais da forma enol do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, onde X = O, S, NH ou Se, no estado fundamental



Fonte: Adaptação de DAENGNGERN; KUNGWAN, 2015.

As espécies enol E_2 , E_3 e E_4 não favorecem a transferência protônica e são melhores estabilizadas (solvatadas) por solventes próticos, o que ocasiona a diminuição de espécies emissoras por ESIPT e consequentemente a diminuição da intensidade de emissão da banda relativa à ESIPT.

Essas alterações estruturais, com mecanismos de ESIPT e formação de agregados, são fatores essenciais que influenciam na emissão da fluorescência, assim como as condições do meio, temperatura, pH, solvente e concentração. Esses fatores resultam em uma alteração na diferença de energia entre os estados podendo ter uma maior ou menor estabilização molecular. Em geral o aumento da temperatura tem como consequência um aumento na eficiência dos processos de relaxamento vibracional (CI) na desativação do estado excitado. No entanto, por ser um fenômeno de tempo de vida relativamente curto, esse fator é menos crítico no caso da fluorescência, o que permite fácil observação do fenômeno na temperatura ambiente (LAKOWICZ, 2006; TURRO, 1991).

O aumento de temperatura geralmente resulta no aumento da eficiência de processos de relaxação vibracional na desativação do estado excitado. Esse fator é o menos crítico no caso da fluorescência, pelo curto tempo de vida desses processos, o que permite, na maioria dos casos, que os ensaios de fluorescência possam ser realizados à temperatura ambiente sem a necessidade de um estudo termocrômico (estudo da alteração da emissão em função da variação de temperatura) (LAKOWICZ, 2006; TURRO, 1991).

A dependência da fluorescência em relação ao pH nos sistemas de solventes próticos é relevante em moléculas aromáticas contendo grupos funcionais básicos ou ácidos,

sendo muito comum observar significativas mudanças nas propriedades luminescentes de moléculas protonadas e não-protonadas.

A natureza do sistema de solventes também é extremamente relevante e envolve diversos fatores que podem afetar significativamente a luminescência, como viscosidade, polaridade, e caráter prótico. A viscosidade de alguns solventes pode diminuir a taxa de colisões, pois interfere na difusão das moléculas no sistema. O aumento da polaridade pode causar significativas alterações tanto nas transições eletrônicas, quanto na possibilidade de realização de processos como ESIPT e formação de agregados, devido à maior estabilização de agrupamento com maior momento dipolo tais como $-\text{OH}$ e NH_2 , alterando assim a emissão de fluorescência.

Outra variável que afeta a emissão de fluorescência é a concentração das espécies no sistema. Diferente do processo de absorção, onde um aumento de concentração ocasiona aumento da absorção, na emissão de fluorescência, uma concentração muito elevada acarreta em um aumento da formação de agregados e da possibilidade de processos de supressão interna tais como conversão interna, diminuindo a eficiência da emissão de fluorescência. Portanto, para estudos de fluorescência, normalmente utiliza-se sistemas diluídos para minimizar esses efeitos e potencializar a eficiência quântica da fluorescência.

2.3 Química verde

A Química Verde é um ramo da química que foi definido pela primeira vez em 1991, por John Warner e Paul Anastas, membros da agência ambiental norte-americana Environmental Protection Agency (EPA), que propuseram 12 princípios para nortear a pesquisa em Química Verde que, fundamentalmente, resumem-se à busca da redução de resíduos, do uso de materiais e energia, do risco, da periculosidade e do custo de processos químicos (ANASTAS; WARNER, 1998). É uma linha de pensamento que tem se difundido cada vez mais a fim de resolver a problemática gerada pelas ações do homem ao longo do tempo na natureza, buscando incessantemente o desenvolvimento de novas tecnologias e reações químicas que não gerem poluição ao meio ambiente.

Assim, uma síntese ideal busca obter produtos a partir de reagentes de baixo custo e de fonte renovável de matéria prima, materiais derivados de plantas ou de outras fontes biológicas de origem natural que pode ser restabelecido pela natureza. Os materiais derivados de fonte natural se tornam um atrativo para o mercado industrial devido à redução do impacto ambiental e a viabilidade econômica do processo. Diante disso, o Líquido da Casca da Castanha

de Caju (LCC) é uma fonte vegetal de baixo valor agregado e é considerado uma das fontes mais ricas de lipídios fenólicos de origem natural, o que pode vir a se uma biomassa ideal para a obtenção dos compostos do tipo salofen (BALACHANDRAN et al., 2013; MAZZETTO; LOMONACO, 2017).

O desenvolvimento desses novos materiais atrelados a preservação do meio ambiente vem crescendo nos últimos anos e com isso, estimula o surgimento de novas estratégias e tecnologias de síntese e purificação como substitutas às convencionais. Neste contexto, os materiais derivados de fonte natural atrelados a tecnologia de síntese assistida por micro-ondas vem atraindo um grande interesse por parte das indústrias e de instituições de pesquisa por ser considerada como uma alternativa para a redução de impactos ambientais e econômicos, além de melhorar a eficácia e rendimento de muitas reações, devido à sua eficiência de energia.

2.3.1 Fonte natural e renovável: LCC

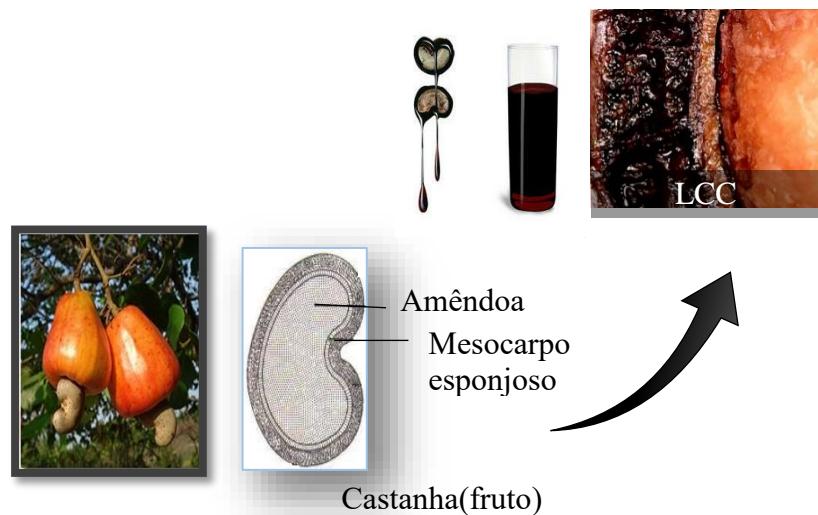
O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma árvore nativa do Brasil que tem como habitat a região litorânea, sendo cultivada principalmente pelo Ceará, seguida do Piauí e Rio Grande do Norte. O crescente cultivo tem se dado mundialmente na Índia, Brasil e Moçambique, com destaque para a Índia como maior produtor do caju, sendo seus produtos destinados a indústria de alimentos (MAZZETTO; LOMONACO, 2017).

O fruto do cajueiro, também conhecido por castanha de caju, possui um mesocarpo esponjoso na parte mais externa que é constituído pelo LCC, um líquido viscoso de coloração marrom escuro que representa 25% do peso da castanha, e na parte mais interna está situada a parte comestível do fruto, a amêndoas, Figura 7.

O LCC é um resíduo agrícola resultante do processo de beneficiamento das amêndoas da castanha de caju constituído por uma mistura de compostos fenólicos diferenciando entre si pelo grau de insaturações e a quantidade de hidroxilos ligada ao anel, sendo os principais constituintes o ácido anacárdico, cardol, cardanol e o 2-metilcardol, Figura 8.

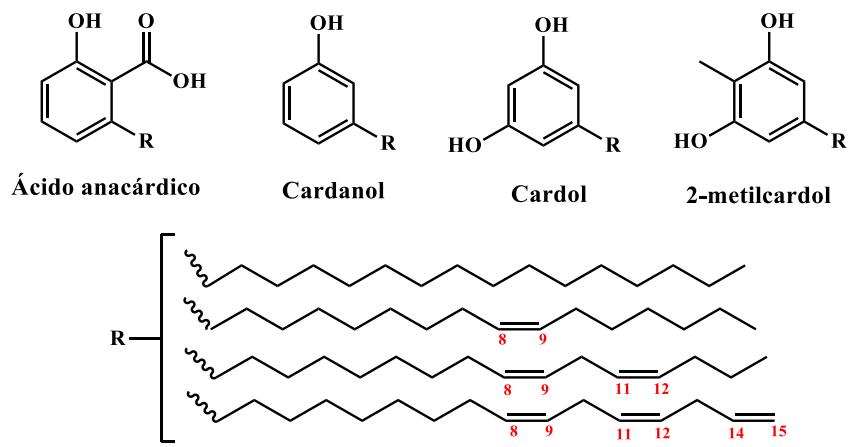
A obtenção desse resíduo pode ser realizada pela extração à frio, utilizando prensas ou solvente, produzindo o LCC natural, e pelo processo térmico-mecânico (*hot oil process*), onde o LCC é submetido a uma reação de descarboxilação do ácido anacárdico em altas temperatura, 190 °C, transformando-se em cardanol, produzindo o LCC técnico.

Figura 7. Representação do caju, castanha e do LCC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 8. Principais constituintes do LCC



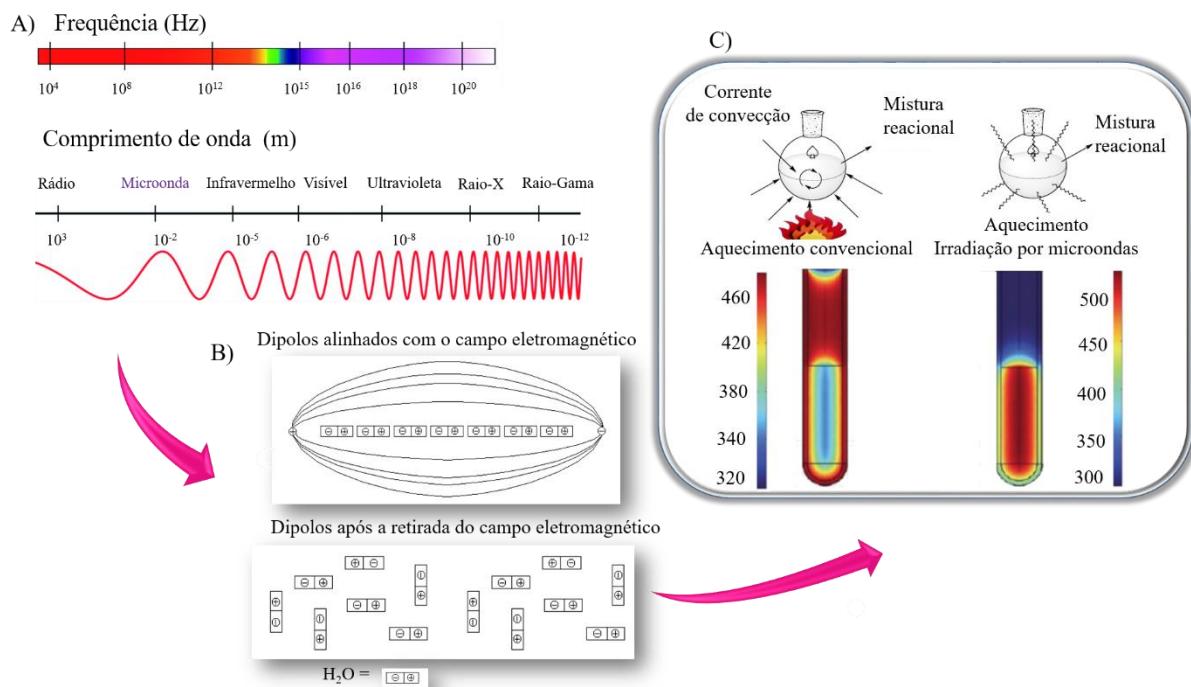
Fonte: Elaborada pela autora.

Os tipos de LCC diferem um do outro pela composição da mistura fenólica, sendo o natural constituído principalmente pelo ácido anacárdico (85%) e o técnico constituído principalmente pelo cardanol (80%). O LCC, tanto o natural como o técnico, apresenta diversas aplicações como obtenção de aditivos antioxidantes (MAIA et al., 2015), biocompositos (COSTA et al, 2014) e síntese de porfirinas como parte de um sistema fluorescente superparamagnético (CLEMENTE et al., 2013). De forma geral, a síntese de compostos derivados de fonte natural vem sendo amplamente utilizada, o que possibilita o crescimento sustentável e econômico das regiões que produzem o caju, além de reaproveitar um subproduto industrial com potencial aplicação em diversas áreas, o que reduz o impacto ambiental contribuindo com os princípios da Química Verde.

2.3.2 Síntese assistida por micro-ondas

A síntese pelo método do micro-ondas utiliza radiações eletromagnéticas de baixa frequências e com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, situando-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético. A energia associada as micro-ondas são baixas podendo ser classificada como uma radiação não ionizante, sendo seus efeitos precisamente térmicos. Assim, a micro-onda é uma forma de energia que pode vir a transmitir calor por meio da sua interação com o meio material, desde que o material seja suscetível à interação com as micro-ondas, por meio da migração de íons e rotação de dipolo (OLIVER KAPPE, 2008; PERREUX; LOUPY, 2001), Figura 9.

Figura 9. A) Espectro eletromagnético. B) Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico. C) Modo de aquecimento convencional e por micro-ondas



Fonte: Adaptação de SANSEVERINO, 2002 e HOZ, 2004.

Desta maneira, quando uma reação é irradiada com micro-ondas, a transferência de energia térmica ocorre com o alinhamento dos dipolos ou íons presentes na mistura reacional com o campo elétrico aplicado. Como o campo elétrico oscila os dipolos ou íons realinharam-se com a corrente elétrica alternada e, durante esse processo, a energia é perdida na forma de calor

por meio de fricção molecular e perdas dielétricas (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; KAPPE; DALLINGER, 2004).

A quantidade de calor gerado por este processo está diretamente relacionada às propriedades dielétricas das moléculas, quanto maior a constante dielétrica mais essa substância absorve radiação do micro-ondas, enquanto que a perda dielétrica corresponde a habilidade de transformar energia eletromagnética em calor. Por sua vez, o aquecimento usando radiação do micro-ondas proporciona um aquecimento mais eficiente, já que este é gerado internamente por absorção direta da radiação e com isso leva ao aumento da velocidade de reação, redução de produtos colaterais, maiores rendimentos e diminuição do tempo reacional (OLIVEIRA et al., 2017).

Diversos trabalhos têm sido publicados com a aplicação dessa técnica como por exemplo no trabalho de Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA et al., 2017) que realizaram a síntese de benzoxazinas e obtiveram 80% de rendimento com redução do tempo reacional de 2 horas para 6 minutos. Border et al., (BORDER; BLAIR; ANDREWS, 2015) produziram iminas com redução significativa do tempo reacional de dias para minutos, no entanto até o presente momento não há relatos na literatura de síntese de ligantes do tipo salofen por irradiação de micro-ondas.

Desta forma, este trabalho visa contribuir para uma química mais limpa utilizando fontes renováveis, método de síntese que minimiza o uso do solvente, gerando redução do impacto ambiental, economia de tempo e energia e aproveitamento de subproduto.

2.3.3 Catálise

A catálise é um processo fundamental, eficiente e seletivo para a síntese de moléculas, gerando menos resíduos tóxicos e economia de energia. Nesse processo, o catalisador é adicionado em pequenas quantidades à reação proporcionando um novo mecanismo energeticamente mais favorável para a formação dos produtos, com uma menor energia de ativação, e assim aumentando a velocidade da reação. Desta forma, a atividade catalítica tem gerado grande importância industrial, promovendo produtividade, economia de tempo e energia, e redução do impacto ambiental causado pela atividade industrial, assim a catálise contribui para uma química mais limpa, sendo um dos princípios elementares da Química Verde.

Assim, os processos catalíticos desenvolvidos nesse trabalho procuram utilizar catalisadores metálicos de fonte renovável com foco na atividade catalítica de oxidação do limoneno e na redução de nitro compostos.

2.3.3.1 Oxidação do limoneno

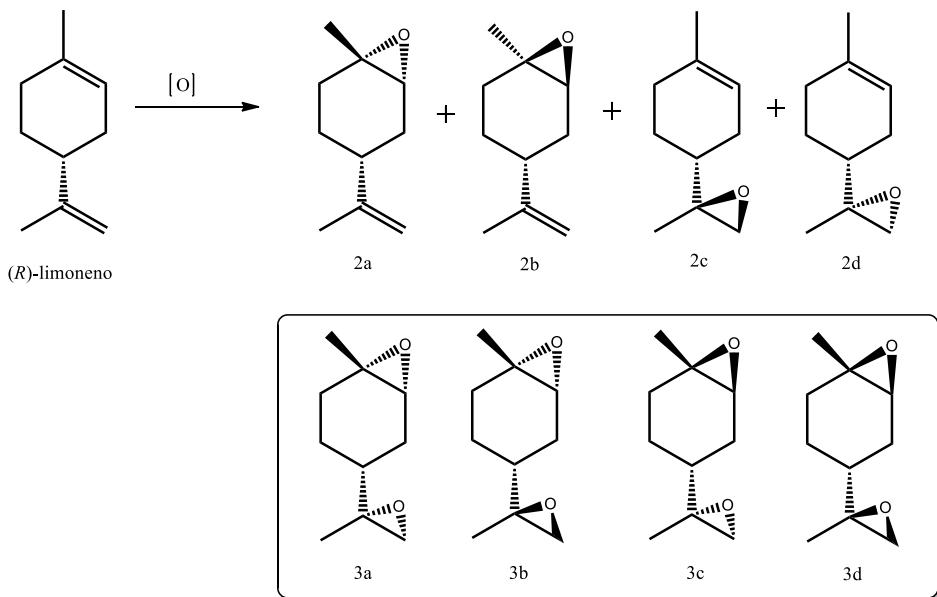
A oxidação catalítica de olefinas de fontes renováveis tem sido alvo de pesquisa em todo o mundo, devido à uma grande variedade de produtos químicos formados, como polímeros, dióis e aminoácidos, além de intermediários para a indústria de fármacos, lubrificantes, têxtil, surfactantes, cosméticos e para síntese orgânica (BITTERLICH et al., 2007) obtidos a partir do produto da oxidação.

Diante disso, o limoneno, um terpeno de baixo custo facilmente obtido por extração do óleo cítrico, sendo encontrado na natureza na forma de dois isômeros ópticos, sendo o isômero R encontrado na laranja e o isômero S no limão, se torna bastante atrativo, pois os processos epoxidativos do limoneno aumentam seu valor agregado, uma vez que os produtos de oxidação são de grande interesse para a indústria de fármacos, aromas e fragrâncias (CIRIMINNA et al., 2014). Adicionalmente, a epoxidação destes compostos é muito promissora, visto que os seus epóxidos são reagentes chave e versáteis para várias reações, e para a fabricação de biopolímeros, policarbonatos, resina epóxi, entre outros (AURIEMMA et al., 2015; BYRNE et al., 2004; DIXON; CARLSON; BRIGGS, 1983; HAUENSTEIN et al., 2016; WILLIAMS; HILLMYER, 2008).

No entanto, a maioria dos sistemas catalíticos é pouco ativo na epoxidação de alquenos com duplas ligações terminais. Epóxidos de olefinas terminais são intermediários importantes para síntese de fármacos, especialmente quando a molécula contém um segundo grupo funcional, mas a baixa densidade eletrônica das α -olefinas diminui sua reatividade frente a um átomo de oxigênio eletrofílico. Assim, a oxidação seletiva de terpenos, como por exemplo, a do (R)-limoneno mostrada na Figura 10, é difícil de ser conseguida. (ARENDS; SHELDON, 2002).

Desta forma, este trabalho surge com uma abordagem eficiente e ecológica da epoxidação do limoneno para o dióxido de limoneno com altos rendimentos e menor tempo reacional utilizando os complexos de salofen, como catalisador, e o dimetil dioxirano (DMDO) como agente oxidante que pode ser facilmente sintetizado *in situ* pela reação de uma cetona, na maioria das vezes acetona e uma solução aquosa de peroximonossulfato de potássio, comercialmente conhecido sob o nome de Oxone (CHARBONNEAU et al., 2018).

Figura 10. Produtos obtidos na epoxidação do (R)-limoneno, epóxidos internos cis (2a) e trans (2b), epóxidos externos cis (2c) e trans (2d) e diepóxidos SRR (3a), SRS (3b), RSR (3c) e RSS (3d).



Fonte: Elaborada pela autora.

2.3.3.2 Redução de nitro compostos

Uma das reações mais comumente utilizadas como padrão para estudar a atividade catalítica de novos catalisadores é a redução de nitro compostos. Estes compostos são considerados como um dos poluentes que mais ocorrem em águas residuais provenientes de indústrias na produção de pesticidas, corantes sintéticos e herbicidas (KHORSHIDI; GHORBANNEZHAD, 2017), como, por exemplo, o *p*-nitrofenol. Entretanto, o *p*-nitrofenol pode ser facilmente convertido em aminofenol, um importante intermediário utilizado na indústria farmacêutica, na presença de um agente redutor. O borohidreto de sódio (NaBH_4) é o agente redutor mais utilizado, e em meio aquoso sob condições ambientais, junto com catalisadores heterogêneos suportados, geralmente sílica, alumina e outros, apresentam grande potencial de aplicação nas reações de oxirredução utilizadas no tratamento de água contaminada.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

- ✚ Sintetizar e caracterizar um novo ligante salofen derivado do cardanol e seus complexos metálicos com os íons, Mn(II), Fe(II), Co(II) e Cu(II) e avaliar a atividade catalítica desses complexos nas reações de oxidação do limoneno e na redução do *p*-nitrofenol.

3.2 Específicos

- ✚ Sintetizar o precursor 2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido derivado do cardanol.
- ✚ Sintetizar o ligante *N,N*-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido)1,2-fenilenodiamina (hpbp) usando o método de síntese assistida por micro-ondas.
- ✚ Sintetizar os complexos metálicos [Mn(hpbp)], [Fe(hpbp)], [Co(hpbp)], e [Cu(hpbp)], utilizando o método de síntese assistida por micro-ondas.
- ✚ Caracterizar o ligante e os complexos metálicos obtidos usando as técnicas FT-IR, RMN de¹H e ¹³C e voltametria cíclica.
- ✚ Realizar o estudo fotofísico em solução destas estruturas por meio de técnicas espectroscópicas de absorção de luz na região do ultravioleta-visível e emissão de fluorescência no estado estacionário.
- ✚ Realizar os estudos catalíticos de oxidação do (R)-limoneno utilizando o dimetil dioxirano e os complexos metálicos de Mn(II), Fe(II) e Co(II) acompanhando as reações por meio do FT-IR e RMN de¹H e ¹³C.
- ✚ Realizar os estudos catalíticos de redução do *p*-nitrofenol utilizando borohidreto de sódio e os complexos metálicos de Mn(II), Fe(II) e Co(II) e Cu(II) acompanhando as reações por meio da espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta-visível.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram: 3-pentadecilfenol (90%, cardanol hidrogenado), tetracloreto de estanho (IV) (98%), paraformaldeído (95%), *o*-fenilenodiamina (99,5%), hidróxido de potássio (98%), cloreto de tetrabutilamônio (97%, TBAC), acetato de cobre (98%), acetato de manganês tetrahidratado (II) (99%), cloreto de ferro (II) (98%), borohidreto de sódio (98%), *p*-nitrofenol (99%), peroximonosulfato de potássio (Oxone), bicarbonato de sódio (99,7%), (R)-(+)-Limoneno (93%), todos adquiridos da Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil. A trimetilamina foi adquirida na Cromoline, São Paulo, Brasil. Os solventes tolueno, acetato de etila, metanol (MeOH), etanol (EtOH), diclorometano (CH_2Cl_2), clorofórmio (CHCl_3), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), acetonitrila (CH_3CN), dimetilformamida (DMF) e o sal sulfato de sódio anidro foram adquiridos da LabSynth (Brasil). A água de alta pureza de um sistema Milli-Q (Millipore, Molsheim, França) foi utilizada nos experimentos eletroquímicos. Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional.

4.2 Procedimento experimental

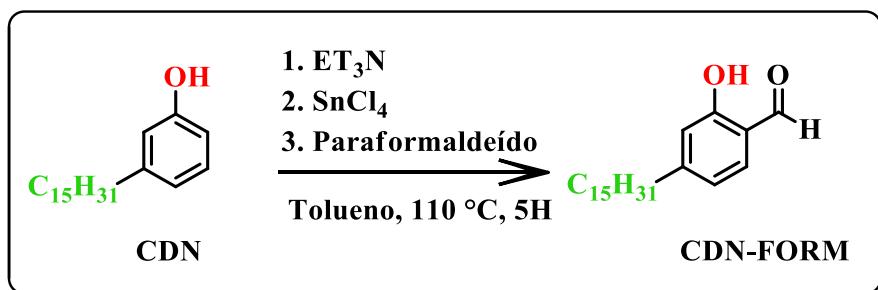
4.2.1 Síntese do 2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeído (CDN-FORM)

A metodologia de síntese descrita para o 2-hidroxi-4-pentadecil benzaldeído (denominado de cardanol formilado ou CDN-FORM) foi adaptada de CASIRAGHI et al., 1978, Figura 11.

