BIBLIOTECA
21.131
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Departamento de Química Fundamental

"Complexos de Vanádio como Miméticos de Peroxidases e Catalisadores de Oxidação: síntese e caracterização espectroscópica."

Joelson de Souza

Dissertação de Mestrado

Profa. Drª. Ana Maria da Costa Ferreira

Orientadora

São Paulo - SP
2006

"Complexos de vanádio como miméticos de peroxidases e catalisadores de oxidação: síntese e caracterização espectroscópica"

JOELSON DE SOUZA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. ANA MARIA DA COSTA FERREIRA
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP

Prof. Dr. VICTOR MARCELO DEFLON
UnB

SÃO PAULO
25 DE SETEMBRO 2006

T
546.3
S729c

If I have the gift of prophecy and can fathom all mysteries and all knowledge, but have not love, I am nothing.

I Corinthians 13-2

Ao Pai das luzes, Regente maior do Universo e criador de todas as coisas. Pelo seu amor, vida, força energia e entendimento que tenho que lutar sempre sem olhar para as adversidades e nunca desistir.

Pela grande oportunidade de crescimento espiritual.

Por ser meu amigo incondicional em todas as horas.

Te amo Senhor de todo meu coração.

Dedico este trabalho ao meu pai José e minha mãe Vera(in memorian) sempre guerreira dando sempre seu melhor, a minha querida e mais do que tia Liu, pelo seu cuidado e amor, nem só comigo mais com todos meus irmãos, aos meus irmãos Joselito, Jaílton e Joeme(in memorian) que apesar da distância estão sempre dispostos a ajudar, aos meus sobrinhos Rhu e Bruninho e minhas cunhadas, Néa e Glória.

À profa. Drª Ana Maria da Costa Ferreira pela paciência, amizade e grande precisão na orientação. Me ensinou a crescer tanto como profissional como ser humano.

AGRADECIMENTOS

Ao grupo de pesquisa em Bioinorgânica do qual eu faço parte: Mariana, Vivian, Saulo, Bruno, Kelly, e Magaly, pela amizade e o convívio.

À técnica Maria Aparecida, sempre prestativa.

Aos colegas da salinha: Karina, Otávio, André e agregados.

Ao grupão Ana Lùcia, Vanessa, Renatinha, Cláudia, Marcos, RenataTorres, e Geise.

Às professoras Vera Regina Leolpodo Constantino e Denise de Oliveira Silva, pelas discussões nas reuniões de grupo.

Ao professor Jivaldo do Rosário Matos, pelas Análises Termogravimétricas.

Á dona Ivone, pelas conversas e sábios conselhos.

To my English teacher Adriene Zigaib and my classmates Ana Digianatalli, Carly Haaka and Flavinha, for friendly.

Aos colegas do AP-309 Francisco e José, pela amizade, descontrações, pizzas e coca-cola.

Á professora Rosenira Serpa da Cruz da UESC, pelo incentivo.

À Wedilla, pelo seu carinho e amizade e por ter sempre confiado em mim.

Aos amigos da SNT Franklin, Moisés e Marco Antônio, pela amizade e orações.

Aos amigos ganduenses Paulo, Nely, Luciano (Polar) e Murilo, pela amizade e incentivo.

À Fapesp, pelo apoio financeiro na compra de reagentes e materiais.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Índice