Num balão de fundo redondo de 250 mL equipado com um condensador de refluxo, agitador mecânico e termômetro adicionou-se tolueno (80 mL) e cardanol hidrogenado (10,0 g, 0,033 mol). Após solubilização completa do material, adicionou-se tetracloreto de estanho (IV) (1,92 mL, 0,015 mol) e trietilamina (8,92 mL, 0,066 mol). Agitou-se a mistura reacional durante 20 minutos à temperatura ambiente, depois adicionou-se paraformaldeído (2,4 g, 0,08 mol). A solução amarelada foi obtida por aquecimento a 110 °C durante 5 h. Após o resfriamento, o produto obtido foi filtrado à vácuo e o material retido foi lavado com acetato de etila (30 mL), em seguida, realizou-se uma partição líquido-líquido com água (200 mL) e acetato de etila (60 mL) num funil de separação. A fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 e concentrada por

evaporação rotativa. O produto foi recristalizado usando 100 mL de metanol como solvente. Obteve-se um sólido branco com rendimento de 50%. CHN, Calculado (%). C, 79,46; H, 10,91. Encontrado (%): C, (79,67); H, (11,24). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,90 (t, J = 6,9 Hz, 3H); 1,26 (m, 24H); 1,62 (m, 2H); 2,62 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 6,81 (s, 1H); 6,83 (dd, J = 8,1 Hz, 1H); 7,24 (m, 2H); 7,45 (d, J = 7,8 Hz, 1H); 9,83 (s, 1H); 11,05 (s, 1H). RMN de ^{13}C (75 Hz, CHCl_3): δ 14,29; 22,87; 29,61; 32,11; 36,62; 117,25; 119,03; 120,69; 133,73; 154,04; 161,98; 196,16. FTIR (cm^{-1}) $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ = 3508-3095, $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$ = 2917-2845, $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ = 1670 e $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ = 1192 e 1129. Os espectros com os dados de caracterizações encontram-se no apêndice deste trabalho, Figura AP 1-4.

Figura 11. Esquema reacional de obtenção do 2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeído (CDN-FORM)



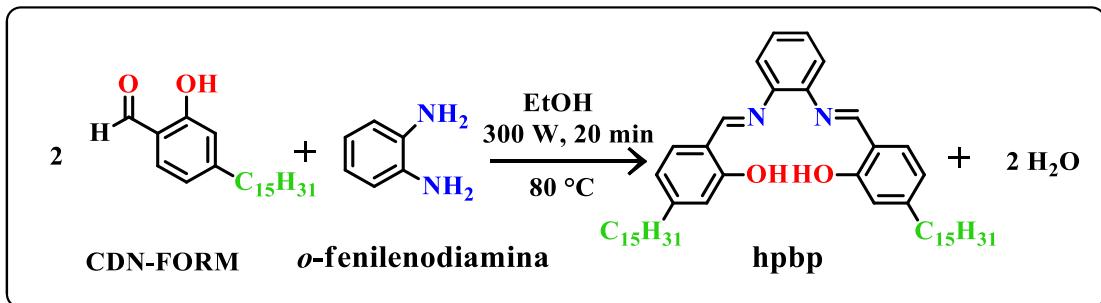
Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Síntese do *N,N-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido)1,2-fenilenodiamina (hpbp)*

O ligante (hpbp) foi obtido num balão de fundo redondo de 50 mL dissolvendo *o*-fenilenodiamina (0,162 g, 1,5 mmol) em etanol (20 mL) por agitação constante à temperatura ambiente. Após a completa solubilização, o CDN-FORM (1,00 g, 3,00 mmol) foi lentamente introduzido nesta solução. A mistura foi irradiada num reator de micro-ondas equipado com uma coluna Vigreux de 50 cm com uma potência máxima de 300 W. O sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 80 °C em um período de 1 min e depois mantido a esta temperatura por mais 10 min. Após o término da reação a mistura reacional foi filtrada e recristalizada utilizando 10 mL de etanol como solvente. O rendimento da reação foi de 60%. A Figura 12 representa o esquema reacional de obtenção do salofen.: CHN: Calculado (%). C, 81,47; H, 10,39; N, 3,80. Encontrado (%): C, 81,3; H, 11,24; N, 3,61. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,92 (t, J = 7,2 Hz, 6H); 1,30 (m, 48H); 1,67 (m, 4H), 2,63 (t, J = 7,5 Hz, 4H); 6,79 (dd, J = 7,8 Hz e 1,2 Hz, 2H); 6,91 (s, 2H); 7,24 (m, 2H); 7,32 (m, 2H); 7,36 (m, 2H); 8,62 (s, 2H); 13,06 (s, 2H). RMN de ^{13}C (75 Hz, CHCl_3): δ 14,29; 22,89; 29,78; 32,14; 36,45; 117,41; 119,8; 127,56;

132,35; 142,98; 149,74; 161,62; 163,53. FTIR (cm^{-1}): $\nu_{(\text{C}-\text{H})} = 2917\text{-}2845$, $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1618$ e $\nu_{(\text{C}-\text{O})} = 1296$ e 1281.

Figura 12. Esquema reacional de obtenção do ligante *N,N*-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzaldeido)1,2-fenilenodiamina (hpbp)



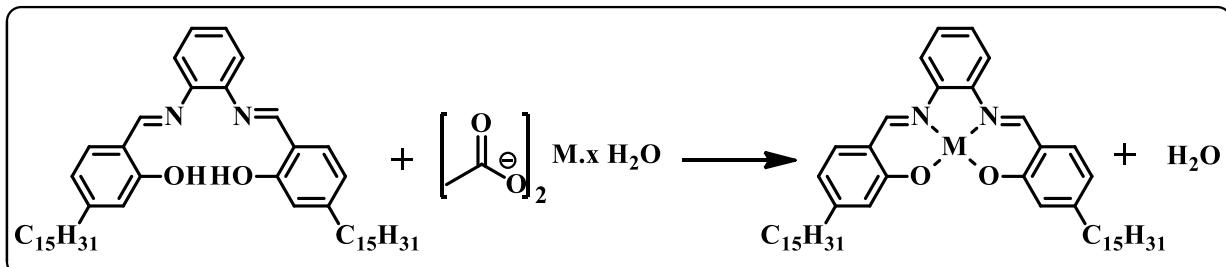
Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Síntese dos complexos $[\text{Co}(\text{hpbp})]$, $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$

A síntese de obtenção dos complexo de $[\text{Co}(\text{hpbp})]$ foi realizada por meio da reação entre o hpbp (100 mg, 0,13 mmol) e o acetato de cobalto tetrahidratado (101 mg, 0,40 mmol), Figura 13, utilizando etanol como solvente a 80°C no reator de micro-ondas com potência de 300 W e rampa de aquecimento de 3 min com tempo reacional de 5 min. Ao término da reação, a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente e em seguida tratada por meio de uma partição líquido-líquido com água e clorofórmio (100 mL /20 mL v/v). A fase orgânica foi concentrada sendo obtido um sólido escuro com alta pureza. O rendimento da reação foi de 80%.

O mesmo procedimento foi realizado para obtenção dos complexos de manganês, cobre e de ferro, utilizando acetato de manganês tetrahidratado e cloreto de ferro tetrahidratado, respectivamente. O rendimento da reação foi de 80%, 88% e 90%, respectivamente.

Figura 13. Esquema reacional de obtenção de metalação do salofen, em que $\text{M} = \text{Cu, Co, Mn e Fe}$



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.4 Preparação dos catalisadores heterogêneos suportados

A preparação dos catalisadores heterogêneos suportados foi realizada por meio da mistura entre o complexo de $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ (10 mg,) e 1,00 g de sílica gel 60, utilizando 15,0 mL de diclorometano como solvente a 40 °C no banho ultrassônico por 1h. Ao término deste período a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente e esperou-se 24h para o material secar. O mesmo procedimento foi realizado para os complexos de $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$, $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Co}(\text{hpbp})]$.

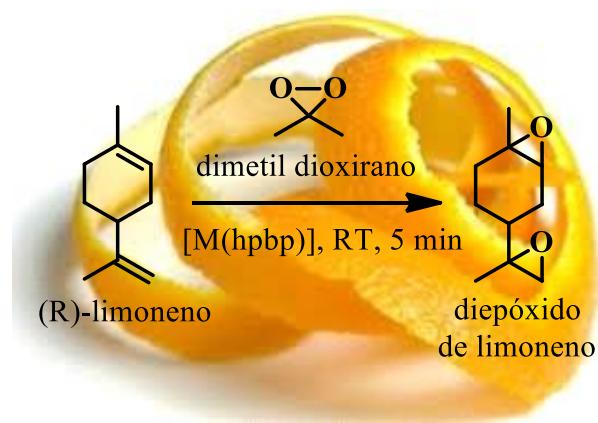
4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Oxidação do limoneno

A metodologia descrita para a oxidação do limoneno foi adaptada de CHARBONNEAU et al., 2018, Figura 14.

Num balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 10 mL de acetona, 1,40 g de bicarbonato de sódio, 22 mg do catalisador e 0,54 mL (3,34 mmol) do R (+) – limoneno. O peroximonossulfato de potássio (Oxone), 2,54 g (8,35 mmol), foi dissolvido em 17 mL de água (0,51 M) e adicionado ao balão reacional a um fluxo de 4 mL/min. A reação foi realizada à temperatura ambiente sob agitação magnética. A mistura reacional foi separada por partição líquido-líquido com acetato de etila (20 mL). A fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 e concentrada por evaporação rotativa.

Figura 14. Esquema de reação para a epoxidação do limoneno em que $\text{M} = \text{Cu, Co, Mn e Fe}$



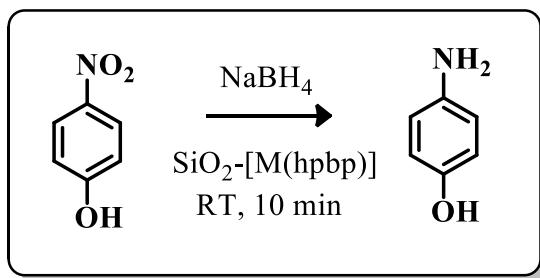
Fonte: Adaptação de Charbonneau et al, 2018.

4.3.2 Redução do *p*-nitrofenol

A atividade catalítica de redução do nitro composto foi realizada com 10,0 mL de uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de *p*-nitrofenol em água com 5 mg do catalisador heterogêneo suportado e 20 mg de NaBH₄ sob agitação constante e temperatura ambiente, Figura 15. O processo foi monitorado por meio da espectroscopia na região do visível, medindo-se a absorção máxima do íon *p*-nitrofenolato em comprimento de onda igual a 400 nm a cada 1 min até a total descoloração, além de apresentar uma banda de absorção de baixa intensidade entre 280 nm e 300 nm, o crescimento dessa banda também foi monitorado via espectrofotometria.

Ao final de cada ciclo, o catalisador foi lavado 3 vezes com água e reutilizado por cinco ciclos sucessivos. Durante todos os ciclos reacionais foram coletados os dados dos perfis cinéticos que foram usados para conversão do *p*-nitrofenol.

Fígura 15. Esquema de reação para redução do *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol em que M = Cu, Co, Mn e Fe



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Instrumentação e caracterizações

4.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C (RMN de ¹H e ¹³C)

Estudos de RMN de ¹H e ¹³C de todos os compostos foram obtidos em um espetrômetro Bruker Avance DPX de 300 MHz para ¹H e de 75 MHz para ¹³C utilizando uma solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃) (30 mg mL⁻¹). Os picos do CHCl₃ residual a 7,27 ppm (para ¹H) e 77,23 ppm (para ¹³C) foram estabelecidos para calibrar o deslocamento químico.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FTIR/NIR Frontier (Beaconsfield, Reino Unido). As amostras foram preparadas sob a forma de pastilha de KBr varrendo a faixa de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4.3 Síntese orgânica assistida por micro-ondas

As sínteses foram realizadas em um reator de micro-ondas Milestone, modelo StartSYNTH (Sorisole, Itália), operando em uma configuração de vaso aberto com um sensor infravermelho para o controle da temperatura e a potência aplicada limitada a 300 W.

4.4.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica foram registrados no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 60. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 200-600 nm usando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm e capacidade de 3 mL. As amostras foram solubilizadas em diclorometano, etanol, dimetilformamida, tolueno e metanol em concentrações na ordem de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.5 Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fotoluminescência 2D e 3D foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu RF-6000 (Kyoto, Japão). O comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) para o salofen em solução de diclorometano e etanol ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi 320 nm e 440 nm, respectivamente. Os sinais de decaimento para essas amostras foram coletados em $\lambda_{\text{em}} = 460$ e 540 nm para espécies de E* e C* em diclorometano, respectivamente, e 500 nm para espécies de E* e C* em etanol. Os mapas foram registrados no intervalo de excitação de 300 a 420 nm (provenientes de uma lâmpada Xe) e faixa de emissão de 430 a 600 nm em uma cubeta de quartzo de 1 cm.

4.4.6 Voltametria cíclica

As medições eletroquímicas foram realizadas com um potencioscópio Autolab 30 (Eco Chemie) e executadas com o software NOVA 2.0. Utilizou-se um sistema convencional de três eletrodos, incluindo Ag/AgCl (0,1 mol L⁻¹ TBAC) como eletrodo de referência, um fio Pt (2 mm de diâmetro) como contra-eletrodo e um eletrodo de carbono vítreo (ECV) (área geométrica de 0,0314 cm² Metrohm, Holanda) de 3 mm de diâmetro como eletrodo de trabalho. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente e purgadas com gás nitrogênio durante 5 min. Os voltamogramas foram obtidos em uma faixa de potencial de -0,6 a 0,8 V com uma velocidade de varredura na faixa de 25-500 mV s⁻¹ usando TBAC 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte em uma solução contendo hpbp/[Co(hpbp)]/[Cu(hpbp)]/[Mn(hpbp)]/[Fe(hpbp)] 1 mmol L⁻¹ em diclorometano.

Antes do estudo de voltametria, o ECV foi polido com pasta de diamante de 3,0 µm, lavado com água ultrapura e, em seguida, foi submetido a 30 ciclos em uma solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ na faixa de potencial de 0,0 a -1,8 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 500 mV s⁻¹.

4.4.7 Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio

A área superficial específica (SBET), a distribuição do tamanho dos poros e o volume total de poros foram medidos usando uma área de superfície acelerada e um sistema de porosimetria (BELSORP-mini II, BEL Japan Inc.), que utiliza um método de dessorção de adsorção de nitrogênio a 77 K. As amostras foram submetidas a um processo de desgaseificação antes das análises utilizando um dispositivo BELPREP a 110 °C durante duas horas sob fluxo de N₂. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

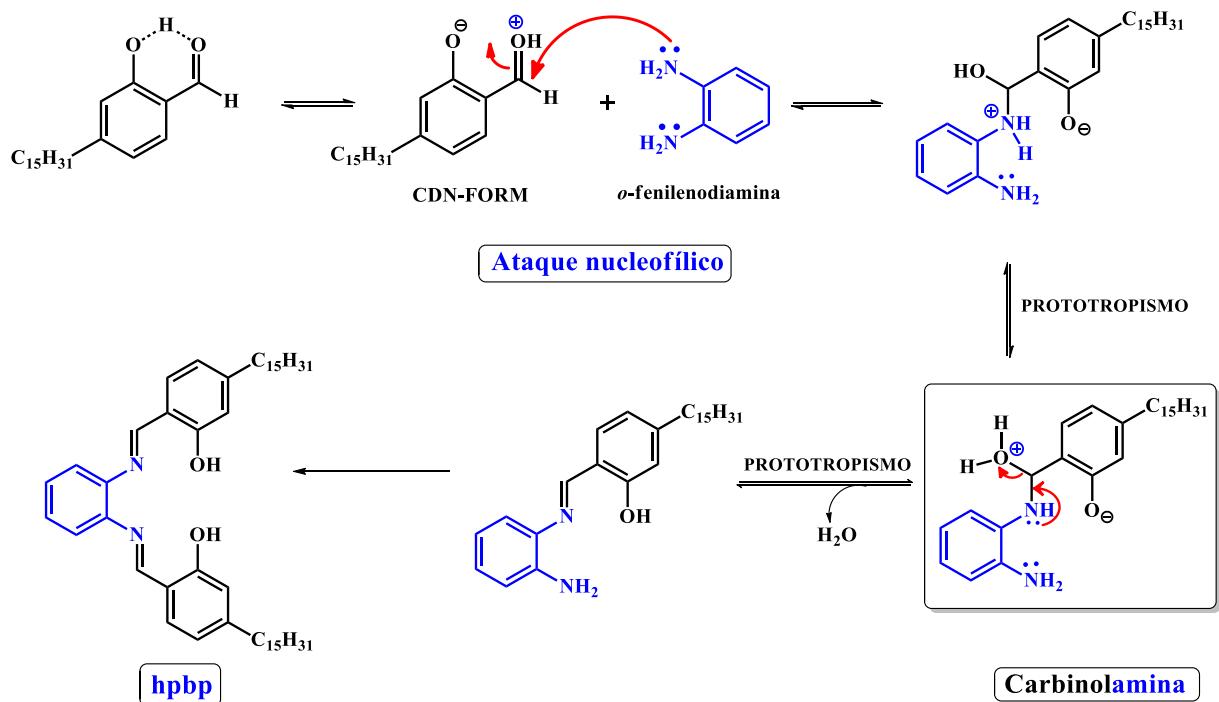
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Procedimento sintético da *N,N'-bis(2-hidroxi-4-pentadecilbenzilideno)-1,2-fenilenodiamina (hpbp)*

O ligante **hpbp** livre foi sintetizado a partir da condensação da *o*-fenilenodiamina com o precursor CDN-FORM em etanol utilizando o método de síntese assistida por micro-ondas num tempo de reação de 10 minutos com 60% de rendimento. Beyazil et al . (2017) sintetizou uma base de Schiff usando aquecimento convencional por 2 horas com rendimento de 65%. Vivas et al. (2016) sintetizou o sal-3,4-benzofenol com tempo reacional de 1 hora e rendimento de 70%. Estes resultados mostram que o aquecimento por micro-ondas é mais eficiente.

A formação do **hpbp** segue um mecanismo reacional onde a catálise ácida é dispensável, pois em se tratando de aminas e aldeídos aromáticos tem-se reagentes em condições otimizadas para a realização da reação (COZZI, 2004), Figura 16.

Figura 16. Proposta de mecanismo de obtenção do ligante hpbp



Fonte: Adaptação de KLEIN, 2012.

O mecanismo se inicia com a adição nucleofílica de uma amina primária ao grupo carbonila do CDN-FORM, seguido pela transferência de próton com formação do intermediário carbinolamina. A protonação do oxigênio da carbinolamina converte a hidroxila em um grupo

de saída mais eficiente (R-OH_2^+), seguida de desidratação, formando uma base de Schiff. O mesmo processo acontece novamente levando a formação do produto final (KLEIN, 2012; CAREY, 2011).

A síntese do ligante **hpbp** foi obtida com um novo procedimento, o qual se mostrou muito mais atrativo contribuindo para uma química mais limpa, além de melhorar a eficácia e o rendimento de muitas reações, devido à sua eficiência de energia (KAPPE; DALLINGER, 2004; OLIVER KAPPE, 2008). Assim, a irradiação na região do micro-ondas se tornou um método mais eficiente, barato e de simples manuseio para produção de compostos metalados derivados do cardanol.

A presente metodologia utiliza tecnologias que possam atrelar o desenvolvimento social com uma melhor forma de aproveitamento e preservação das fontes naturais assim, o **hpbp** derivado do cardanol se torna uma inovação na área científica, em virtude do aproveitamento de um subproduto agroindustrial com potencial aplicação em diversas áreas. O modo de aquecimento também se torna um diferencial na síntese do ligante, proporcionando maiores rendimentos, curto tempo reacional e uso mínimo de solventes (OLIVEIRA et al., 2017).

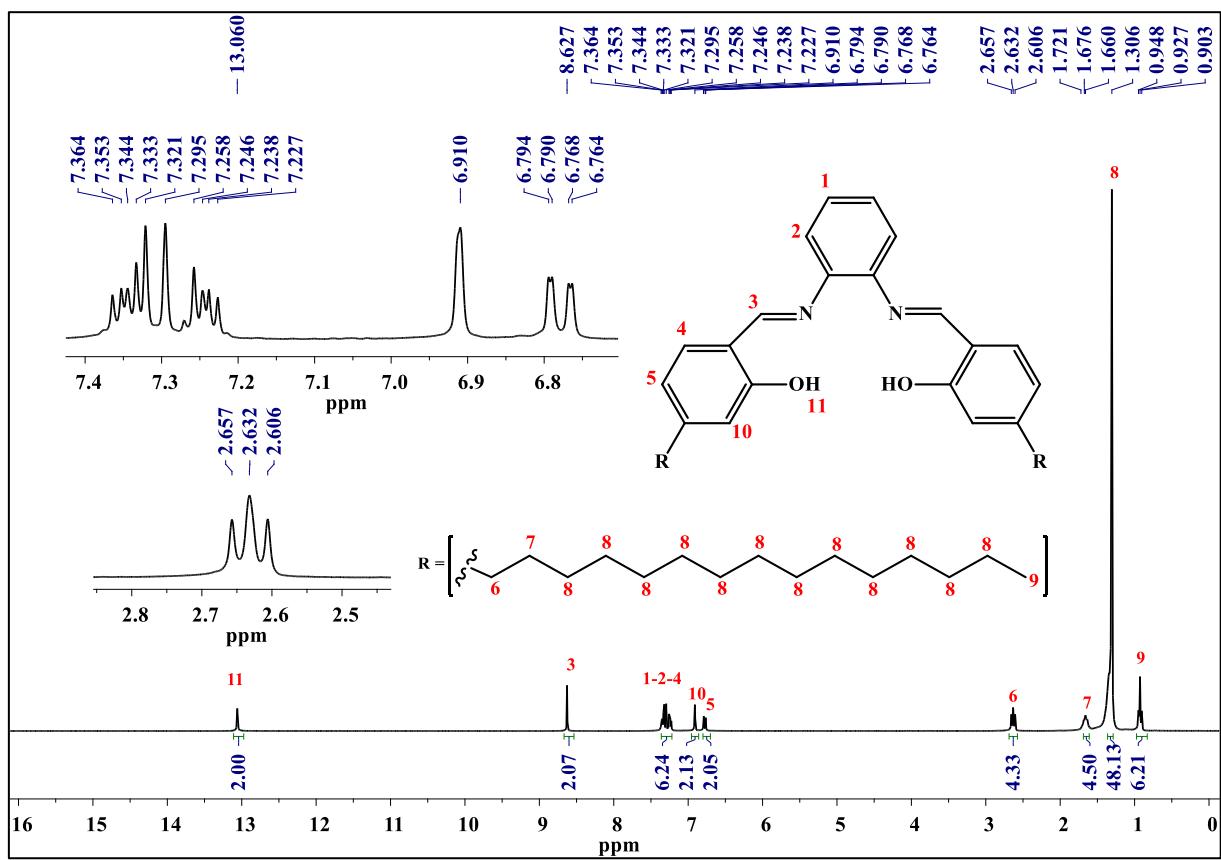
Este procedimento possui vantagens com relação ao procedimento tradicional, por fazer uso da radiação por micro-ondas e por utilizar um material de baixo valor agregado constituído por uma mistura de compostos fenólicos sendo uma biomassa ideal para obtenção de macromoléculas aromáticas que apresentam estruturas relativamente planares e rígida. Desta forma, não só o impacto ambiental fora reduzido como também houve uma melhora no processo de produção dos ligantes e uma extrema redução no tempo gasto na rota sintética de obtenção do produto final.

A purificação desse produto também se torna essencial para obtenção de um melhor rendimento, visto que a degradação das bases de Schiff pode ocorrer durante esta etapa. A literatura relata que utilizando cromatografia em coluna, sílica gel como fase estacionária, pode causar algum grau de decomposição das bases de Schiff, por meio da hidrólise (COZZI, 2004). Neste caso, o melhor método de purificação é a recristalização, que é um método operacional simples que minimiza o uso de solvente e se torna um procedimento mais limpo garantindo a obtenção de materiais puro e de altos rendimentos.