Resumo.....iv

Abstract.....v

Lista de abreviaturas

i. Estrutura das Iminas e dos Complexos de Vanádio preparados.....vi

ii. Estrutura dos principais precursores dos compostos preparados.....x

iii. Terminologia empregada.....xii

1. OBJETIVOS.....1

2. INTRODUÇÂO.....2

2.1. A Química do Oxovanádio.....7

2.2. Sínteses de Complexos de Vanádio.....8

2.3. Obtenção de Iminas.....9

3. PARTE EXPERIMENTAL.....12

3.1. Reagentes e solução.....12

3.2. Síntese das Iminas.....13

3.3. Síntese dos Complexos de Vanádio(IV).....15

3.4. Instrumentos e Técnicas Experimentais.....19

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 20

4.1. Análise Elementar 21

4.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível 25

4.3. Espectroscopia na região do Infravermelho 49

4.4. Análise Termogravimétrica 59

4.5. Condutividade Molar 70

4.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica 72

5. CONCLUSÕES 87

6. REFERÊNCIAS 89

Resumo

Quatro novos complexos mononucleares e um dinuclear de vanádio(IV) contendo ligantes do tipo imínico e carboxilato foram sintetizados e caracterizados através de diferentes técnicas espectroscópicas, UV/Vis, FT/IR e EPR, além de análise elementar, medidas de condutividade molar e, para alguns deles, análise termogravimétrica. Alguns deles foram obtidos como espécies neutras e outros, contendo grupos carboxilatos, foram isolados como espécies aniônicas, com contra-íons Na^+ ou NH_4^+.

Os complexos clássicos da literatura, largamente estudados e caracterizados, $[V^{IV}O(acac)_2]$ e $[V^{IV}O(salen)]$, também foram sintetizados e caracterizados, a fim de comparar suas propriedades com aquelas dos novos complexos de vanádio(IV) sintetizados.

Através das técnicas espectroscópicas, as principais bandas de transição e os principais grupos funcionais existentes nos complexos puderam ser verificados, bem como a simetria da estrutura geométrica e a confirmação do estado de oxidação do metal nos complexos. Além disso, através de medidas de condutividade molar e análise térmica foram confirmadas as razões estequiométricas ligante: metal em cada complexo, verificando-se, por exemplo, a natureza dimérica proposta para o complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$.

Abstract

Some new vanadyl complexes, including four mononuclear and one dimeric species, were isolated and characterized by different spectroscopic techniques (UV/Vis, IR and EPR), in addition to elemental analysis, molar conductivity and, for a few ones, thermal analysis. Two of them were obtained as neutral compounds, and the others, with carboxylate ligands, as anionic species with sodium or ammonium as counter-ions.

Additionally, the classical examples of vanadium complexes, $[V^{IV}O(acac)_2]$ e $[V^{IV}O(salen)]$, already extensively studied in the literature, were prepared for comparison purposes.

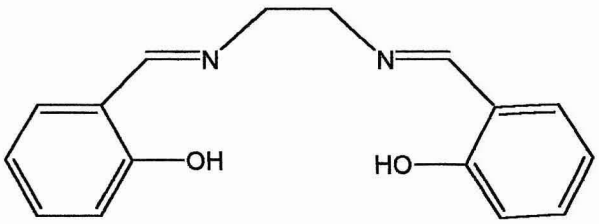
The main absorption bands in the UV/Vis and the characteristic ones at the IR spectra permitted the identification of the various complexes, while EPR spectroscopic data allowed to verify the oxidation state and the geometrical arrangements of the ligands around the metal center. Molar conductivity measurements and thermal analysis curves helped to determine the stoichiometric ratio ligand to metal, specially for the $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ complex.

Lista de Abreviaturas

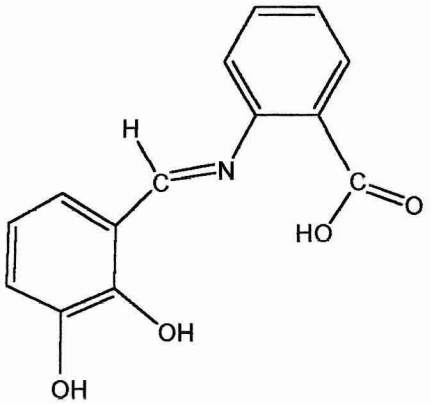
i. Estrutura das Iminas e dos Compostos de Vanádio preparados