5.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN de ^1H e ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentaram sinais que indicam a presença de grupos característicos do composto sintetizado neste trabalho. Na Figura 17 observou-se um singuleto em δ 13,00 integrando para dois hidrogênios, atribuído aos hidrogênios das hidroxilas. Em δ 8,63 há um singuleto, integrando para dois hidrogênios, correspondente aos hidrogênios H-3 dos grupamentos imina ($\text{HC}=\text{N}$) (KHAN et al., 2016; VIVAS et al., 2017). Observa-se também um multiplo na região entre δ 7,36 a 7,23, que corresponde aos átomos de hidrogênio H-1, H-2, e H-4. Verifica-se ainda um singuleto em δ 6,91, integrando para dois hidrogênios, atribuído aos hidrogênios H-10 e um dubleto na região entre δ 6,79 a 6,76, que corresponde aos átomos de hidrogênio H-5 (BEYAZIT, 2017). Analisando os valores de deslocamentos químicos dos H-10 e H-5 verifica-se que se encontram mais blindados por estarem nas posições *ortho* e *para*, respectivamente, em relação à hidroxila, este fator se deve ao efeito doador de densidade eletrônica por ressonância do átomo de oxigênio.

Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do ligante hpbp

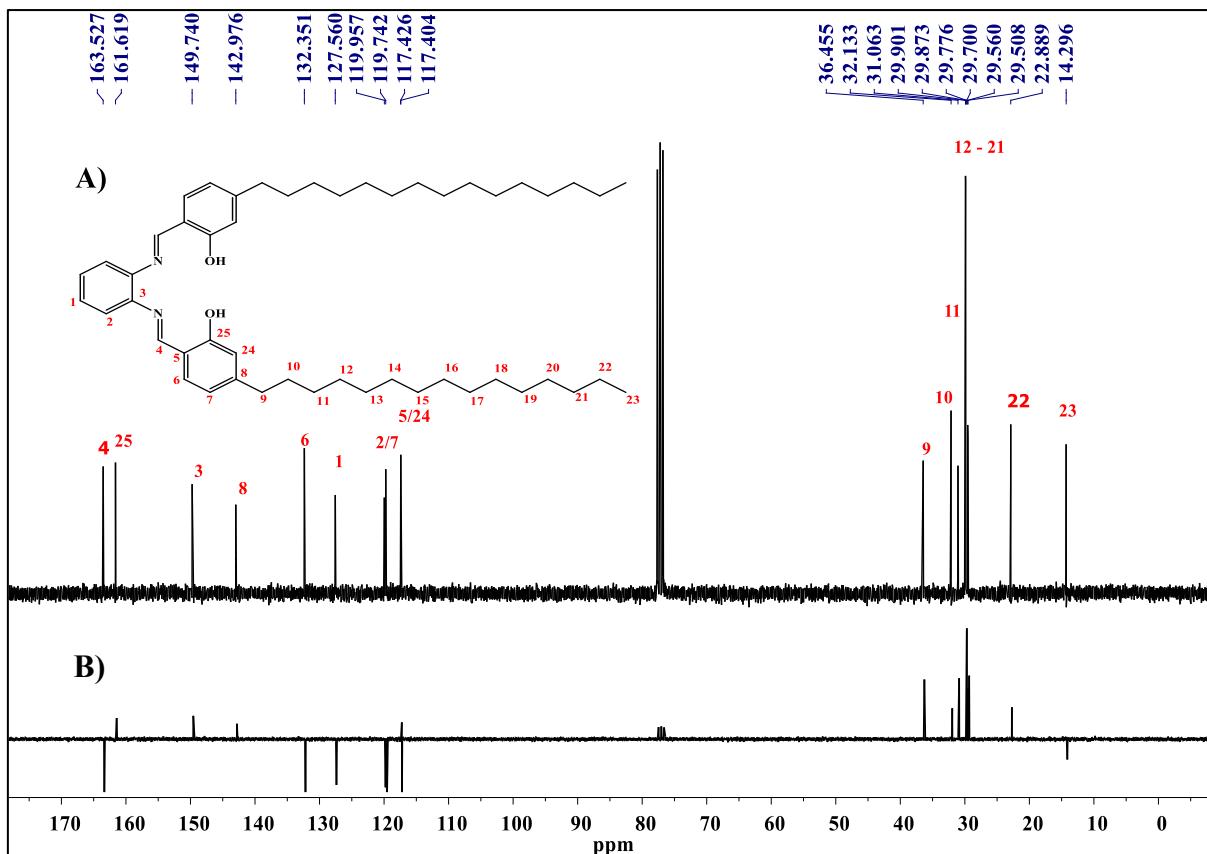


Fonte: Elaborado pela autora.

Os sinais correspondentes ao radical C₁₅H₃₁ apresentam um triploto em δ 2,63 correspondentes ao CH₂ ligado ao aromático que está mais desprotegido devido ao efeito anisotropico; multiplo na região entre δ 1,72 a 1,30 correspondente ao CH₂ da cadeia lateral pentadecílica e um triploto em δ 0,92 ppm do CH₃ terminal da cadeia pentadecílica.

No espectro de RMN de ¹³C foram observados vinte e cinco sinais de carbono referentes aos 50 átomos de carbono presentes na molécula, podendo ser justificado devido à simetria da molécula que apresenta sinais na região de 163-117 ppm, atribuídos ao carbono sp², e na região de 36-14 ppm, atribuídos aos carbonos sp³ da cadeia alifática, Figura 18.

Figura 18. Espectro de RMN de ¹³C do ligante hpbp e B) espectro APT



Fonte: Elaborada pela autora

Os sinais em δ 163,5 e 161,6 ppm são referentes aos carbonos C=N e aos carbonos ligados às hidroxilas, respectivamente (SHABBIR et al., 2016). Um sinal em δ 149,7 ppm é referente aos C-3 que está ligado diretamente ao átomo de nitrogênio. Os sinais em δ 142,9 e 132,3 ppm se referem aos C-8 e C-6, os núcleos mais desblindados, este fato pode ser justificado devido às suas posições *meta* em relação à hidroxila, podendo ser confirmado pelo espectro de APT (Attached Proton Test) (BEYAZIT, 2017). Observou-se os sinais em δ 127,5; 119,9 e

119,7 ppm referentes aos C-1, C-2 e C-7, devido às suas posições *meta* e *ortho* em relação ao nitrogênio e *para* em relação à hidroxila. O espectro apresentou dois sinais em δ 117,42 e em 117,40 ppm referentes aos C-5 e C-24 sendo os núcleos mais blindados do espectro na região aromática, assim como os H-5 e H-10 pois sofrem grande influência da hidroxila vizinha. Na região alifática, um sinal em δ 14,2 ppm é atribuído ao carbono terminal do grupo CH_3 da cadeia alifática, C-23, e sinais entre δ 22,8 e 36,4 ppm são referentes aos carbonos CH_2 desta mesma cadeia, C-9 ao C-22.

Após a preparação e caracterização do composto **hpbp** este foi utilizado como ligante para a síntese dos complexos $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, $[\text{Co}(\text{hpbp})]$, $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$. Para auxiliar na confirmação da estrutura proposta, foi feita uma comparação entre os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos metálicos e do seu ligante, ver apêndice –Figuras AP 5-AP 8. Os espectros de hidrogênio dos complexos mostram sinais apenas na região de 0 e 1,5 ppm referentes aos hidrogênios da cadeia $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ e total ausência de sinais na região de hidrogênios aromáticos. Este resultado mostra que o centro metálico é paramagnético e causa uma interação magnética entre o spin do núcleo em ressonância e o spin eletrônico além de um aumento na velocidade no mecanismo de relaxação, que impossibilita a detecção do sinal e no ligante por estar livre fornece uma blindagem magnética no núcleo protegendo o hidrogênio. O centro metálico paramagnético causa uma interação magnética entre o spin do núcleo em ressonância e o spin eletrônico além de um aumento na velocidade no mecanismo de relaxação, que impossibilita a detecção do sinal (MOTA et al., 2017).

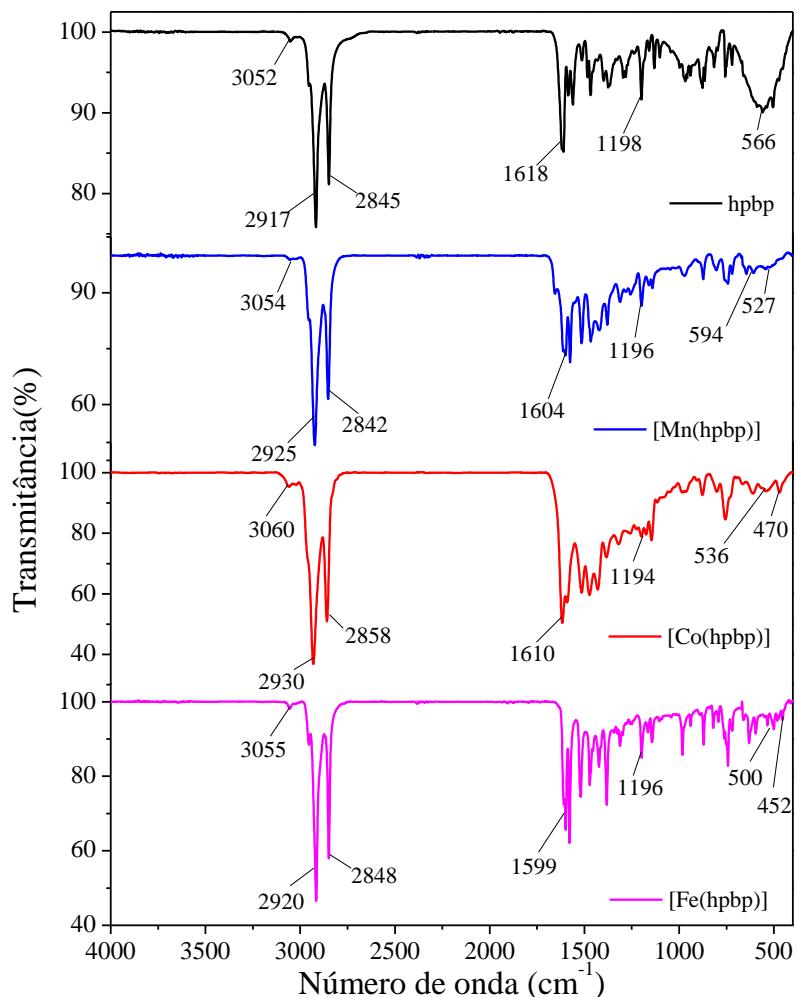
Os espectros de RMN de ^{13}C do ligante e dos complexos metálicos mostra sinais na região δ 14,09 a 36,47 que confirmam a presença de grupos alquila referente ao substituinte $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ligado a posição *meta* em relação à hidroxila.

5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de infravermelho do **hpbp** e seus complexos apresentaram bandas características à estrutura molecular proposta. A Figura 19 mostra os espectros do ligante **hpbp** em comparação com os espectros dos complexos metálicos. A banda de intensidade média em 1618 cm^{-1} que é característica de estiramento C=N no espectro do hpbp e a banda de estiramento (v) em 3052 cm^{-1} atribuída a ligação NC-H de baixa intensidade confirmam a presença da função imina (GALINI et al., 2017; KÖSE et al., 2015).

A ausência de uma banda na faixa de 3300 cm^{-1} correspondente a $\nu_{(\text{OH})}$ é a evidência da existência de uma forte ligação intramolecular de hidrogênio Ar-OH --- N. Quando ocorre a formação dessa ligação, o comprimento da ligação OH se torna mais longo, deslocando o estiramento para frequências menores e tornando a ligação mais fraca, portanto, maior a tendência para a banda desaparecer (SHABBIR et al., 2016).

Figura 19. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante (hpbp) e dos complexos $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$, $[\text{Co}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ em pastilha de KBr



Fonte: Elaborada pela autora.

Nesta análise foi possível também observar uma banda em 1198 cm^{-1} corresponde ao estiramento do oxigênio fenólico da ligação C-O, além das bandas de estiramento entre 2912 e 2850 cm^{-1} referente aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações C-H de cadeias alifáticas. Além disso, o espectro apresentou um forte sinal na região de 566 cm^{-1} referentes às flexões das fenilas dissustituidas na posição *ortho*. Essas e outras bandas características com

suas respectivas atribuições foram de acordo com a literatura e estão resumidas na Tabela 1 (MASOUDI et al., 2016; MOTA et al., 2012).

Nos espectros de infravermelho dos complexos foi possível observar o deslocamento da banda referente ao estiramento C=N para uma região entre 1599 e 1604 cm⁻¹ com deslocamento da banda $\nu_{(C=N)}$ em aproximadamente 20 cm⁻¹, ao comparar-se com o espectro do ligante livre, indicando que a formação do complexo envolve o nitrogênio do grupo imina e provoca uma deslocalização de elétrons π . A banda referente ao estiramento C-O foi ligeiramente deslocada para faixa de 1196-1138 cm⁻¹ após complexação, sugerindo que o oxigênio fenólico participa da coordenação com o metal após a desprotonação do proton fenólico (GALINI et al., 2017; TAS et al., 2010).

Tabela 1. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho e atribuição dos seus respectivos grupos

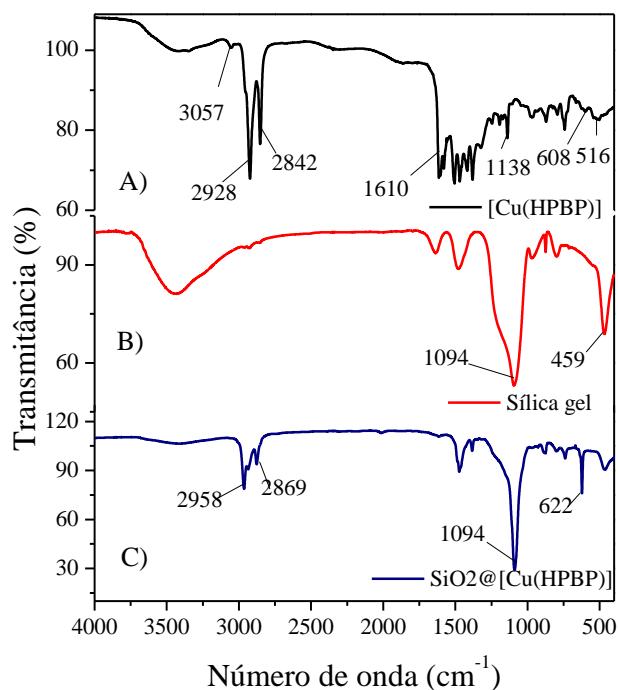
Composto	IR (cm ⁻¹)				
	ν_{N-C-H}	$\nu_{C(sp^3)-H}$	ν_{C-O}	$\nu_{C=N}$	ν_{M-O}
hpbp	3052	2917-2845	1198	1618	-
[Mn(hpbp)]	3054	2925-2842	1196	1604	594
[Co(hpbp)]	3060	2930-2858	1194	1610	536
[Fe(hpbp)]	3055	2920-2848	1196	1599	500
[Cu(hpbp)]	3057	2928-2842	1138	1610	608
					516

Fonte: Elaborada pela autora.

A principal diferença nos espectros dos complexos e do ligante é uma banda adicional que aparece em 500-608 cm⁻¹ devido ao estiramento da ligação metal-oxigênio e uma banda em torno de 452-527 cm⁻¹ devido à ligação metal-nitrogênio, (ABDEL-RAHMAN et al., 2017; AKILA et al., 2012; MISHRA et al., 2014; SHAABANI; DARBARI, 2013). Todas essas modificações no posicionamento das bandas é resultado do efeito quelante do ligante.

O complexo de cobre [Cu(hpbp)] foi imobilizado sobre à sílica para futura aplicação como catalisador heterogêneo na redução do *p*-nitrofenol. Diante disto, a Figura 20 apresenta o espectro de infravermelho do complexo, da sílica e do material funcionalizado para comparações. No espectro do material funcionalizado foram observadas várias bandas referentes às deformações e estiramentos dos grupos existentes no complexo livre e ancorado na sílica, Figura 20 B-C.

Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do A) $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, B) da sílica e C) do material imobilizado na sílica, em pastilha de KBr



Fonte: Elaborada pela autora.

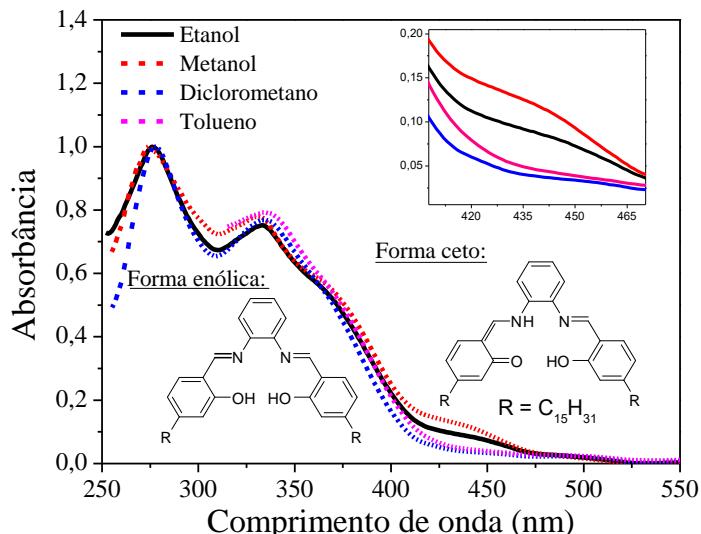
O complexo imobilizado na sílica apresentou bandas entre 2958 e 2869 cm^{-1} característico dos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações C–H de cadeias alifáticas e uma banda de baixa intensidade em 1615 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N da base de Schiff, além das bandas característica da sílica na faixa de 3700-3100 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento da ligação OH e a banda de forte intensidade em 1094 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação Si-O-Si presente, além da deformação angular da bandas Si-O em 459 cm^{-1} , o que corrobora com a funcionalização do complexo metálico, $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, na sílica (ANBARASU et al., 2017; MUTNEJA et al., 2016).

5.4 Propriedades fotofísicas - Absorção e emissão

A análise do espectro no UV-vis do ligante salofen em diferentes solventes etanol, metanol, diclorometano e tolueno são muito similares entre si, Figura 21. As bandas de forte intensidade de absorção em 277 nm e em 336 nm ($\epsilon = 2,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Figura AP 9) são atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático e do grupo azometina (H-C=N), respectivamente. Também foi observada uma banda em 440 nm, sendo atribuída à transição

$n \rightarrow \pi^*$ dos pares de elétrons do grupamento da carbonila (KHAN et al., 2016; MATWIJCZUK et al., 2017).

Figura 21. Espectro de absorção do ligante hpbp em diferentes solventes



Fonte: Elaborada pela autora.

A presença de um ombro em 377 nm indica um equilíbrio das formas ceto-enol, sendo responsável pela cor amarela na sua forma sólida em todos os solventes apolares e polares utilizados aqui (KHAN; DATTA, 2017)..

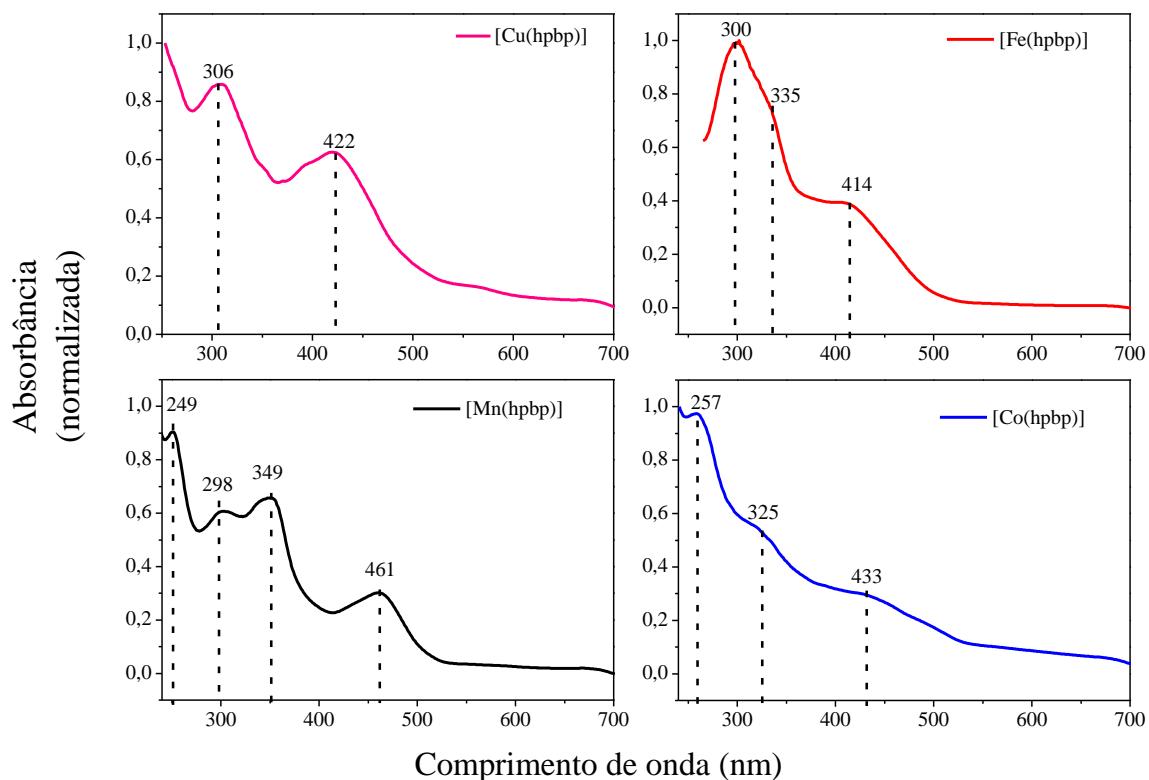
Uma banda de baixa absorção é observada em 440 nm em solventes próticos como etanol e metanol, atribuída à transição $S_1 \leftarrow S_0$ ($n \rightarrow \pi^*$) da forma ceto, correspondendo as transições proibidas por simetria, que são observadas devido às interações vibrônicas. Os solventes polares movem o equilíbrio enol-ceto em direção a forma tautomérica ceto, uma vez que seu estado fundamental é mais estabilizado pelo solvente. Isso está de acordo com alguns trabalhos anteriores (FUJIWARA; HARADA; KEIICHIRO, 2004; KHAN et al., 2016; VIVAS et al., 2017; ZIÓŁEK et al., 2006). A baixa intensidade também pode estar relacionada à baixa concentração da forma ceto no estado fundamental nesses solventes e de acordo com Ziółek et al (2006) a forma enólica é predominante estado fundamental (cerca de 95 %) sendo a forma ceto presente com apenas 5%.

O espectro de UV-Vis dos complexos $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$, $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, $[\text{Co}(\text{hpbp})]$, e $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ foram medidos em CH_2Cl_2 , Figura 22, e comparados ao espectro do ligante livre.

As bandas devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos foram observadas em comprimentos de onda inferiores cerca de 249 e 257 nm que são semelhantes aos dos picos correspondentes no ligante livre. Por outro lado, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo de azometina

foram divididas em dois picos em 298 e 349 nm, para o complexo com Mn (II), e no complexo com Cu (II) foi deslocada para 306 nm, indicando a coordenação do nitrogênio ao átomo metálico.

Figura 22. Espectro de absorção dos complexos $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$, $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$, $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Co}(\text{hpbp})]$



Fonte: Elaborada pela autora.

No complexo $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Co}(\text{hpbp})]$ essa banda não foi alterada, mostrando um comportamento semelhante ao do ligante. Outra importante característica é a ausência da banda atribuída ao equilíbrio ceto-enólico e a transição $n \rightarrow \pi^*$, isto confirma a coordenação do íon metálico pela ligação metal-nitrogênio o que impossibilita a formação do isômero ceto.

Também foi possível observar o surgimento de uma banda na faixa de 414-461 nm, presentes em todos os complexos, resultado da transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) (ABDEL-RAHMAN et al., 2017; GALINI et al., 2017; KUSMA RIYA; MISHRA, 2017; MISHRA et al., 2014)

A Figura 23 apresenta os espectros de absorção, emissão e excitação do ligante livre em etanol (Figura 23A) e em diclorometano (Figura 23B) em diferentes comprimentos de onda de excitação e concentrações.