Estruturas das Iminas

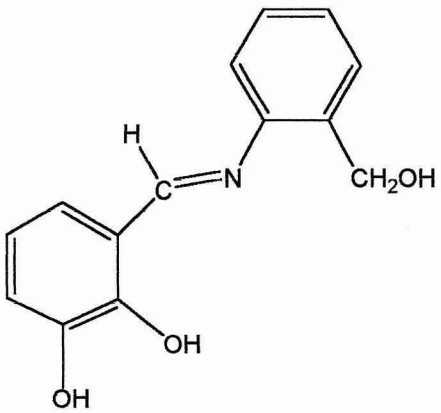
H_2salen



H_2dbhab

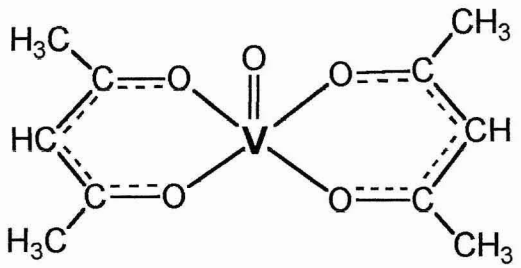


Hdbhbal

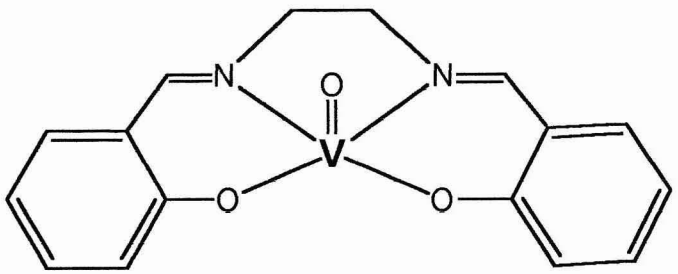


Estrutura dos Complexos de Vanádio(IV) Preparados

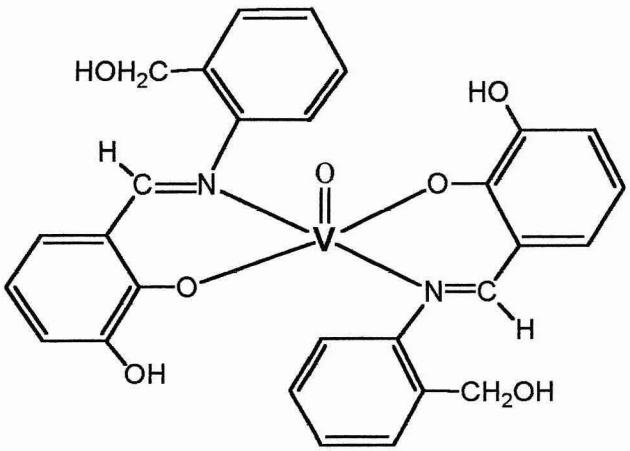
$[V^{IV}O(acac)_2]$



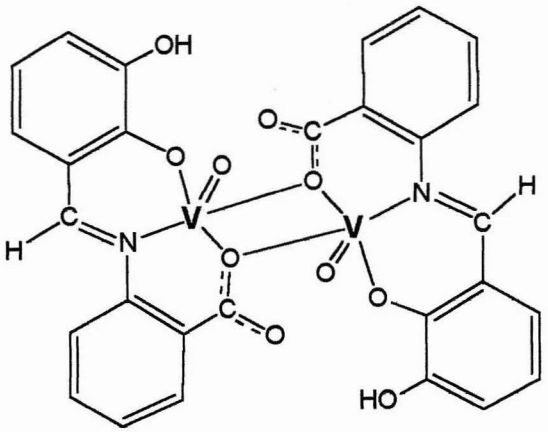
$[V^{IV}O(salen)]$



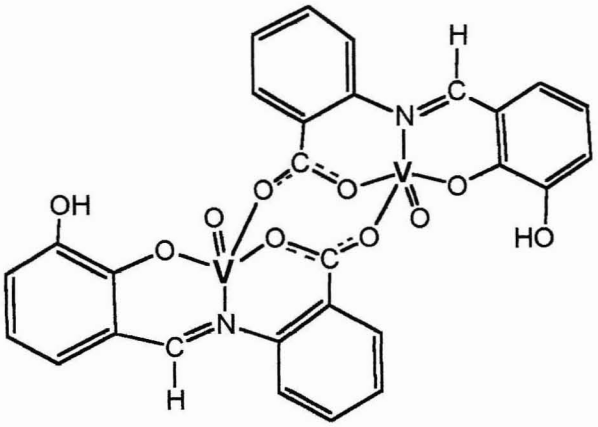
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$



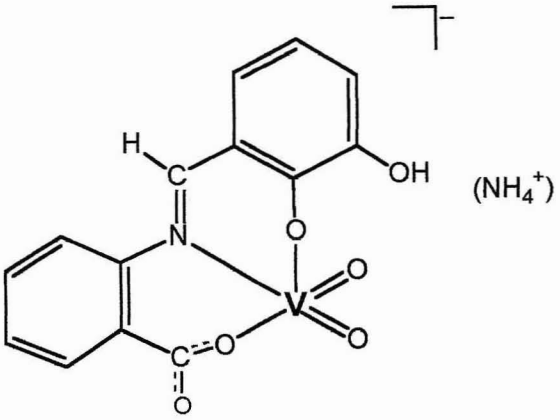
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$



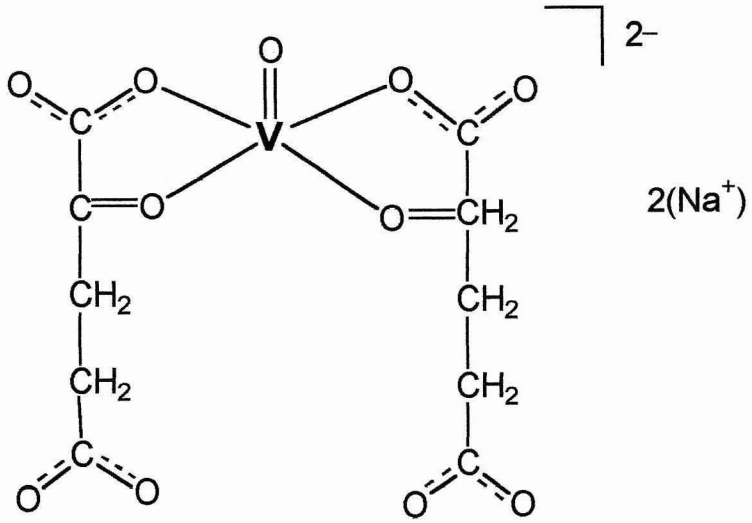
ou



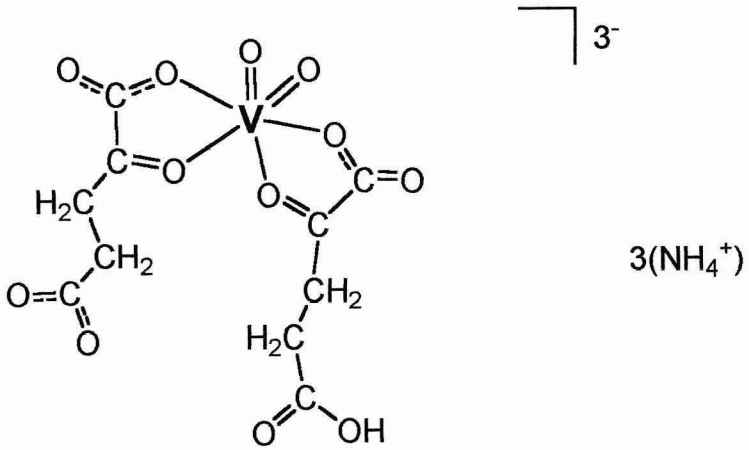
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$