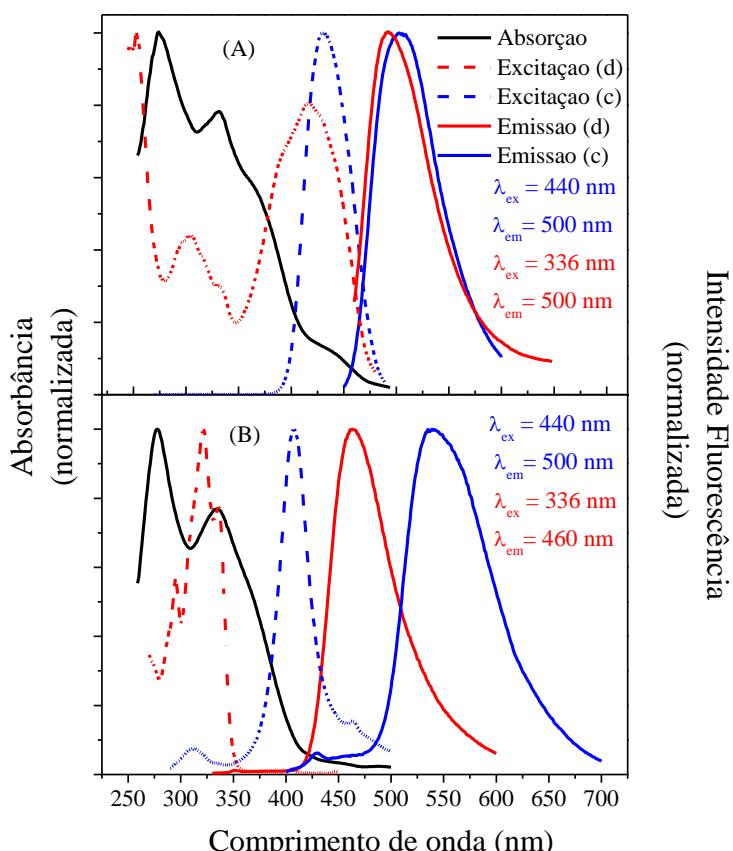
Em etanol, o hpbp apresentou uma banda de maior intensidade em 500 nm quando excitado em 440 nm para a amostra concentrada e quanto excitado em 336 nm para a mais

diluída. Em diclorometano, o ligante apresentou uma banda de maior intensidade em 540 nm quando excitado em 440 nm para a amostra mais concentrada e em 460 nm quando excitado em 336 nm para a amostra mais diluída. Isto sugere que pode haver diferentes espécies no estado excitado em diferentes solventes e concentração.

Com o objetivo de observar quais isômeros presentes no estado excitado (enol, E*, ou ceto, C*) são os responsáveis pela emissão, os espectros de excitação foram obtidos monitorando o maior comprimento de onda de emissão tanto da amostra diluída quanto da concentrada em diclorometano e em etanol. Os espectros de excitação não correspondem totalmente aos espectros de absorção, indicando que nem todos os isômeros são idênticos no estado excitado (SERDIUK; ROSHAL, 2017).

O espectro de excitação da amostra diluída em etanol mostra uma banda intensa em relação à forma ceto (416 nm), uma banda correspondente à forma enólica (336 nm) e um equilíbrio nessas condições (377 nm). A amostra mais diluída em diclorometano, o espectro de excitação coincide principalmente com a banda a 336 nm do espectro de absorção, indicando que apenas a forma enólica está presente no estado excitado.

Figura 23. Espectro de absorção, emissão e excitação de hpbp em (A) etanol e (B) diclorometano em forma concentrada (c) e diluída (d) sendo normalizada no pico de energia mais alta

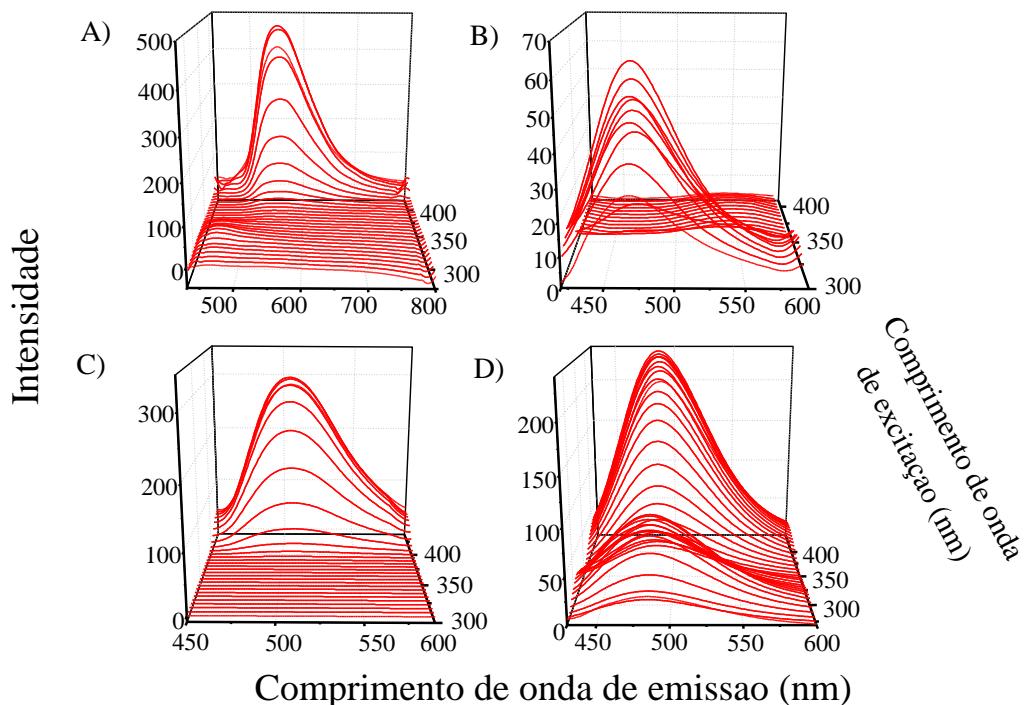


Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de excitação nas amostras mais concentradas em ambos os solventes são semelhantes, mostrando uma banda em 430 nm em etanol, que é idêntico em posição com o espectro de absorção, e uma banda em 320 nm e 406 nm em diclorometano. As bandas com comprimento de onda superior a 400 nm estão relacionadas à forma ceto indicando que esta é a principal espécie presente no estado excitado em ambos os solventes em uma amostra mais concentrada.

Os espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda de excitação foram obtidos para observar possíveis diferenças no estado fundamental e excitado. Os espectros de fluorescência em 3D do hpbp em diclorometano e em etanol a diferentes concentrações ($5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) são mostrados na Figura 24. As amostras foram excitadas na faixa de 320 a 440 nm e a emissão foi observada na faixa de 460-540 nm.

Figura 24. Espectro em 3D do hpbp em diclorometano A) em alta concentração e B) baixa concentração e em etanol C) alta concentração e D) baixa concentração



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a amostra mais concentrada em diclorometano, Figura 24 A, foi possível observar uma banda de baixa intensidade na faixa de 430-480 nm quando excitada em um comprimento de onda de 336 nm correspondente à forma enólica e uma banda de mais alta intensidade a 540 nm quando excitada a 440 nm correspondente a forma C*, isto corrobora com o resultado obtido do espectro de excitação da Figura 23 B. A forma C* é formada devido à

transferência de prótons intramoleculares de estado excitado (ESIPT) da forma enol e via excitação direta do estado fundamental da forma ceto.(ZIÓŁEK et al., 2006).

Na amostra mais diluída em diclorometano, Figura 24 B, se observou uma banda de maior intensidade de emissão em 460 nm quando excitada a 336 nm e a ausência da banda quando excitada em 440 nm. Este resultado mostra que, em uma solução mais diluída, a forma enol é predominante. Mais uma vez o espectro de excitação da figura 24 B confirma que não há nenhuma banda em 440 nm. Nessa condição, o maior espaçamento entre as moléculas permite que as cadeias alifáticas altamente flexíveis promovam uma mobilidade conformacional que dificulta a formação da forma ceto via ESIPT.

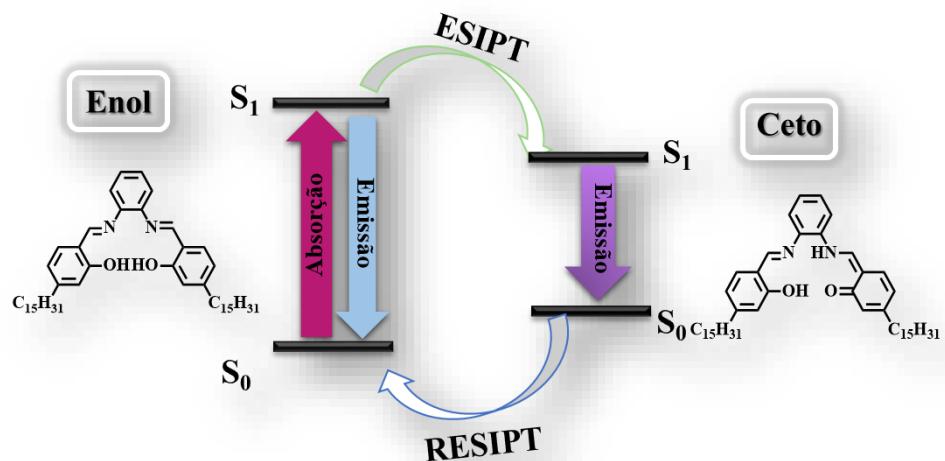
Os resultados obtidos em etanol, Figura 24 C e D, exibem uma emissão de fluorescência com uma banda deslocada para o azul (500 nm, deslocamento Stokes 164 nm), atribuído ao C* quando excitado no comprimento de onda de 440 nm devido ao ESIPT e uma banda deslocada para o vermelho no mesmo comprimento de onda, atribuível ao E* quando excitado no comprimento de onda de 336 nm.

A amostra concentrada, Figura 24 C, apresentou uma banda de maior intensidade de emissão a 500 nm, atribuída à espécie C* formada devido ao mecanismo ESIPT, quando excitado a 440 nm e nenhuma banda de emissão foi observada quando excitado a 336 nm. Resultado já esperado devido ao espectro de excitação da Figura 23 A. Na amostra diluída, Figura 24 D, foi observado uma banda de menor intensidade na faixa de excitação até 350 nm e uma banda de maior intensidade na faixa de 350 a 400 nm. Isso mostra que a forma ceto absorve mais fortemente nesta faixa e a forma enólica na faixa de 300 a 350 nm.

Essas mudanças estruturais estão relacionadas ao mecanismo ESIPT, no qual, a molécula tipo enol no estado fundamental E absorve radiação UV levando a um estado excitado singlete E* que por sua vez tautomeriza a uma forma ceto excitada C* (Figura 25).

Esta conversão é responsável por uma grande perda de energia no estado excitado, de forma que a espécie singlete C* decai radiativamente com grande deslocamento batocrômico à uma espécie ceto fundamental C que volta a trocar o próton com o nitrogênio originando a espécie fundamental inicial E. Assim, a banda de emissão do tipo (C)S₀←(C*)S₁ é deslocada para o vermelho enquanto que a banda de decaimento da espécie enol localmente excitada (E)S₀←(E*)S₁ é deslocada para menores comprimento de onda, apresentando diferentes valores de deslocamentos Stokes.

Figura 25. Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) para a molécula do salofen em diclorometano



Fonte: Elaborada pela autora.

As medidas de fluorescência realizadas utilizando diferentes solventes revelaram o tautomerismo ceto / enol dependente do solvente, confirmando o equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental do composto estudado. A forma enólica parece estar estabilizada no estado fundamental ao usar solvente aprótico e a forma ceto é significativamente mais estável do que a forma enol no primeiro estado excitado, em solventes próticos. Assim, a forma tautomérica predominante, tanto no estado fundamental como no estado excitado, depende da capacidade do solvente em formar ligação de hidrogênio com o substrato (MATWIJCZUK et al., 2017).

Notou-se que em etanol houve uma diminuição no conteúdo de enol e um sinal dominante da emissão do tautômero ceto com uma mudança de deslocamento Stokes característico de moléculas que apresentam rearranjo no estado excitado, como os compostos bezazólicos que apresentam o mecanismo de ESIPT (AFFELDT et al., 2014; WANG et al., 2009). Comparando as duas formas tautoméricas, a ligação de hidrogênio intramolecular que só ocorre na forma enol ajuda a reduzir a repulsão dipolo-dipolo do grupo carbonila, portanto a forma enol é a menos polar dos dois tautômeros e será mais pronunciada quando a ligação de hidrogênio intermolecular com o solvente não se formar.

O efeito oposto da dependência do solventes polares e não polares foi observado no trabalho de MATWIJCZUK et al., 2017. Neste caso os autores mostaram que nos derivados de triazol ocorre um deslocamento para a forma enólica com a polaridade ou a capacidade dos solventes de formar ligação de hidrogênio, o que estabiliza o tautômero enólico, e a forma ceto

é favorecida em solvente apolar, que promove a ligação de hidrogênio intramolecular. Esses resultados mostram o efeito evidente sobre o equilíbrio ceto-enol do substituinte ligado a molécula do triazol, o que favorece a transição entre as duas formas sendo mais ou menos fluente dependendo do tipo de substituinte.

No caso deste trabalho, a cadeia lateral pentadecílica derivada do cardanol, aumenta a estabilidade das espécies devido ao efeito indutivo doador de elétrons mas, dependendo da concentração das espécies o equilíbrio é deslocado favorecendo uma das formas. Em soluções diluídas as cadeias alifáticas possuem uma maior mobilidade proporcionando distorções moleculares que podem dificultar o mecanismo ESIPT e, portanto, favorecendo a forma enólica. Na amostra concentrada essa mobilidade diminui, tonando a molécula mais rígida facilitando a ESIPT e favorecendo a forma ceto.

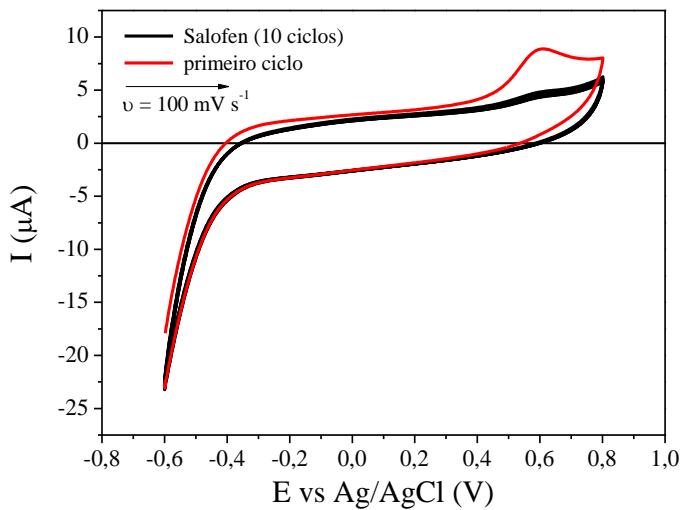
Os complexos metálicos não mostraram emissão de fluorescência, uma vez que o centro metálico provoca o conhecido “efeito do átomo pesado” que provoca um aumento do acoplamento spin-orbita e dificulta as transições radiativas, causando a completa supressão de fluorescência destes complexos (MOTA et al., 2017).

5.5 Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos obtidos de salofen em diclorometano sob atmosfera inerte, Figura 26, indicam claramente que o processo redox do ligante é irreversível. Eles mostram a presença de apenas um processo anódico na faixa de potencial de -0,6 a 0,8 V e nenhum processo eletroquímico na varredura inversa. O valor do potencial anódico (E_p) permaneceu constante ao longo dos ciclos. Comparando com os valores da literatura, esse valor pode variar dependendo dos substituintes presentes no composto e com as interações intramoleculares do grupo imina. Nesse caso, o único substituinte presente no salofen é a cadeia alifática causando apenas o efeito indutivo, este por ser uma interação mais fraca não desloca tanto o potencial em comparação com interações mais fortes (ABURAS et al., 2012).

Nos ciclos posteriores, observou-se uma diminuição significativa da intensidade de corrente de pico (I_p) para o processo de oxidação do salofen, exibindo valores constantes de corrente a partir do quinto ciclo. Estes resultados indicam a adsorção do produto de oxidação na superfície do eletrodo, diminuindo assim a área ativa do eletrodo, impedindo a chegada de mais moléculas (não oxidadas) à superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 26. Voltammogramas cíclicos do salofen (1,0 mM) em diclorometano a 100 mV s^{-1} por dez ciclos consecutivos



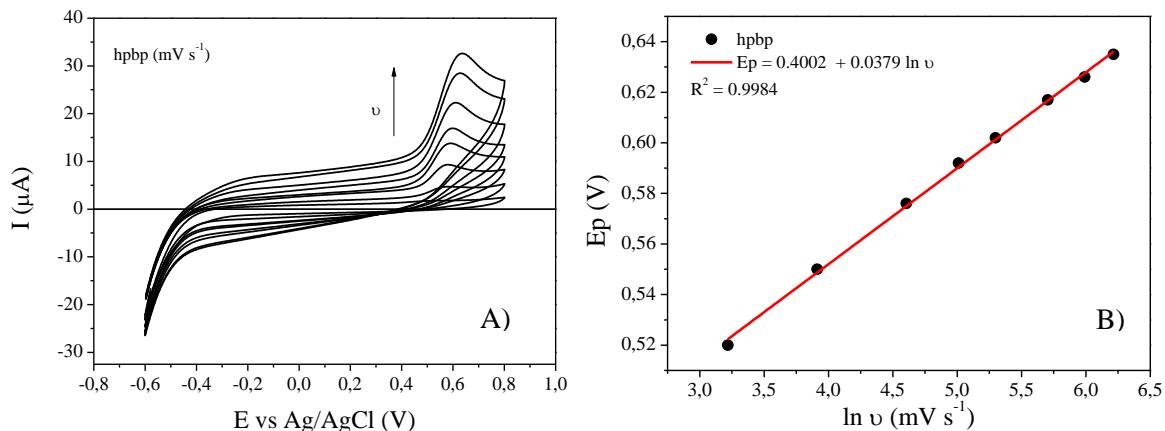
Fonte: Elaborada pela autora.

A influência da velocidade de varredura (v) na I_p e do potencial de pico (E_p) foi estudada na faixa de 25 a 500 mV s^{-1} , Figura 27A. Os resultados indicaram uma correlação linear entre I_p e v , como mostrado na Figura AP 10, sugerindo que a etapa determinante da velocidade da reação é controlada pela adsorção das espécies eletroativas na superfície do eletrodo, o que está de acordo com o observado por alguns autores (ABURAS et al., 2012; SHABBIR et al., 2016). Esta conclusão foi ratificada ao analisar a relação entre $\log I_p$ e $\log v$, Figura AP 11, que apresentou uma inclinação de 0,97, esse valor está próximo do valor teórico de 1,0 para sistemas nos quais a adsorção predomina.

A dependência do E_p como função do $\ln v$ apresentou relação linear com um coeficiente de correlação igual a 0,9984. O número de elétrons (n) envolvidos no processo e o coeficiente de transferência de elétrons (α) são obtidos a partir dessa relação linear, Figura 27B.

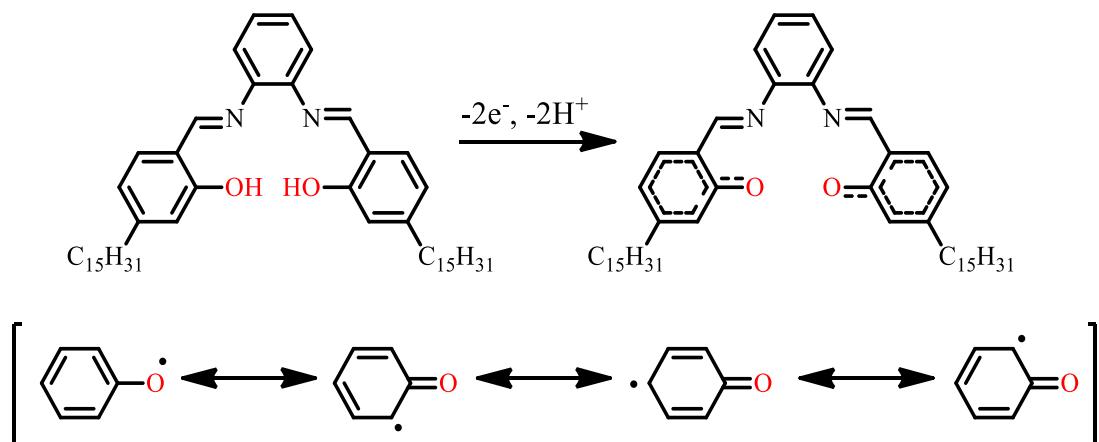
Na maioria dos casos irreversíveis, α é o intervalo de 0,30 a 0,70 (KUMARI; KUMAR SHARMA, 2011). Supondo α perto de 0,67, temos $n = 2$, isto é, o produto da oxidação é formado pela perda de dois elétrons sendo estabilizados por ressonância. As espécies oxidadas correspondem ao grupo fenol, onde ocorre a desprotonação e oxidação do elétron, levando à estrutura do radical fenoxilo, que mostrou a forma quinoide devido à deslocalização do elétron radical na fração fenolato como mostra na Figura 28 (KÖSE et al., 2015; SHABBIR et al., 2016).

Figura 27. A) Voltammogramas cíclicos do hpbp (1 mM) em diclorometano contendo TBAC (0,1 M) com velocidade de varredura entre 25 e 500 mV s⁻¹. B) Relação linear dos potenciais de picos anódico versus logaritmo neperiano da velocidade de varredura



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 28. Produto da oxidação irreversível do salofen e formas do radical fenoxilo



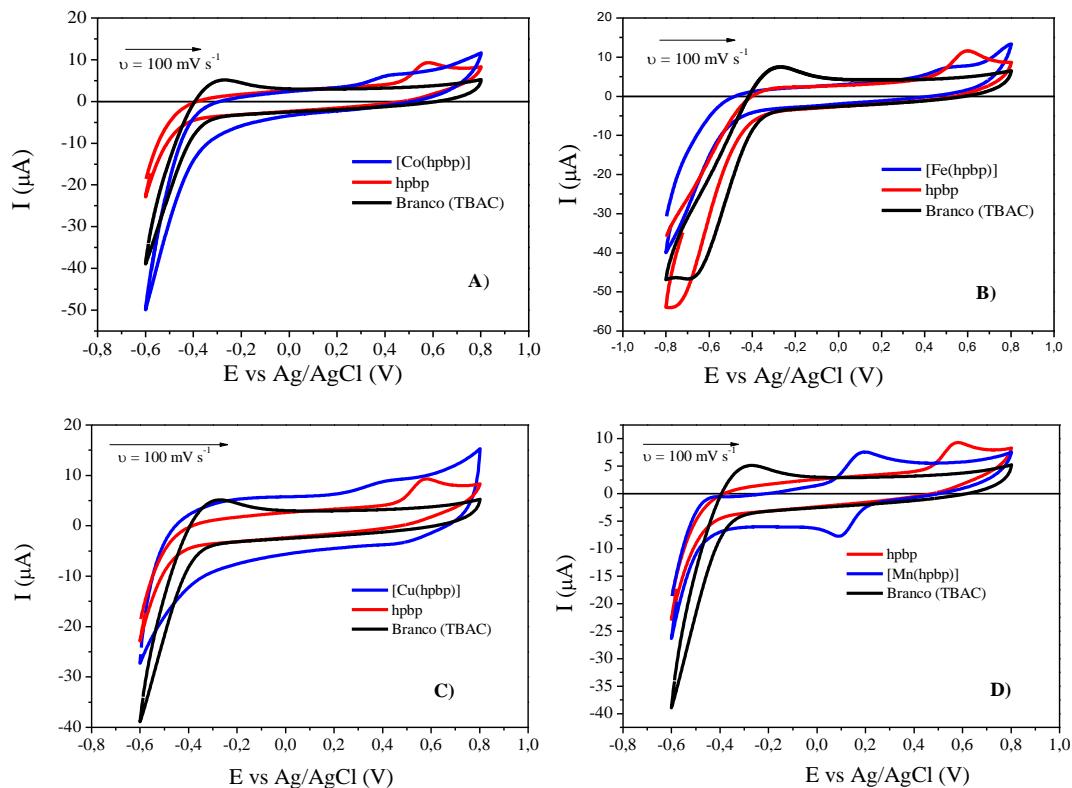
Fonte: Elaborada pela autora.

Os voltammogramas cíclicos dos complexos [Co(hpbp)], [Fe(hpbp)] e [Cu(hpbp)] são muito semelhantes, Figura AP 13-20, eles exibem um processo irreversível de transferência de elétron em 0,48, 0,58 e 0,40 vs Ag/AgCl, respectivamente, com diferença de potencial de 0,09 e 0,01 e 0,17V em relação ao hpbp, o que provavelmente corresponde a processos centrados no ligante, Figura 29.

Os voltammogramas cíclicos do [Mn(hpbp)] mostram o desaparecimento do sinal proveniente da oxidação presente no **hpbp** livre, Figura AP 12. Esta grande diferença é causada simplesmente pela coordenação do manganês no sítio tetradentado N₂O₂, provocando uma reorganização eletrônica explicitamente evidenciada pela mudança de perfil nos voltammogramas do **hpbp** e de seu complexo. Juntamente com esses desaparecimentos, há o

surgimento de dois picos, sendo uma redução em 0,094 V vs Ag/AgCl e uma oxidação em 0,191 vs Ag/AgCl ocorrendo em regiões de baixas energias (potenciais próximos de zero).

Figura 29. Voltamogramas cíclicos do hpbp (linha vermelha), eletrólito suporte em (1 mM) em diclorometano com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (linha preta) e, a linha azul em A) [Co(hpbp)], B) [Fe(hpbp)], C) [Cu(hpbp)] e D) [Mn(hpbp)]

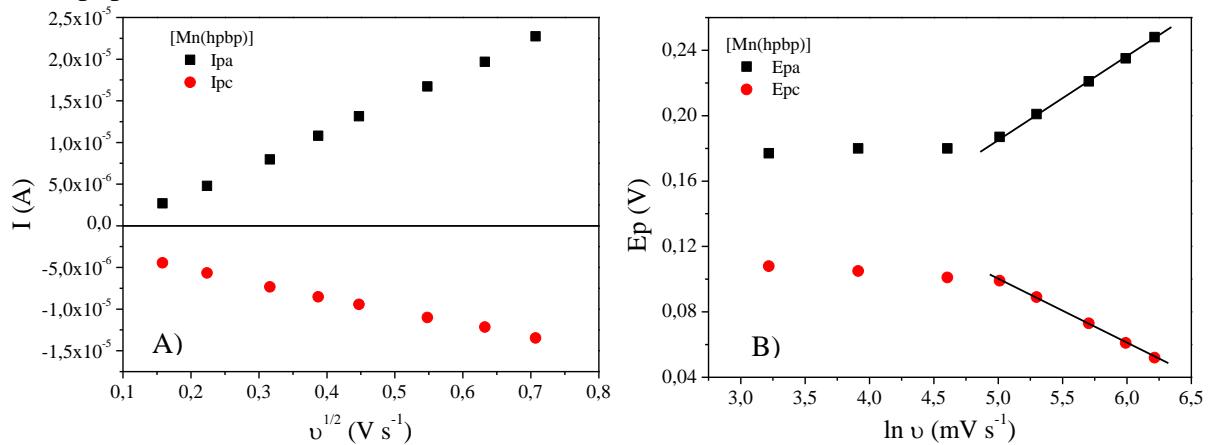


Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos picos do par redox da molécula do [Mn(hpbp)], obteve-se uma relação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2} (Figura 30A) que foram expressas pelas equações 1 e 2 para corrente de pico anódica (I_{pa}) e corrente de pico catódica (I_{pc}), respectivamente. Para esse complexo, foram detectados dois processos bem definidos controlados por difusão, que podem ser classificados como quase reversíveis ($I_{pa}/I_{pc} \sim 1$).

Empregando a relação entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade, Figura 30B, observa-se uma relação linear entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e o logaritmo neperiano da velocidade de varredura ($\ln v$), sendo expressas pelas equações 3 e 4 para E_{pa} e E_{pc} , respectivamente.

Figura 30. A) Relação linear das correntes de picos anódica e catódica versus a raiz da velocidade de varredura para os picos do [Mn(hpbp)]. B) Relação linear dos potenciais de picos anódico e catódico versus logaritmo neperiano da velocidade de varredura para os picos do [Mn(hpbp)]



Fonte. Elaborada pela autora.

$$I_{pa} (A) = -3,356 \times 10^{-6} + 3,665 \times 10^{-5} v^{1/2} (V s^{-1}) \quad (R^2=0,9993)$$

$$I_{pc} (A) = -2,101 \times 10^{-7} - 1,615 \times 10^{-5} v^{1/2} (V s^{-1}) \quad (R^2=0,9978)$$

$$E_{pa} (V) = -0,065 + 0,050 \ln v (mV s^{-1}) \quad (R^2=0,9989)$$

$$E_{pc} (V) = 0,296 - 0,039 \ln v (mV s^{-1}) \quad (R^2=0,9988)$$

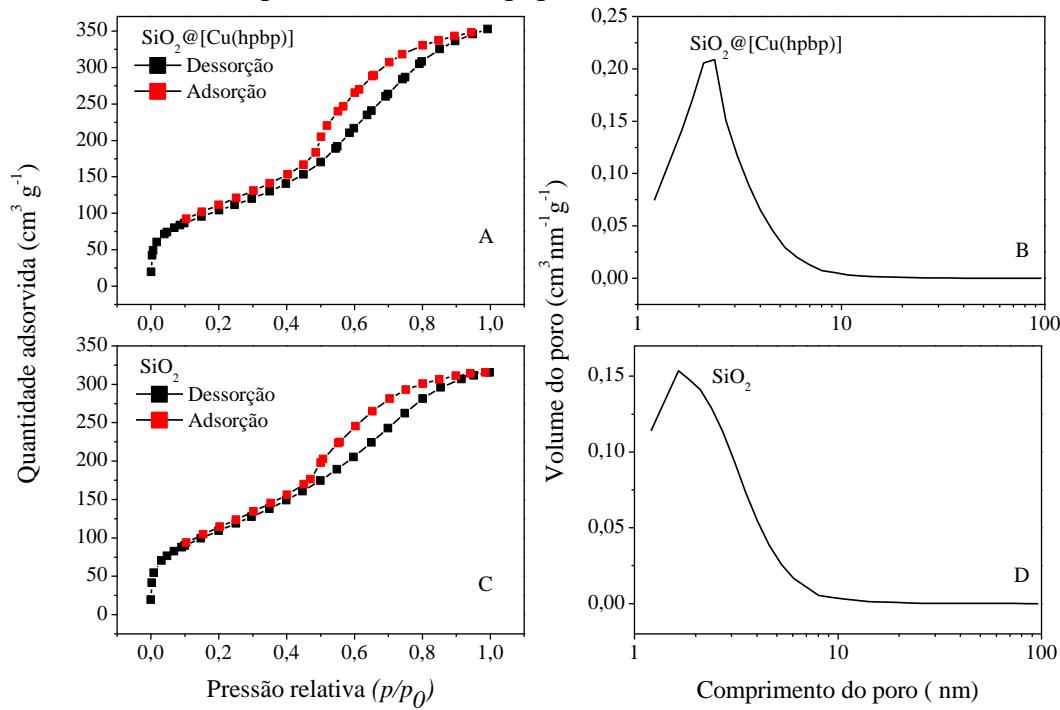
Por meio do modelo de Laviron (KARUPPASAMY et al., 2017; SHEE et al., 2017), os valores encontrados para α e n foram 0,56 e 1,13 (aproximadamente 1), assim a reação redox apresenta apenas um elétron, no qual o processo anódico corresponde ao par redox Mn (II) / Mn (III) e o processo catódico corresponde ao par redox Mn(III)/ Mn(II), apresentando um comportamento eletroquímico comparável ao de outros complexos de manganês (II) reportados na literatura (ADAMSKI et al., 2014; CHAI et al., 2017; KARASTOGIANNI; GIROUSI, 2016; NANDI et al., 2017).

5.6 Isotermia de adsorção-dessorção de nitrogênio

As propriedades de superfície da sílica (SiO_2) e do material suportado foram investigadas por isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros, Figura 31. As isotermas mostraram um ciclo de histerese entre (0,6-0,8) P/P_0 que indica a mesoporosidade da amostra (KRUK; JARONIEC, 2001). A área superficial de Brunauer–Emmett–Teller (BET) do SiO_2 , e o volume de poros foi $399,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,487 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,

respectivamente. O raio médio calculado foi de 4,8765 nm usando o método de dessorção de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Figura 31. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros para SiO_2 (C e D) e o complexo $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ (A e B)



Fonte: Elaborada pela autora.

Como esperado, o sistema $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ apresentou menor captação de gás nitrogênio (área superficial BET $374,95 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), volume de poros ($0.5448 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) e raio de poro (5,8113 nm). Essa diminuição na área de superfície indica que a imobilização do $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ sobre a sílica SiO_2 deve ter ocorrido substancialmente dentro dos canais porosos da sílica, o que impediou que as partículas de sílica sofressem agregação criando um sistema com uma distribuição uniforme na área superficial que contribui para a catálise (ANBARASU et al., 2017).

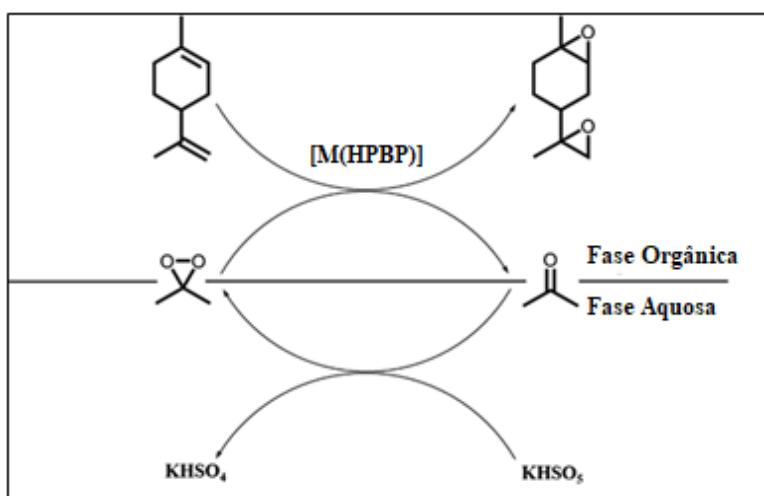
5.7 Atividade catalítica

5.7.1 Oxidação limoneno

A reação de epoxidação do limoneno catalisada pelos complexos desenvolvidos nesse trabalho foi realizada em um sistema bifásico utilizando a formação *in situ* do dimetil dioxirano (DMDO) como agente oxidante na presença de bicarbonato de sódio.

O DMDO foi produzido na fase aquosa pelo ataque nucleofílico do oxone em acetona dissolvida nesta fase. A primeira etapa consiste no ataque nucleofílico do peroximonossulfato no carbono contendo o grupo funcional carbonila da acetona. Após essa etapa, ocorre um rearranjo intramolecular que leva à formação de uma ligação oxigênio-oxigênio que resulta na formação do dimetil dioxirano e do HSO_4^- . Após a sua formação, o DMDO migra por transferência de fase da fase aquosa para a fase orgânica onde a reação de epoxidação do limoneno ocorre como representado na Figura 32.

Figura 32. Epoxidação do limoneno por meio do DMDO utilizando os complexos $[\text{M}(\text{hpbp})]$ como catalisadores, em que $\text{M}=\text{Mn}$ ou Fe

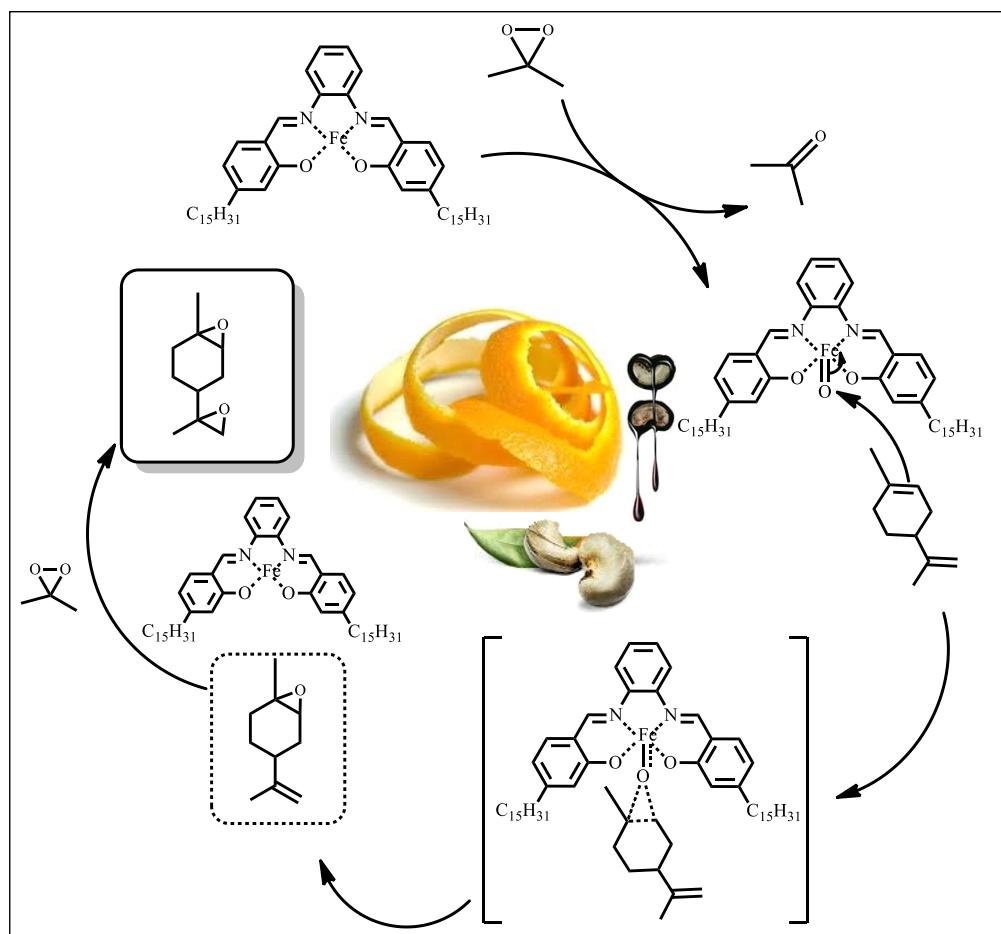


Fonte: Adaptação de Charbonneau et al, 2018.

Nesse processo, o mecanismo exato para a oxidação do limoneno com DMDO na presença de um complexo de base de Schiff não é relatado na literatura. Entretanto, um mecanismo plausível é que o $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ reaja com o DMDO para obter a ligação metal-oxigênio no complexo, em seguida o composto gerado reage com o limoneno para formar um intermediário que transfere oxigênio para o substrato, sendo convertido no produto final, e regenerando o catalisador para o próximo ciclo catalítico, Figura 33.

A eficiência da atividade catalítica ocorre devido a solubilidade do catalisador, no reagente limoneno, causada pela longa cadeia alifática presente no cardanol contribuindo para um caráter mais apolar e dessa forma favorecendo a catálise homogênea. Entretanto, na presença do diepóxido de limoneno o catalisador é pouco solúvel devido ao caráter mais polar, o que contribui para a recuperação do material utilizado.

Figura 33. Proposta de mecanismo para a oxidação do limoneno por meio do DMDO na presença do [Fe(hpbp)]



Fonte: Elaborado pela autora.

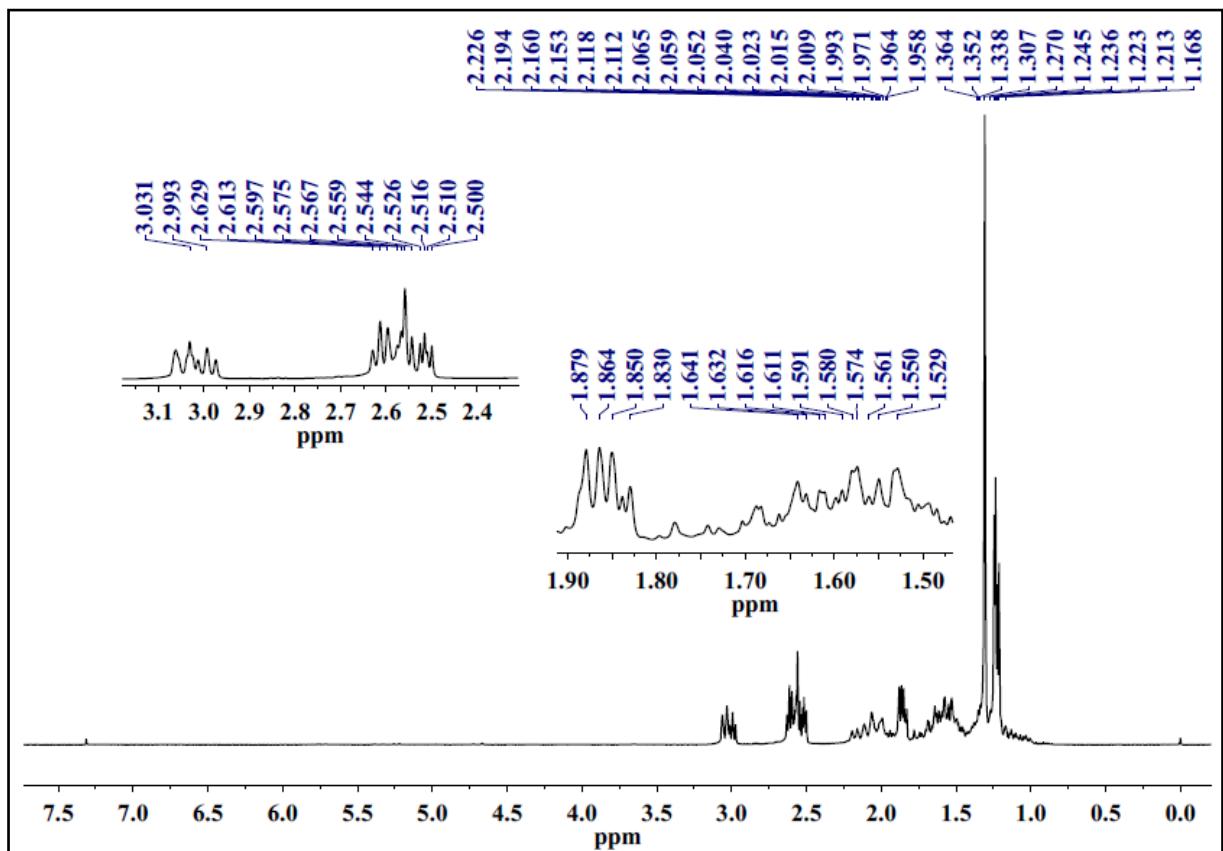
Charbonneau et al, 2018 obteve o limoneno epoxidado utilizando DMDO como agente oxidante na ausência de catalisador em 45 min. Neste trabalho utilizando os complexos metálicos de Mn e Fe a obtenção do diepóxido de limoneno foi possível em um tempo de apenas 5 min. O complexo de Co não apresentou desempenho satisfatório quando comparado ao complexo [Fe(hpbp)]. Dessa forma, a modificação estrutural causada pela cadeia permite uma ampla solubilidade em reagentes orgânicos facilitando a recuperação do catalisador a partir do ambiente aquoso.

5.7.1.1 Caracterização do diepóxido de limoneno

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentaram sinais que indicam a presença de grupos característicos do diepóxido formado e como consequência, a ausência de dupla ligação. Na Figura 34 observou-se um multiplet na região entre δ 1,36 a 1,16 ppm correspondente aos

CH_3 do composto. Em δ 2,23 a 1,53 ppm corresponde aos hidrogênios CH e CH_2 do ciclo hexano, respectivamente. Observa-se também um multiplet na região entre δ 2,63 a 2,50 ppm e entre δ 3,03 a 2,99 ppm que corresponde aos átomos de hidrogênio CH e CH_2 do diepóxido formado. Além disso, o espectro não mostrou sinais na região de δ 5 a 6 ppm, que corresponde aos átomos de hidrogênio de carbono sp^2 , indicando uma completa conversão do reagente para o produto.

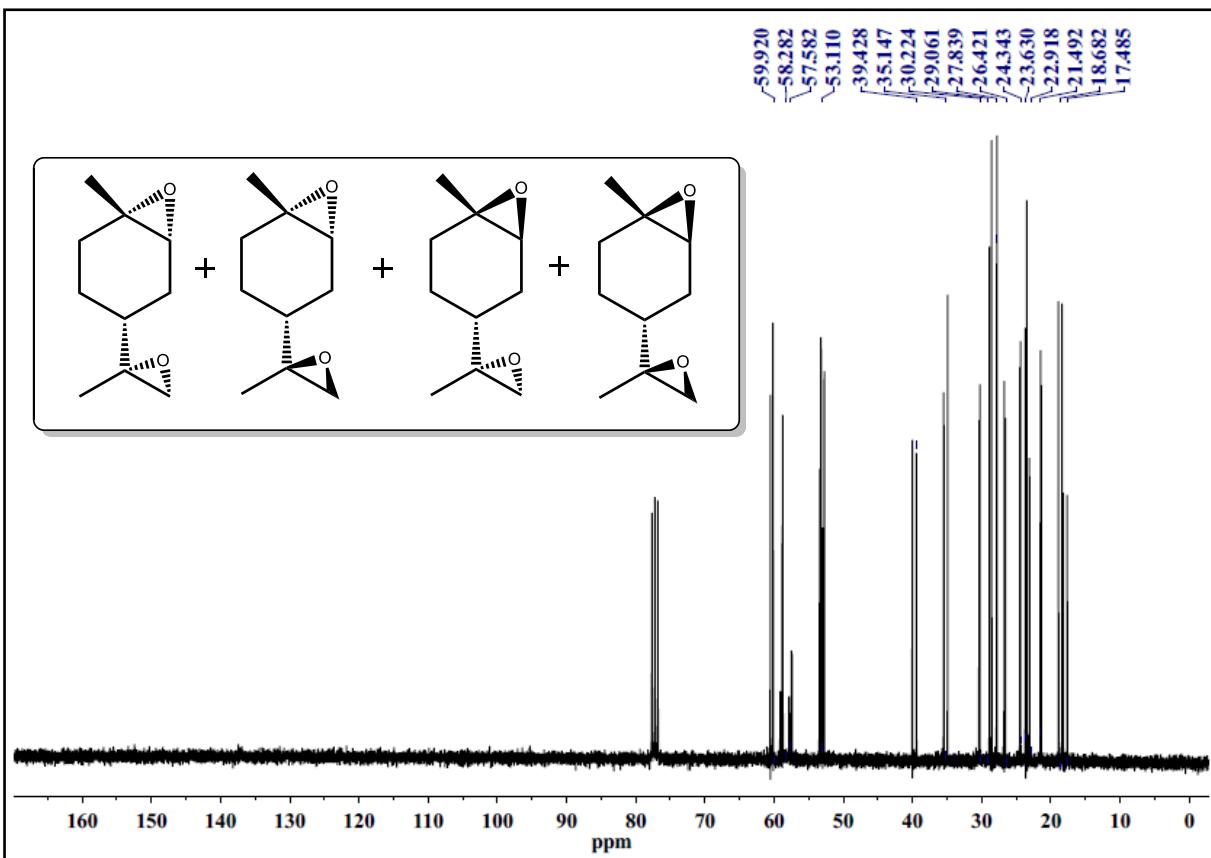
Figura 34. Espectro de RMN de ^1H do diepóxido de limoneno



Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de RMN de ^{13}C foram observados quarenta sinais de carbono referentes aos 4 isômeros formados com 10 átomos de carbono presente em cada molécula. Na Figura 35 observa-se sinais na região de 18-17 ppm, atribuídos ao carbono CH_3 . Na região de 30-21 ppm corresponde aos carbonos CH_2 do ciclo hexano. Em 39-35 ppm observa-se os sinais do carbono CH do ciclo hexano. Na região de 60-53 ppm se encontra os sinais característico de compostos epoxidados, sendo o primeiro, 60 ppm, correspondente aos carbonos que não estão ligados ao hidrogênio, o segundo, 58-57 ppm, aos carbonos CH ligado diretamente ao oxigênio e por último, 53 ppm, aos carbonos CH_2 ligado diretamente ao oxigênio.

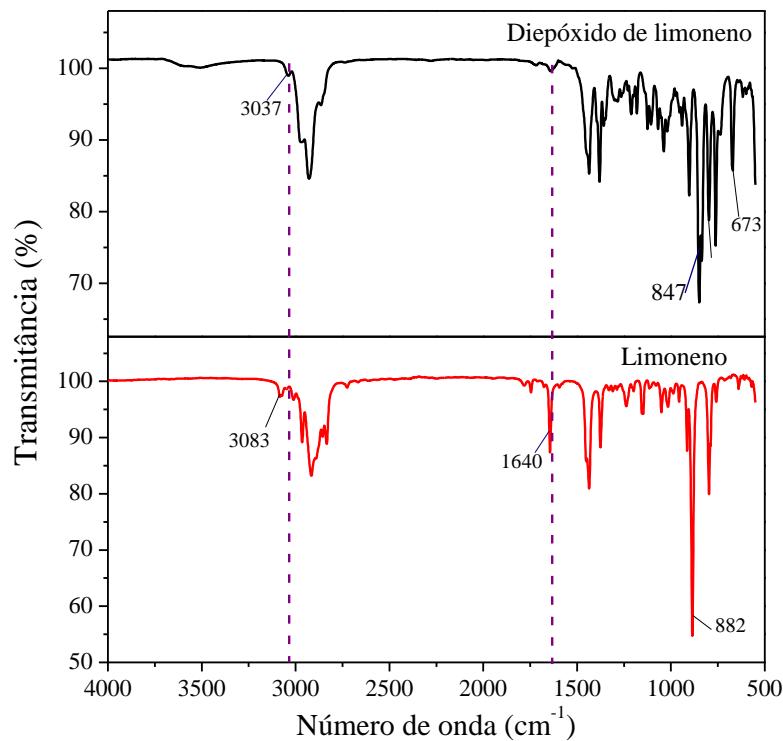
Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C do diepóxido de limoneno



Fonte: Elaborado pela autora.

O espectro de ATR-IR mostra as bandas vibracionais características do limoneno e do composto formado. Embora os espectros de IR do limoneno e do diepóxido de limoneno sejam semelhantes em várias regiões é possível identificar bandas características do produto formado. Na Figura 36, o diepóxido de limoneno exibe um sinal fraco entre 1213-1180 e um sinal forte em 847 cm^{-1} , atribuído à vibração do anel epóxi assimétrico e simétrico (ZAPATA et al., 2009); sinais fracos entre 1126 e 1104 cm^{-1} que são atribuídos à flexão do anel e vibrações C – O – C (MORENO; UREÑA; GONZÁLEZ, 2009; ZAPATA et al., 2009), além da banda em 3037 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional do H-CO do anel epóxido e do sinal em 673 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação CH fora do plano. O espectro do reagente limoneno apresenta sinais em 3083 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 882 cm^{-1} atribuídos ao estiramento $=\text{CH}_2$, C=C e deformação angular da ligação $=\text{CH}$, respectivamente (CHEMAT-DJENNI et al., 2010). Como mostrado pelo RMN de ^1H e ^{13}C e confirmado pelo IR, não há picos/sinais de dupla ligação, indicando a presença do diepóxido na molécula.

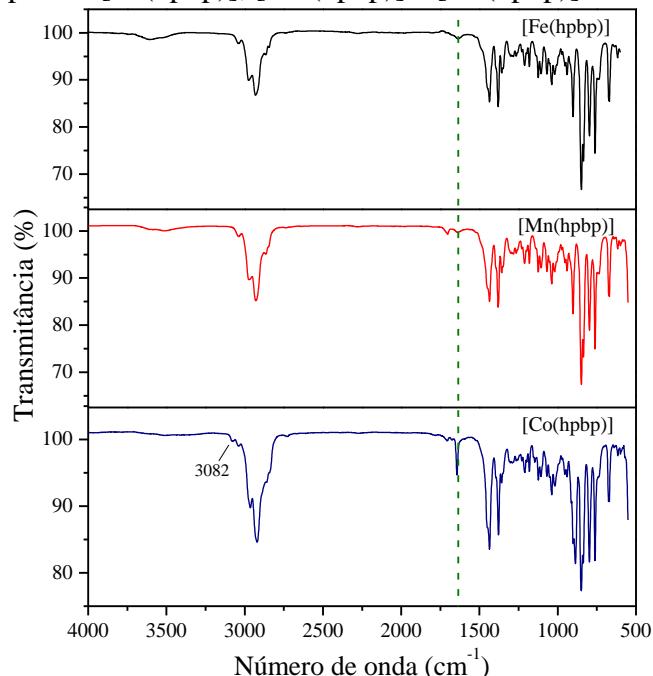
Figura 36. Espectro vibracional na região do infravermelho do diepóxido de limoneno e do limoneno



Fonte: Elaborada pela autora.

A atividade catalítica realizada com os complexos de $[Fe(hpbp)]$ e $[Mn(hpbp)]$ mostrou espectros de infravermelho com o mesmo perfil da Figura 36 mostrando completa conversão com tempo reacional de 5 min, Figura 37.

Figura 37. Espectro vibracional na região do infravermelho do diepóxido de limoneno catalisado com os complexos $[Fe(hpbp)]$, $[Mn(hpbp)]$ e $[Co(hpbp)]$



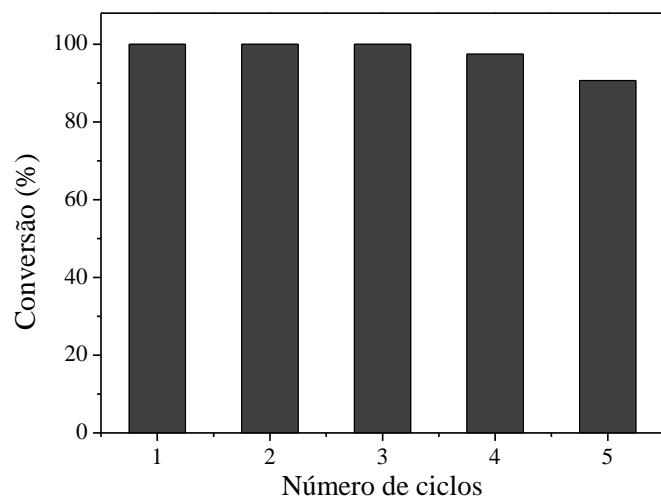
Fonte: Elaborada pela autora.

O complexo de $[\text{Co}(\text{hpbp})]$ não foi tão eficiente, no tempo de 5 min, na conversão do limoneno para o diepóxido de limoneno mostrando um sinal em 3082 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , referente ao reagente de partida, atribuído ao estiramento da ligação C=C. Dessa forma, os estudos catalíticos foram prosseguidos somente com os complexos de $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$.

5.7.1.2 *Estabilidade do catalisador*

Um fator importante no desenvolvimento de catalisadores sólidos é sua reutilização. A estabilidade do catalisador deve ser avaliada para que se determine sua eficiência após vários usos. Para avaliar a estabilidade do $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$, após cada reação catalítica o catalisador foi filtrado e lavado repetidas vezes com água, e então seco para ser usado no experimento seguinte. A Figura 38 mostra a reutilização do $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ através de cinco ciclos consecutivos de reações por 5 min. A estabilidade do catalisador só foi avaliada com o complexo $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$, visto que com o complexo $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$ não apresentou reproduzibilidade.

Figura 38. Reutilização do catalisador $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ na reação de epoxidação do limoneno



Fonte: Elaborada pela autora.

O catalisador pode ser reutilizado por três ciclos sem perda da atividade catalítica e completa conversão do limoneno para o diepóxido de limoneno. No quarto e quinto ciclo observou-se um decréscimo de 2,54%, relacionado somente a formação do óxido de limoneno, e 9,33%, relacionado a formação do óxido de limoneno e do reagente limoneno que não reagiu, respectivamente.

Com isso pode se concluir que o material mostrou uma boa estabilidade catalítica mantendo um nível similar de reatividade mostrando que o uso de catalisador é extremamente importante devido ao aumento da eficiência do processo e diminuição do custo reacional. Assim, esses resultados se tornam promissores por reportar pela primeira vez a formação do diepóxido de limoneno com conversão de 100 % utilizando catalisadores de fonte renovável com tempo reacional de 5 min.

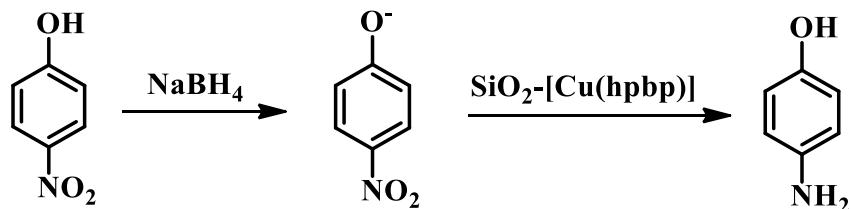
5.7.2 Redução *p*-nitrofenol

As tentativas de redução do *p*-nitrofenol pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) usando os catalisadores desenvolvidos neste trabalho em um sistema heterogêneo não se mostraram efetivas. Nenhuma atividade catalítica foi detectada para os complexos metálicos de $[\text{Co}(\text{hpbp})]$, $[\text{Mn}(\text{hpbp})]$ e $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ entretanto para o complexo metálico de $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ o tempo reacional foi de 5h para a referida redução.

Diante disto, foi desenvolvido um sistema no qual os complexos metálicos foram suportados sobre sílica. E para o sistema que ocorreu a mobilização do complexo $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ suportado $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ houve uma significativa redução de tempo reacional de 5h para 10 min. Este resultado comprova que houve um significativo aumento da área superficial do catalisador após sua imobilização sobre a sílica.

A redução do *p*-nitrofenol pelo NaBH_4 na ausência de catalisador, ($\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$), ocorre com a formação do íon *p*-nitrofenolato mas não a sua conversão em *p*-aminofenol. Assim o $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ facilita a redução do *p*-nitrofenol, promovendo a transferência dos elétrons para *p*-nitrofenolato, baixando a energia de ativação desta reação, Figura 39.

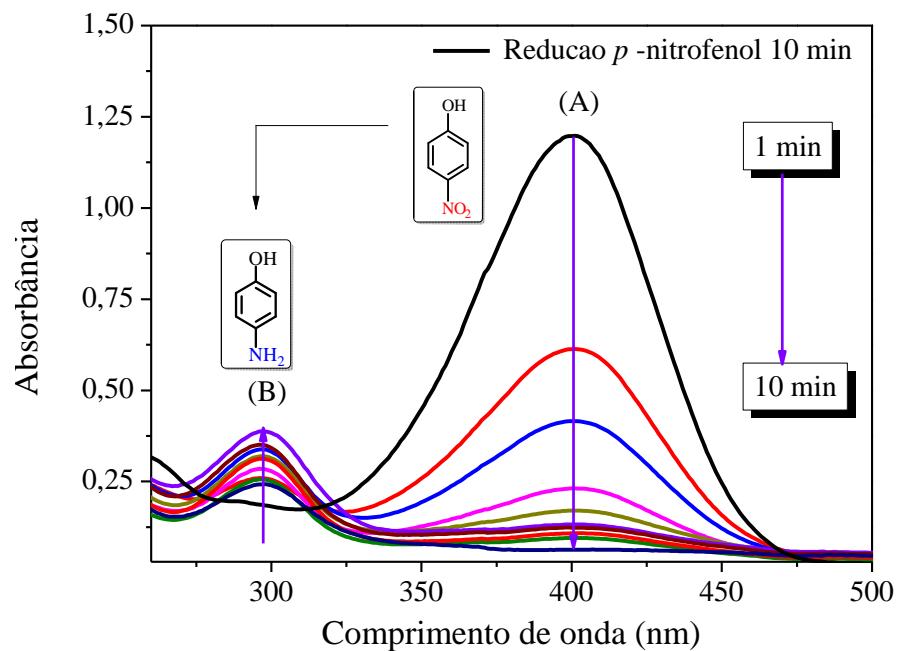
Figura 39. Redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol por NaBH_4 catalisado por $\text{SiO}_2@[\text{Cu}(\text{hpbp})]$



Fonte: Elaborada pela autora.

O íon *p*-nitrofenolato apresenta um perfil espectral distinto com um λ de absorção máximo em 400 nm (Figura 40, banda A). Na presença do catalisador, o monitoramento da reação foi observado por meio da diminuição gradual com o tempo, da intensidade da banda de adsorção no UV-vis em 400 nm. Na presença de NaBH₄, a solução de *p*-nitrofenol apresenta uma coloração amarelada, que diminuiu com o tempo até ficar completamente incolor, aliado à formação de uma outra banda de menor intensidade em 297 nm, que é atribuída ao *p*-aminofenolato (Figura 40, banda B).

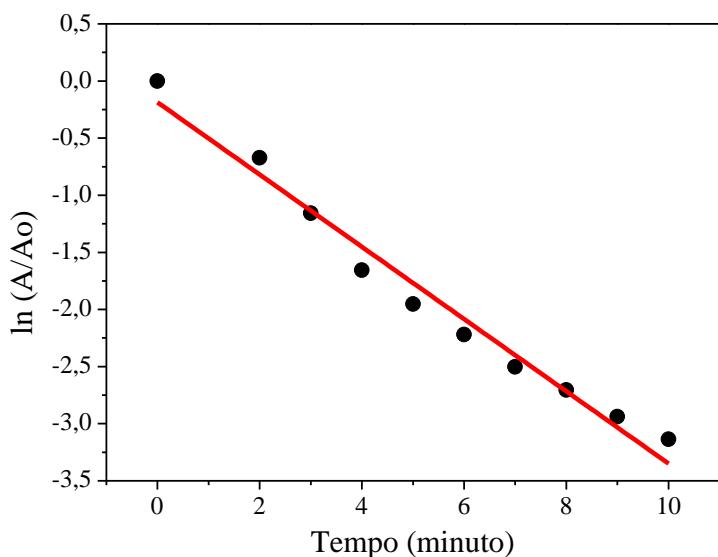
Figura 40. Variação no espectro de absorção no UV-visível do *p*-nitrofenol em 400 nm



Fonte: Elaborado pela autora.

A concentração de NaBH₄ foi de um excesso considerável em relação ao de *p*-nitrofenol assegurando-se condições de pseudo-primeira ordem, como pode ser observado pelo ajuste linear de $\ln A/A_0$ (sendo A_0 a concentração inicial de *p*-nitrofenol) em função do tempo (Figura 41).

Figura 41. Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação ao tempo de 400 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

A cinética de degradação mostra que por utilizar uma concentração de NaBH_4 bem superior a concentração do *p*-nitrofenol, supõe-se que a concentração de NaBH_4 seja praticamente constante durante toda a reação. Deste modo, o resultado da linearização da cinética foi importante para verificar que a reação realmente seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem.

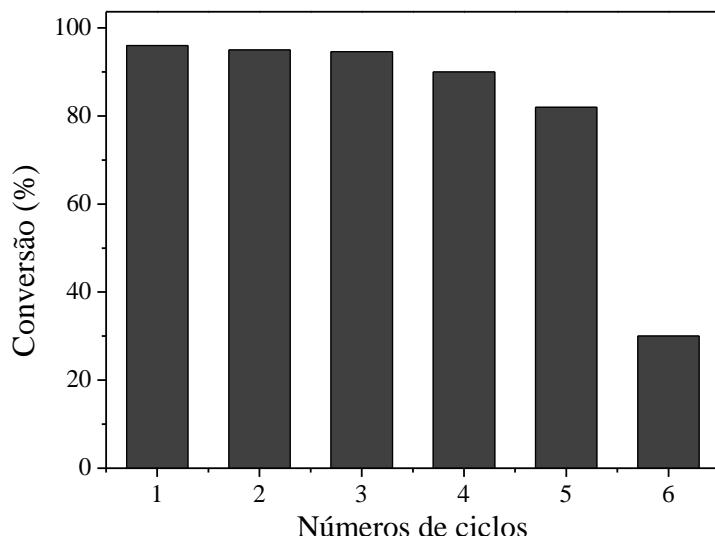
5.7.2.1 Reutilização do catalisador

A reutilização de catalisadores suportados é um dos mais importantes benefícios da catálise heterogênea, pois os complexos de metais de transição são, muitas vezes, caros ou de difícil preparação (TANGESTANINEJAD et al., 2008). Nesse sentido foram realizadas reações com a reutilização do catalisador suportado para avaliar a eficiência do catalisador reciclado.

O reuso do catalisador foi analisado por meio da repetição da reação de redução do *p*-nitrofenol com o mesmo catalisador seis vezes consecutivas com a mesma quantidade de catalisador. A Figura 43 mostra a eficiência de redução contra os sucessivos ciclos de reação. Do primeiro ao terceiro ciclo, a conversão permaneceu praticamente constante, do quarto ao quinto ciclo observou-se um decréscimo na conversão de 5% e 12%, respectivamente. Após seis ciclos, ocorreu uma diminuição da eficiência de conversão de 70%. Desta forma, o

$\text{SiO}_2@\text{[Cu(hpbp)]}$ pode ser reutilizado para a reação catalítica de redução do *p*-nitrofenol por pelo menos 5 vezes.

Figura 43. Reutilização do catalisador $\text{SiO}_2@\text{[Cu(hpbp)]}$ para a redução da *p*-nitrofenol com NaBH_4



Fonte: Elaborado pela autora.

De maneira geral, percebe-se que os fatores como a quantidade de metal utilizado, espécie de metal e a área superficial, influenciam diretamente no desempenho da atividade catalítica dos diversos catalisadores comparados na literatura (AN; CUI; WANG, 2014; JI et al., 2012; WU et al., 2013a, 2013b, 2014). Esses resultados mostraram claramente que a concentração de Cu contida no $\text{SiO}_2@\text{[Cu(hpbp)]}$ foi inferior às concentrações de metais utilizadas nos outros trabalhos, além da relação de *p*-nitrofenol e NaBH_4 que foi de 50x, o que é pouco comparado ao da literatura que chegam a utilizar até 1000x para obter um resultado favorável (LAM et al., 2012; LARA et al., 2015; ZHU et al., 2012). Esses estudos mostraram a eficiência do catalizador com relação a redução do tempo reacional, comparando com os dados da literatura, de 60 min para 10 min, utilizando uma quantidade mínima de catalisador, 5 mg, com reciclos de 5 vezes. (ADITYA; PAL; PAL, 2015; ELIAS et al., 2014). Isto demonstrou a aplicabilidade do catalisador sintetizado a partir de uma fonte natural, aliando eficiência e economia.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho relatou pela primeira vez uma síntese concisa utilizando aquecimento assistido por micro-ondas para a reação de obtenção do ligante hpbp derivado do cardanol hidrogenado e seus complexos metálicos. A metodologia mostrou-se eficiente o que se torna uma alternativa interessante para a redução de impactos ambientais e econômicos, além de melhorar a eficácia e rendimento das reações, devido à sua eficiência de energia.

A etapa de purificação atribuiu maior pureza ao produto final, bem como diminuiu os custos desta etapa, comparada a purificação de outras classes de moléculas orgânicas que utiliza coluna cromatográfica contendo sílica gel e solventes.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C mostraram sinais em que indicam a presença da hidroxila fenólica, do nitrogênio azólico e da cadeia alifática do cardanol. O espectro de infravermelho mostrou sinais bem característicos de grupamentos presentes dessa imina. Por meio do cruzamento dessas informações pode-se confirmar a estrutura proposta para tal substância.

As propriedades fotofísicas de absorção e emissão em solventes polares próticos, etanol, e apróticos, diclorometano, mostraram que o equilíbrio ceto-enólico do salofen depende da capacidade de formação de ligação de hidrogênio do solvente. Assim, a maior estabilidade fotoquímica e o maior deslocamento de Stokes desse material obtido conferem a esse sistema uma promissora aplicabilidade como sensores ópticos ou sondas biológicas baseadas em ensaios fluorimétricos.

Os espectros das espécies metaladas apresentaram resultados que indicam que a metodologia empregada foi satisfatória para sua obtenção.

Os resultados experimentais obtidos nos testes catalíticos mostraram que o material obtido se mostrou ativo no que se refere a redução do *p*-nitrofenol, o que o torna promissor na minimização de possíveis danos ambientais causado por esse poluente a natureza, e na oxidação do limoneno, reportando pela primeira vez a formação do diepóxido de limoneno com conversão de 100 % utilizando catalisadores de fonte renovável com tempo racional de 5 min.

A combinação de um material obtido a partir de uma fonte renovável com síntese orgânica assistida por micro-ondas pode abrir uma nova janela de oportunidades proporcionando um desenvolvimento mais rápido e sustentável. Assim, os resultados obtidos neste trabalho encorajam para a busca de variadas aplicações para as espécies obtidas. Dentre elas incluem: sensores eletroquímicos, catalisadores para reações de oxidação e remoção de metais pesados em lubrificantes.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAHMAN, L. H.; ISMAIL, N. M.; ISMAEL, M.; ABU-DIEF, A. M.; AHMED, E. A. Synthesis, characterization, DFT calculations and biological studies of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) complexes based on a tetradentate ONNO donor Schiff base ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1134, p. 851–862, 2017.
- ABU-DIEF, A. M.; MOHAMED, I. M. A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 2, p. 119–133, 2015.
- ABURAS, N.; LOLIE, A.; STEVANOVIE, N.; TRIPKOVIC, T.; NIKOLIE-MANDIE, S.; BAOSIE, R. Electrochemical behavior and antioxidant activity of tetradentate Schiff bases and their copper(II) complexes. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 9, n. 6, p. 859–864, 2012.
- ABURAS, N. M.; STEVANOVIE, N.; MILEIE, M. K.; LOLIE, A. D.; NATIE, M. M.; TESIE, Z. L.; BAOSIE, R. M. Influence of the Structure on the Antioxidant Activity of Tetradentate Schiff Bases and their Copper(II) Complexes: Possible Mechanisms. v. 24, n. 8, p. 1322–1328, 2013.
- ADAMSKI, A.; WALESIA-CHORAB, M.; KUBICKI, M.; HNATEJKO, Z.; PATRONIAK, V. Absorption spectra, luminescence properties and electrochemical behavior of Mn(II), Fe(III) and Pt(II) complexes with quaterpyridine ligand. **Polyhedron**, v. 81, p. 188–195, 2014.
- ADITYA, T.; PAL, A.; PAL, T. Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, v. 51, n. 46, p. 9410–9431, 2015.
- AFFELDT, R. F.; BORGES, A. C. A.; RUSSOWSKY, D.; RODEMBUSCH, F. S. Synthesis and fluorescence properties of benzoxazole-1,4-dihdropyridine dyads achieved by a multicomponent reaction †. **New J. Chem**, v. 38, p. 4607–4614, 2014.
- AKILA, E.; USHARANI, M. Synthesis , Spectroscopic Characterization and Biological Evaluation Studies of Mixed ligand Schiff base with Metal (II) Complexes Derived from o-phenylenediamine. **Chemical Science Review and Letters**, v. 1, n. 4, p. 181–194, 2012.
- AN, M.; CUI, J.; WANG, L. Magnetic Recyclable Nanocomposite Catalysts with Good Dispersibility and High Catalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 6, p. 3062–3068, 2014.
- ANBARASU, G.; GANGA, M.; GAYATHRI, R.; MALATHY, M.; KARTHIKEYAN, P.; JAYAKKUMAR, V.; RAJAVEL, R. Silica-Supported Azo-linked Schiff Base Cu(II) Complex as efficient heterogeneous catalysts for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction at low catalyst loadings in green media. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 13, p. 12416–12425, 2017.
- ANSON, C.; GHOSH, S.; HAMMES-SCHIFFER, S.; STAHL, S. S. Co(salophen)-Catalyzed Aerobic Oxidation of p - Hydroquinone: Mechanism and Implications for Aerobic Oxidation

Catalysis. **Journal of The American Chemical Society**, 2016.

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Recent developments in selective catalytic epoxidations with H₂O₂. **Topics in Catalysis**, v. 19, n. 1, p. 133–134, 2002.

AURIEMMA, F.; ROSA, C.; CAPRIO, M. R.; GIROLAMO, R.; COATES, G. W. Crystallization of alternating limonene oxide/carbon dioxide copolymers: Determination of the crystal structure of stereocomplex poly(limonene carbonate). **Macromolecules**, v. 48, n. 8, p. 2534–2550, 2015.

BALACHANDRAN, V. S.; JADHAV, S. R.; VEMULA, P. K.; JOHN, G. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 2, p. 427–438, 2013.

BEYAZIT, N.; ÇAKMAK, D.; DEMETGUL, C. Chromone-based Schiff base metal complexes as catalysts for catechol oxidation: Synthesis, kinetics and electrochemical studies. **Tetrahedron**, v. 73, n. 19, p. 2774–2779, 2017.

BITTERLICH, B.; ANIKUMAR, G.; GELALCHA, F. G.; SPIKER, B.; GROTEVENDT, A.; JACKSTELL, R.; TSE, M. K.; BELLER, M. Development of a general and efficient iron-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide as oxidant. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 2, n. 4, p. 521–529, 2007.

BORDER, E. C.; BLAIR, V. L.; ANDREWS, P. C. An efficient microwave method for the synthesis of imines. **Australian Journal of Chemistry**, v. 68, n. 5, p. 844–848, 2015.

BYRNE, C. M.; ALLEN, S. D.; LOBKOVSKY, E. B.; COATES, G. W. Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 37, p. 11404–11405, 2004.

CASIRAGHI, G.; CASNATI, G.; PUGLIA, G.; SARTORI, G.; TERENGHI, G. Selective Reactions between Phenols and Formaldehyde. A novel Route to Salicylaldehydes. **J.C.S. Perkin I**, n. 1980, p. 1862–1865, 1978.

CHAI, L. Q.; TANG, L.; CHEN, L.; HUANG, J. Structural, spectral, electrochemical and DFT studies of two mononuclear manganese(II) and zinc(II) complexes. **Polyhedron**, v. 122, n. II, p. 228–240, 2017.

CHARBONNEAU, L.; FOSTER, X.; ZHAO, D.; KALIAGUINE, S. Catalyst-Free Epoxidation of Limonene to Limonene Dioxide. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5115–5121, 2018.

CHEMAT-DJENNI, Z.; FERHAT, M. A.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. Carotenoid extraction from tomato using a green solvent resulting from orange processing waste. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 13, n. 2, p. 139–147, 2010.

CHENG, J.; WEI, K.; MA, X.; ZHOU, X.; XIANG, H. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 16552–16563, 2013.

CHENG, J.; MA, X.; ZHANG, Y.; LIU, J.; ZHOU, X.; XIANG, H. Optical Chemosensors Based on Transmetalation of Salen-Based. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 3210–3219, 2014.

CIRIMINNA, R.; LOMELI-RODRIGUEZ, M.; CARA, P. D.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; PAGLIARO, M. Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15288–15296, 2014.

CLEMENTE, C. S. RIBEIRO, V. G. P.; SOUSA, J. E. A.; MAIA, F. J. N.; BARRETO, A. C. H.; ANDRADE, N. F.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem. **Journal of Nanopart Res**, 2013.

COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society reviews**, v. 33, n. 7, p. 410–421, 2004.

DAENGNGERN, R.; KUNGWAN, N. Electronic and photophysical properties of 2- (2 ' - hydroxyphenyl) ben- zoxazole and its derivatives enhancing in the excited-state intramolecular proton transfer processes : A TD-DFT study on substitution effect. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 132–139, 2015.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chem. Soc. Rev.**, v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005.

DIXON, I. G. D.; CARLSON, N. W.; BRIGGS, P. E. J. SOLVENTLESS UV DRYABLE B-STAGEABLE EPOXY ADHESIVE. **United States Patent**, v. 4,412,048, n. 19, p. 48–51, 1983.

DONG, Y.; LI, J.; JIANG, X.; SONG, F.; CHENG, Y.; ZHU, C. Na^+ triggered fluorescence sensors for Mg^{2+} detection based on a coumarin salen moiety. **Organic Letters**, v. 13, n. 9, p. 2252–2255, 2011.

ELIAS, W. C.; EISING, R.; SILVA, T. R.; ALBUQUERQUE, B. L.; MARTENDAL, E.; MEIER, L.; DOMINGOS, J. B. Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12962–12971, 2014.

FUJIWARA, T.; HARADA, J.; KEIICHIRO, O. Solid-State Thermochromism Studied by Variable-Temperature Diffuse Reflectance Spectroscopy. A New Perspective on the Chromism of Salicylideneanilines. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 4035–4038, 2004.

GALINI, M.; SALEHI, M.; KUBICKI, M.; AMIRI, A.; KHALEGHIAN, A. Structural characterization and electrochemical studies of Co(II), Zn(II), Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes derived from 2-((E)-(2-methoxyphenylimino)methyl)-4-bromophenol; Evaluation of antioxidant and antibacterial properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 461, p. 167–173, 2017.

GOU, C.; QUIN, S.; WU, H.; WANG, Y.; LUO, J.; LIU, X. A highly selective chemosensor for Cu^{2+} and Al^{3+} in two different ways based on Salicylaldehyde Schiff. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 10, p. 1622–1625, 2011.

HAUENSTEIN, O.; REITER, M.; AGARWAL, S.; RIEGER, B.; GREIENR, A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. **Green Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 760–770, 2016.

HOSSEINI, M.; VAEZI, Z.; GANJALI, M. R.; FARIDBOD, F.; ABKENAR, S. D.; ALIZADEH, K.; SALAVATI-NIASARI, M. Fluorescence “turn-on” chemosensor for the selective detection of zinc ion based on Schiff-base derivative. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 3, p. 978–982, 2010.

HUANG, J.; LUO, Y.; CAI, J.; CHEN, X. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Jacobsen’s catalyst on alkoxy-modified zirconium poly (styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate (ZPS-PVPA). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 819, p. 20–26, 2016.

JI, Z. SHEN, X.; ZHU, G.; ZHOU, H.; YUAN, A. Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties †. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3471–3477, 2012.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: Highlights from the 2004-2008 literature. **Molecular Diversity**, v. 13, n. 2, p. 71–193, 2004.

KARASTOGLIANNI, S.; GIROUSI, S. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of a Manganese (II) Complex at a Carbon Paste Electrode. **Analytical Chemistry Insights**, v. 8, n. II, p. 1–11, 2016.

KARUPPASAMY, K.; KIM, D.; KANG, Y. H.; PRASANNA, K.; RHEE, H. W. Improved electrochemical, mechanical and transport properties of novel lithium bisnonafluoro-1-butanesulfonimidate (LiBNFSI) based solid polymer electrolytes for rechargeable lithium ion batteries. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, n. 2016, p. 224–234, 2017.

KHAN, T.; VAIDYA, S.; MHATRE, D. S.; DATTA, A. The Prospect of Salophen in Fluorescence Lifetime Sensing of Al³⁺. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 10319–10326, 2016.

KHAN, T.; DATTA, A. Impact of Molecular Arrangement and Torsional Motion on the Fluorescence of Salophen and Its Metal Complexes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 4, 2017.

KHORSHIDI, A.; GHORBANNEZHAD, B. A highly effective Ag-RANEY® nickel hybrid catalyst for reduction of nitrofuranone and aromatic nitro compounds in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 7, n. 48, p. 29938–29943, 2017.

KLEIN, D. **Organic Chemistry**. v 2 ed. [s.l.] Wiley, 2012.

KÖSE, M.; CEYHAN, G.; TUMER, M.; DEMIRTAS, I.; GONUL, I.; MCKEE, V. Monodentate Schiff base ligands: Their structural characterization, photoluminescence, anticancer, electrochemical and sensor properties. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 477–485, 2015.

- KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3169–3183, 2001.
- KUMARI, M.; KUMAR SHARMA, D. Synthesis of (1-ethyl-2-phenyl-1,4-dihydroquinolin-4-yl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-amine by Electrochemical Methods in Aprotic Media. **Croatica Chemica Acta**, v. 84, n. 4, p. 455–460, 2011.
- KUSMARIYA, B. S.; MISHRA, A. P. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate ONO donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization, thermal, non-isothermal kinetics and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 727–738, 2017.
- KWON, J. E.; PARK, S. Y. Advanced organic optoelectronic materials: Harnessing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process. **Advanced Materials**, v. 23, n. 32, p. 3615–3642, 2011.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l: s.n.].
- LAM, E.; HRAPOVIC, S.; MAJID, E.; CHONG, J. H.; LOUNG, J. H. T. Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose. **Nanoscale**, v. 4, n. 3, p. 997–1002, 2012.
- LARA, L. R. S.; ZOTTIS, A. D.; ELIAS, W. C.; FAGGION JR, D.; CAMPOS, C. E. M.; ACUNA, J. J. S.; DOMINGOS, J. B. The catalytic evaluation of in situ grown Pd nanoparticles on the surface of Fe_3O_4 @dextran particles in the p-nitrophenol reduction reaction. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8289–8296, 2015.
- LAVIS, L. D.; RAINES, R. T. Bright Ideas for Chemical Biology. v. 3, n. 3, 2007.
- MA, X.; SUN, R.; CHENG, J.; LIU, J.; GOU, F.; XIANG, H.; ZHOU, X. Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 345–350, 2016.
- MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, F. W. P.; RANGEL, J. H. G.; LOMONACO, D.; LUNA, F. M. T.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETTO, S. E. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Industrial Crops & Products**, v. 67, p. 281–286, 2015.
- MASOUDI, M.; BEHZAD, M.; ARAB, A.; TARAHHOMI, A.; RUDBARI, H. A.; BRUNO, G. Crystal structures, DFT calculations and Hirshfeld surface analyses of three new cobalt(III) Schiff base complexes derived from meso-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1122, p. 123–133, 2016.
- MATWIJCZUK, A.; KARCZ, D.; WALKOWIAK, R.; FURSO, J.; GLADYSZEWSKA, B.; WYBRANIEC, S.; NIEWIADOMY, A.; KARWASZ, G.; GAGOS, M. Effect of Solvent Polarizability on the Keto/Enol Equilibrium of Selected Bioactive Molecules from the 1,3,4-Thiadiazole Group with a 2,4-Hydroxyphenyl Function. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 1402–1411, 2017.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

MISHRA, M.; TIWARI, K.; SINGH, A. K.; SINGH, V. P. Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on Mn(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a Schiff base derived from 2-hydroxypropiophenone. **Polyhedron**, v. 77, n. 1, p. 57–65, 2014.

MORENO, J. R. A.; UREÑA, F. P.; GONZÁLEZ, J. J. L. Conformational preference of a chiral terpene: Vibrational circular dichroism (VCD), infrared and Raman study of S-(-)-limonene oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 14, p. 2459–2467, 2009.

MOTA, J. P. F.; JÚNIOR, A. E. C.; RIBEIRO, V. G. P.; SAMPAIO, S. G.; LIMA, N. M. A.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of New 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecylphenoxy)ethoxy porphyrin and Their Ni, Co and Cu Complexes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 6, p. 1063–1073, 2017.

MOTA, V. Z.; CARVALHO, G. S. G.; CORBI, P. P.; BERGAMINI, F. R. G.; FORMIGA, A. L. B.; DINIZ, R.; FREITAS, M. C. R.; SILVA, A. D.; CUIN, A. Crystal structure and theoretical studies of the keto-enol isomerism of N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (salophen). **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 99, p. 110–5, 2012.

MUTNEJA, R.; SINGH, R.; KAUR, V.; WAGLER, J.; FELS, S.; KROKE, E. Schiff base tailed silatranes for the fabrication of functionalized silica based magnetic nano-cores possessing active sites for the adsorption of copper ions. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 1640–1648, 2016.

NANDI, S.; DAS, K.; DATTA, A.; BANERJEE, D.; ROY, S.; MONDAL, T. K.; MANDAL, D.; NANDA, P. K.; AKITSU, T.; TANAKA, S.; SINHA, C. Synthesis, spectral elucidation, electrochemistry and DFT interpretation of manganese(II)-thioalkyl-arylazoimidazole complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 1133, p. 574–579, 2017.

NISHINA, N.; MUTAI, T.; AIHARA, J. Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Global Aromaticity. 2016.

OLIVEIRA, J. R.; KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; MOTA, B. C.; ZAMPIERI, D.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Microwave-assisted solvent-free synthesis of novel benzoxazines: A faster and environmentally friendly route to the development of bio-based thermosetting resins. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, p. 3534–3544, 2017.

OLIVER KAPPE, C. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 6, p. 1127, 2008.

PENG, Y.; YE, Y.; XIU, X.; SUN, S. Mechanism of Excited-State Intramolecular Proton Transfer for 1, 2- Dihydroxyanthraquinone : Effect of Water on the ESIPT. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, p. 5625–5634, 2017.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9199–9223, 2001.

QIN, W.; LONG, S.; PANUNZIO, M.; BIONDI, S. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. **Molecules**, v. 18, n. September 1915, p. 12264–12289, 2013.

SANDRINO, B.; CLEMENTE, C. S.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; RIBEIRO, F. W. P.; PAVINATTO, F. J.; MAZZETTO, S. E.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; PESSOA, C. A.; WOHRNATH, K. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir-Blodgett films applied for sensing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 425, p. 68–75, 2013.

SANTOS, F. S.; RAMASAMY, E.; RAMAMURTHY, V.; RODEMBUSCH, F. S. Confinement effect on the photophysics of ESIPT fluorophores †. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 2820–2827, 2016.

SERDIUK, I. E.; ROSHAL, A. D. Exploring double proton transfer: A review on photochemical features of compounds with two proton-transfer sites. **Dyes and Pigments**, v. 138, p. 223–244, 2017.

SHAABANI, B.; DARBARI, R. Synthesis and characterization of salen and thiocyanate complexes with Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} transition metal cations. **Elixir Organic Chemistry**, v. 55, p. 12764–12766, 2013.

SHABBIR, M.; AKHTER, Z.; AHMAD, I.; AHMED, S.; ISMAIL, H.; MIRZA, B.; MCKEE, V.; BOLTE, M. Synthesis, characterization, biological and electrochemical evaluation of novel ether based on donor bidentate Schiff bases. **Journal of Molecular Structure**, v. 1116, p. 84–92, 2016.

SHEE, N. K.; PATRA, S.; DREW, M. G. B.; LU, L.; ZANGRANDO, E.; DATTA, D. Electrochemical behaviour of tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) at a surface modified electrode. Electrocatalytic reduction of dioxygen. **Inorganica Chimica Acta**, v. 466, p. 349–357, 2017.

STASYUK, A. J.; CYWI, P. J.; GRYKO, D. T. Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Excited-state intramolecular proton transfer in. v. 28, p. 116–137, 2016.

TANGESTANINEJAD, S.; MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; GHANI, K. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ supported on silica functionalized imidazole as a highly efficient and reusable catalyst for alkene epoxidation with tert-BuOOH. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 3, p. 270–274, 2008.

TAS, E.; KILIC, A.; DURGUN, M.; KUPECIK, L.; YILMAZ, I.; ARSLAN, S. $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, and $\text{Fe}(\text{II})$ metal complexes containing $\text{N},\text{N}'-(3,4\text{-diaminobenzophenon})-3,5\text{-But}_2\text{-salicylaldimine}$ ligand: Synthesis, structural characterization, thermal properties, electrochemistry, and spectroelectrochemistry. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 2, p. 811–818, 2010.

TYAGI, P.; CHANDRA, S.; SARASWAT, B. S.; YADAV, D. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Design , spectral characterization , thermal , DFT studies and anticancer cell line activities of Co(II), Ni(II) and Cu(I) complexes of Schiff bases derived from 4-amino-5- (p. **SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY**, v. 145, p. 155–164, 2015.*

UDHAYAKUMARI, D.; SARAVANAMOORTHY, S.; ASHOK, M.; VELMATHI. Simple imine linked colorimetric and fluorescent receptor for sensing Zn^{2+} ions in aqueous medium based on inhibition of ESIPT mechanism. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 36, p. 4631–4635, 2011.

VIVAS, M. G.; GERMINO, J. C.; BARBOZA, C. A.; VAZQUEZ, P. A. M.; BONI, L.; ATVARIS, T. D. Z.; MENDONÇA, C. R. Excited-State and Two-Photon Absorption in Salicylidene Molecules : The Role of $Zn(II)$ Planarization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 4032–4039, 2016.

VIVAS, M. G.; GERMINO, J. C.; BARBOZA, C. A.; SIMONI, D. A.; VAZQUEZ, P. A. M.; BONI, L.; ATVARIS, T. D. Z.; MENDONÇA, C. R. Revealing the Dynamic of Excited State Proton Transfer of a π -Conjugated Salicylidene Compound: An Experimental and Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 2, p. 1283–1290, 2017.

WANG, R.; LIU, D.; XU, K.; LI, J. Chemistry Substituent and solvent effects on excited state intramolecular proton transfer in novel 2- (2 -hydroxyphenyl) benzothiazole derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 205, p. 61–69, 2009.

WILLIAMS, C. K.; HILLMYER, M. A. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 1–10, 2008.

WU, F; QIU, L.; KE, F.; JIANG, X. Copper nanoparticles embedded in metal – organic framework MIL-101 (Cr) as a high performance catalyst for reduction of aromatic nitro compounds. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 32, p. 5–8, 2013a.

WU, X.; LU, C.; ZHANG, W.; YUAN, G.; XIONG, R.; ZHANG, X. A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 30, p. 8645–8652, 2013b.

WU, Y.; WEN, M.; WU, Q.; FANG, H. Ni / graphene Nanostructure and Its Electron-Enhanced Catalytic Action for Hydrogenation Reaction of Nitrophenol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 12, p. 6307–6313, 2014.

ZAPATA, R. B.; VILLA, A. L.; CORREA, C. M.; WILLIAMS, C. T. In situ Fourier transform infrared spectroscopic studies of limonene epoxidation over PW-Amberlite. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 42–47, 2009.

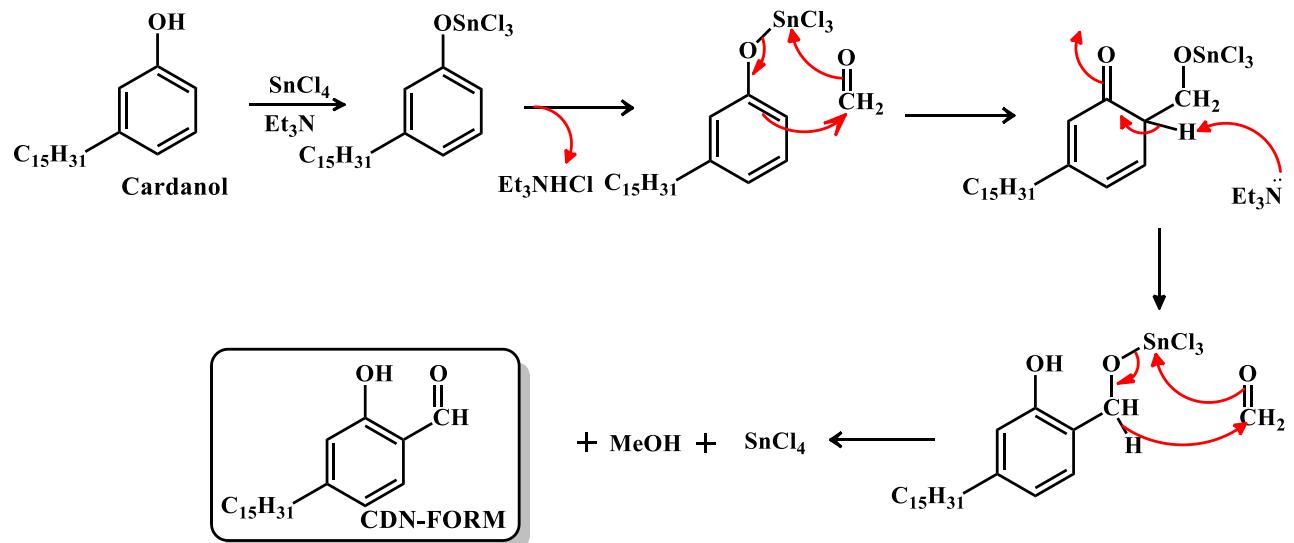
ZHU, C.; HAN, L.; HU, P.; DONG, S. In situ loading of well-dispersed gold nanoparticles on two-dimensional graphene oxide/SiO₂ composite nanosheets and their catalytic properties. **Nanoscale**, v. 4, n. 5, p. 1641–1646, 2012.

ZIÓŁEK, M.; KUBICKI, J.; MACIEJEWSKI, A.; NASKRCKI, R.; GRABOWSKA, A. Enol-keto tautomerism of aromatic photochromic Schiff base N, N' - bis (salicylidene) -p-phenylenediamine : Ground state equilibrium and excited state deactivation studied by solvatochromic measurements on ultrafast time scale Enol-keto tautomerism of. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 12, p. 124518–12459, 2006.

ZOUBI, W. AL; KO, Y. G. Organometallic complexes of Schiff bases : Recent progress in oxidation catalysis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 822, p. 173–188, 2016.

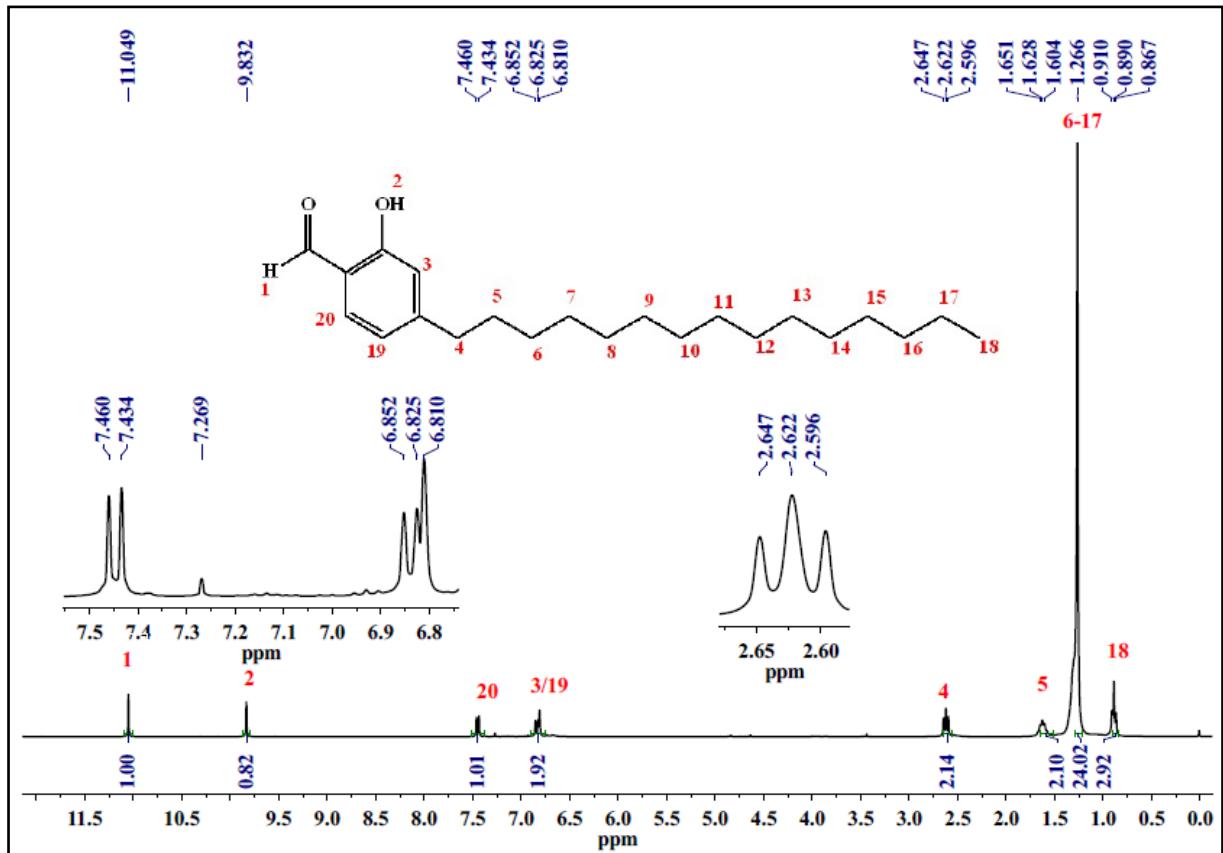
APÊNDICE

Figura AP 1. Proposta de mecanismo de obtenção do cardanol formilado



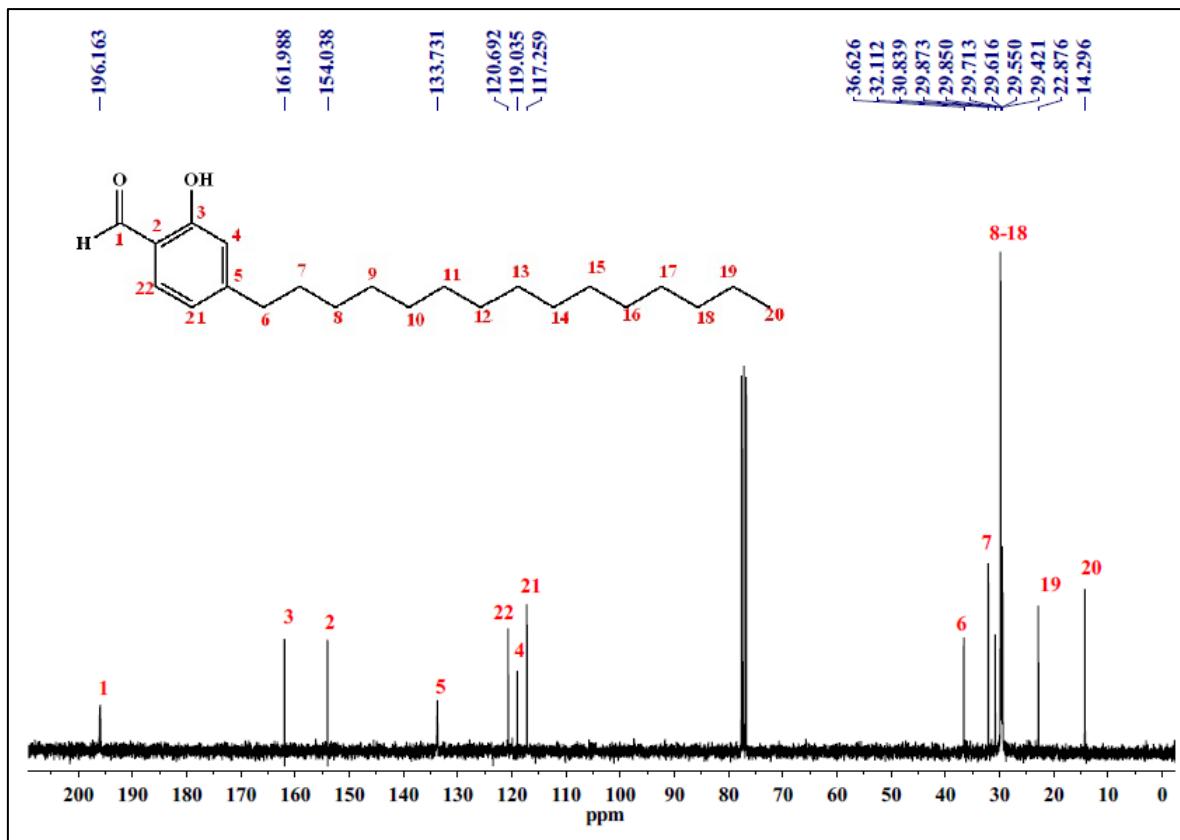
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 2. Espectro de RMN de ^1H do cardanol formilado



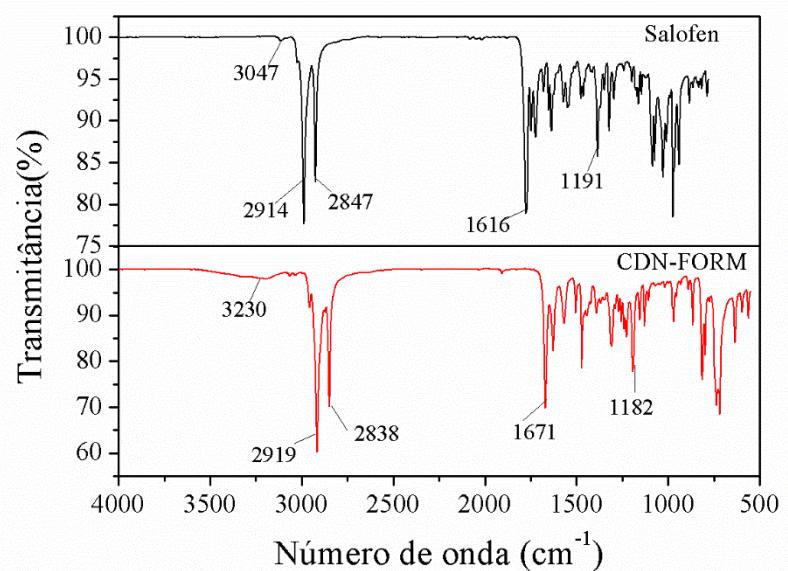
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 3. Espectro de RMN de ^{13}C do cardanol formilado em CDCl_3



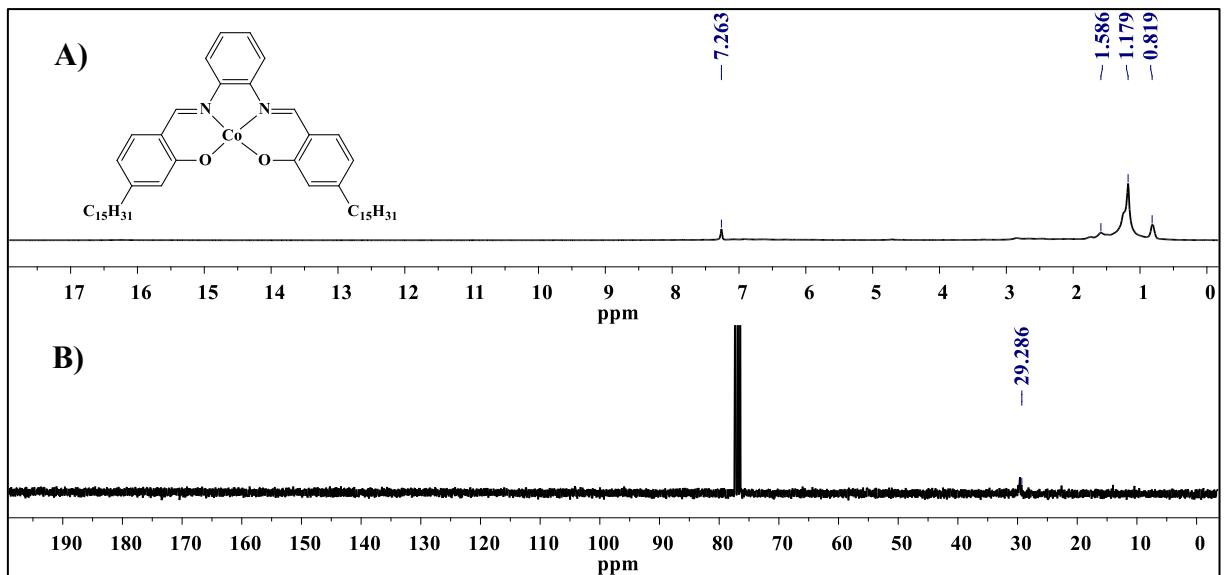
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do hpbp e do cardanol formilado (CDN-FORM)



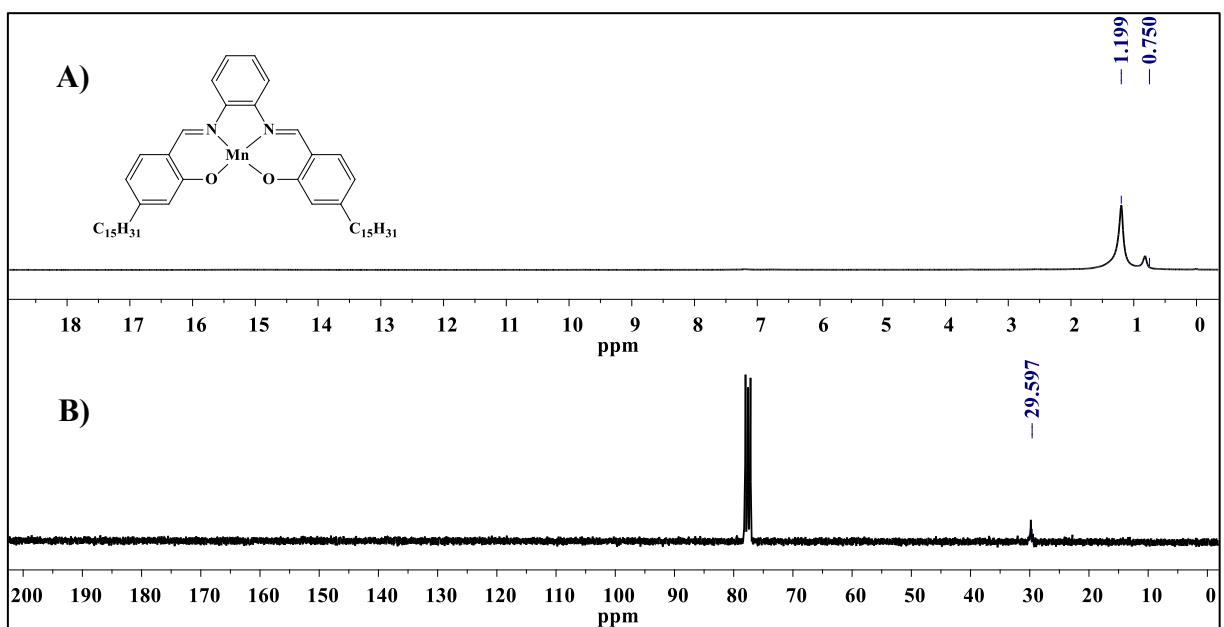
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 5. Espectro do [Co(hpbp)] A) RMN de ^1H e B) RMN de ^{13}C



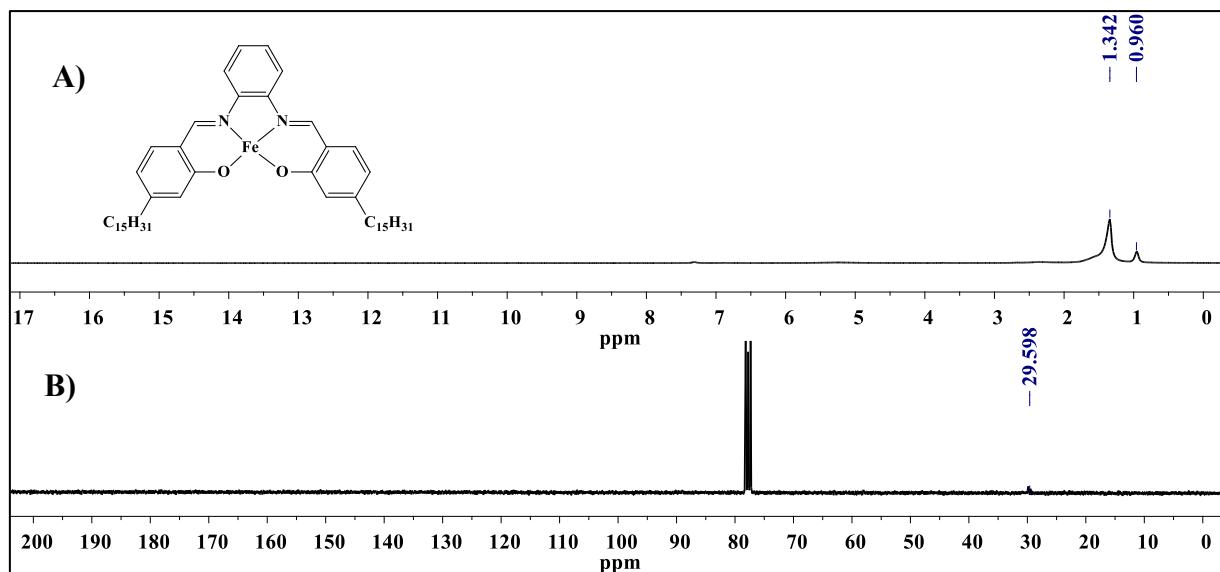
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 6. Espectro do [Mn(hpbp)] A) RMN de ^1H e B) RMN de ^{13}C



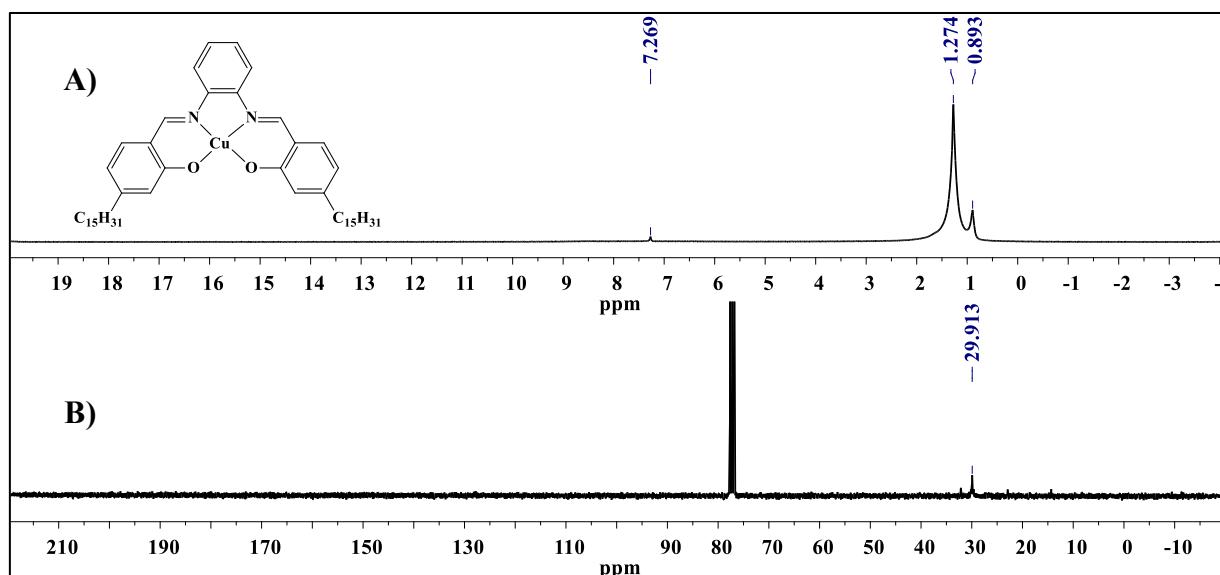
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 7. Espectro do [Fe(hpbp)] A) RMN de ^1H e B) RMN de ^{13}C



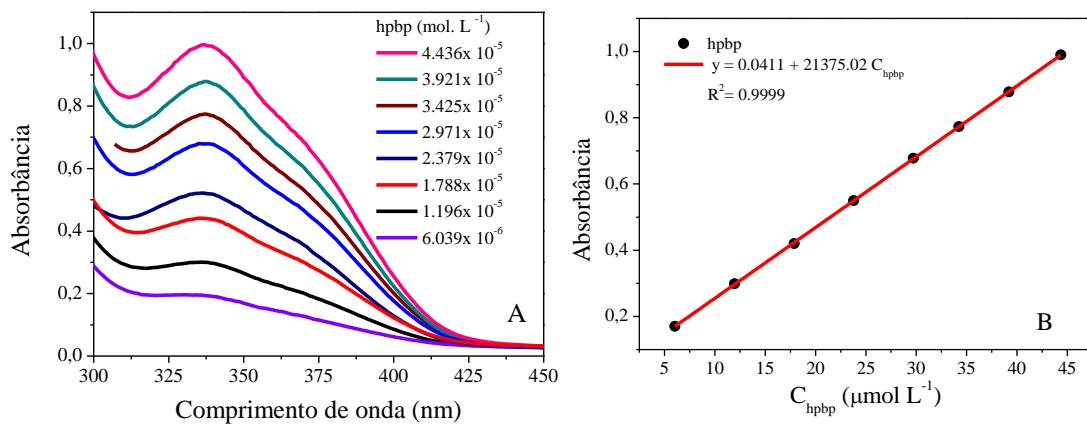
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 8. Espectro do $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ A) RMN de ^1H e B) RMN de ^{13}C



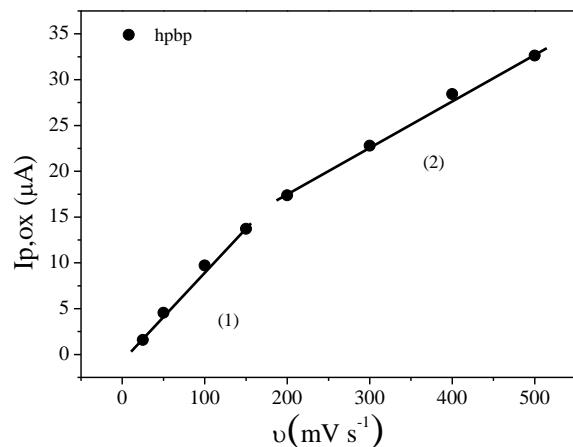
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 9. A) Espectros eletrônicos de absorção; B) determinação do coeficiente de absorção molar em soluções diluídas de diclorometano de salofen



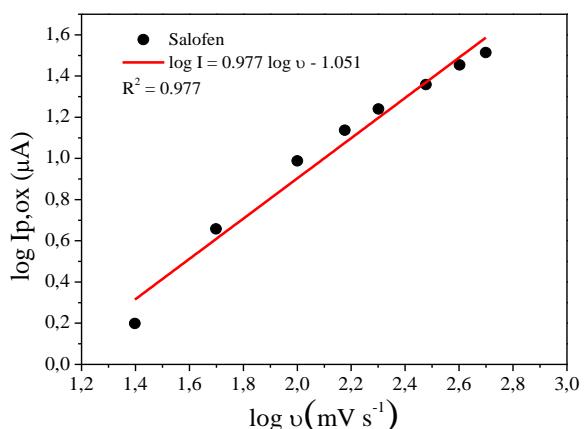
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 10. Relação entre I_p e v obtida de voltamogramas cíclicos de salofen (1 mM) em diclorometano com diferentes velocidades de varredura



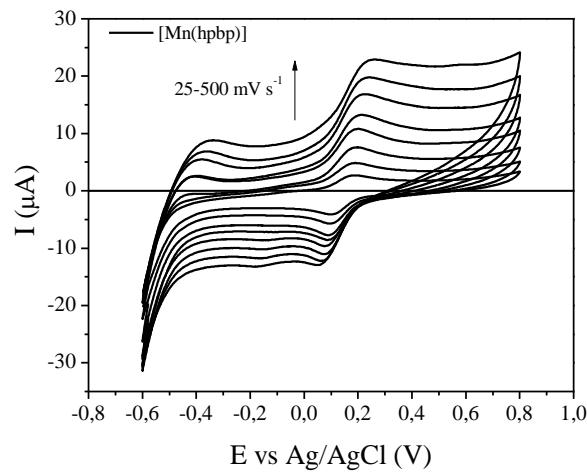
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 11. Relação entre $\log I_p$ e $\log v$ obtidos de voltamogramas cíclicos de salofen (1 mM) em diclorometano com diferentes velocidades de varredura



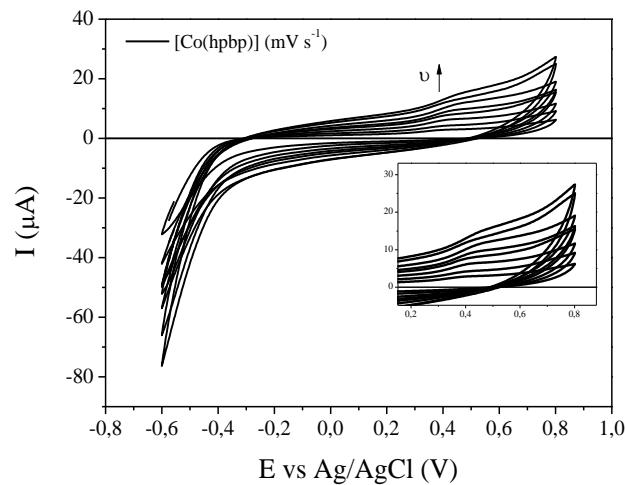
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 12. Voltamogramas cíclicos de uma solução 1mM de [Mn(hpbp)] em diclorometano contendo 0,1 M de TBAC com velocidades de varredura entre 25 e 500 mV s⁻¹



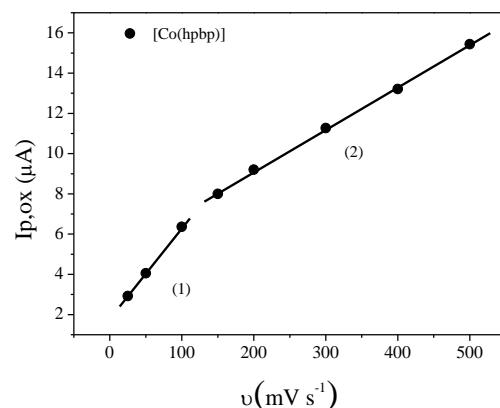
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 13. Voltamogramas cíclicos de uma solução 1mM de [Co(hpbp)] em diclorometano contendo 0,1 M de TBAC com velocidades de varredura entre 25 e 500 mV s⁻¹



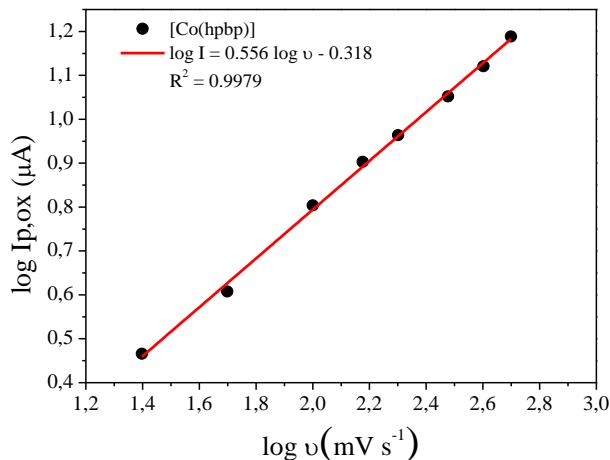
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 14. Relação entre I_p e v obtida de voltamogramas cíclicos de [Co(hpbp)] (1mM) em diclorometano com diferentes velocidades de varredura



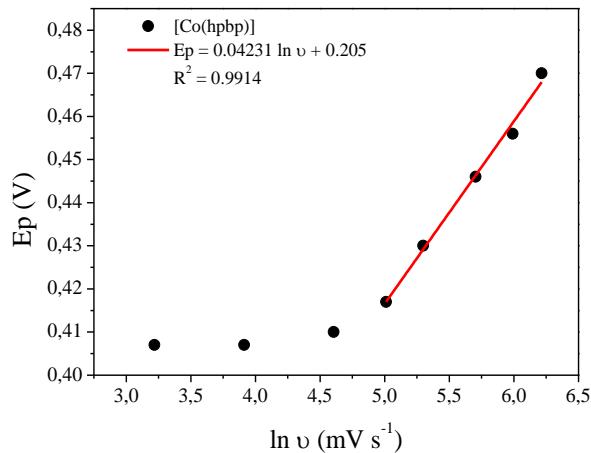
Fonte: Elaborada pela autora

Figura AP 15. Relação entre $\log I_p$ e $\log v$ obtidos de voltamogramas cíclicos de $[\text{Co(hpbp)}]$ (1 mM) em diclorometano com diferentes velocidades de varredura



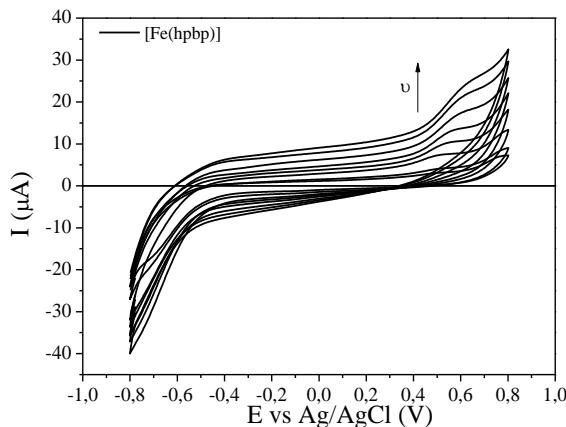
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 16. Relação entre potencial de pico e logaritmo natural da velocidade de varredura obtida a partir de voltamogramas cíclicos do $[\text{Co(hpbp)}]$ (1 mM) em diclorometano contendo TBAC (0,1 M) com diferentes velocidades de varredura



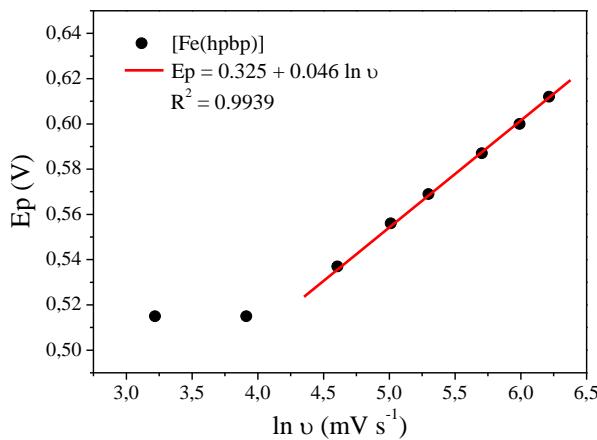
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 17. Voltamogramas cíclicos de uma solução 1 mM de $[\text{Fe(hpbp)}]$ em diclorometano contendo 0,1 M de TBAC com velocidades de varredura entre 25 e 500 mV s^{-1} .



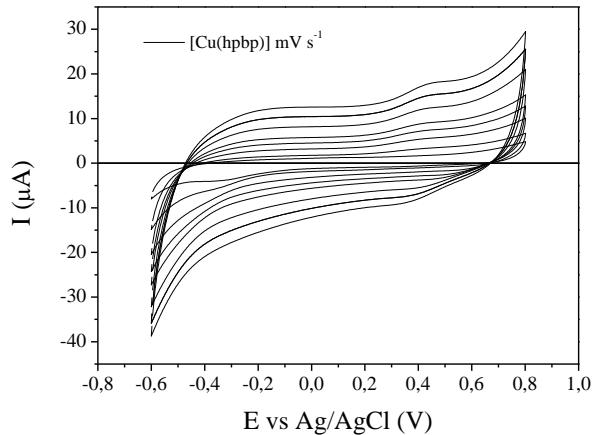
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 18. Relação entre potencial de pico e logaritmo natural da velocidade de varredura obtida a partir de voltamogramas cíclicos do $[\text{Fe}(\text{hpbp})]$ (1 mM) em diclorometano contendo TBAC (0,1 M) com diferentes velocidades de varredura



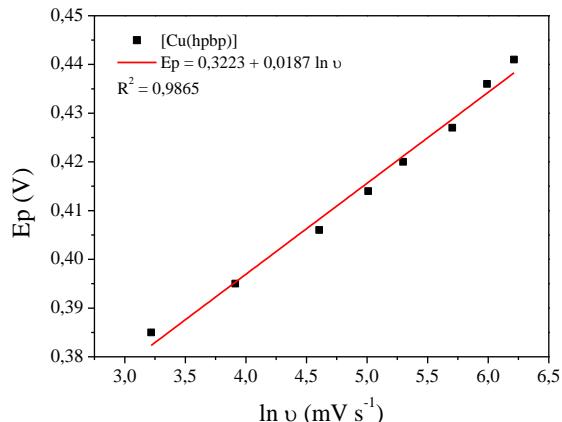
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 19. Voltamogramas cíclicos de uma solução 1 mM de $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ em diclorometano contendo 0,1 M de TBAC com velocidades de varredura entre 25 e 500 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura AP 20. Relação entre potencial de pico e logaritmo natural da velocidade de varredura obtida a partir de voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}(\text{hpbp})]$ (1 mM) em diclorometano contendo TBAC (0,1 M) com diferentes velocidades de varredura



Fonte: Elaborada pela autora.