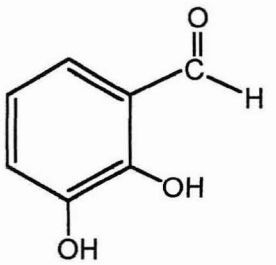
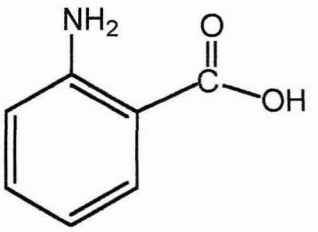
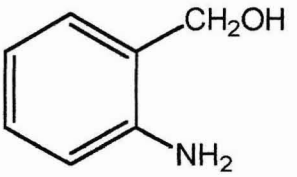
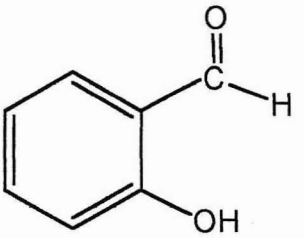
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$



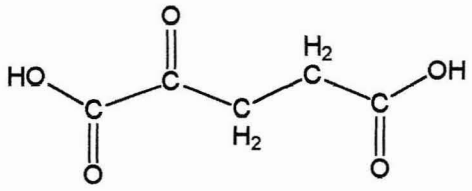
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2$



ii. Estrutura dos principais precursores dos compostos preparados

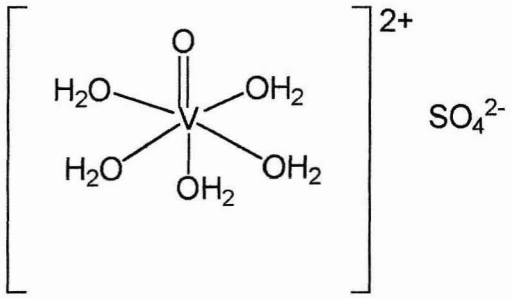
Abreviatura	Fórmula	Nome
dbh		2,3-dihidroxibenzaldeído
ab		Ácido 2-aminobenzóico ou ácido antranílico
bal		Álcool 2-aminobenzílico
sal		Salicilaldeído

cetoglut



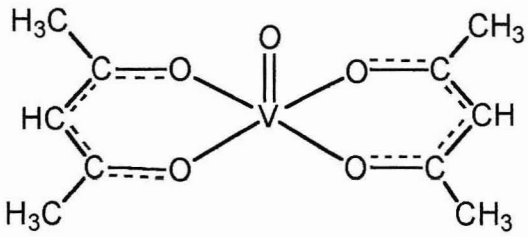
Ácido α-cetoglutárico

$[VO(H_2O)_5]SO_4$



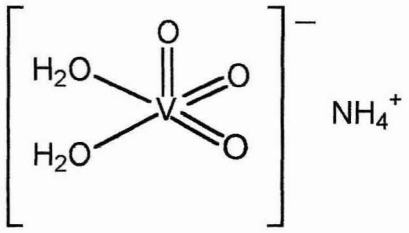
Sulfato de Vanadila

$[V^{IV}O(acac)_2]$



Bis(acetilacetonato)oxovanádio(IV)

$NH_4[V^{V}O_3(H_2O)_2]$



Metavanadato de amônio

iii. Terminologia empregada

sal= salicilaldeído

en= etilenodiamina

acac= acetilacetona

dbh= 2,3-dihidroxibenzaldeído

ab= ácido 2-aminobenzóico ou ácido antranílico

bal= álcool 2-aminobenzílico

cetoglut= ácido α-cetoglutárico

ATP= adenosina tri-fosfato

t.a.= temperatura ambiente

UV= ultravioleta

Vis= visível

IV= infravermelho

NC= número de coordenação

IL= intraligante

LMCT= transição do ligante para o metal

DMSO= Dimetilsulfóxido

TG= termogravimetria

1. OBJETIVOS

a) Sintetizar complexos de vanádio(IV) com ligantes contendo grupos carboxilatos e imínicos, obtidos por reação de condensação entre aldeídos e aminas primárias, seguida de metalação;

b) Caracterizar os compostos obtidos, utilizando diferentes técnicas, como: Análise Elementar, Espectroscopia UV/Visível, Espectroscopia no Infravermelho (FT/IR), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), medidas de Condutividade Molar e Análise Termogravimétrica (TG).

2. INTRODUÇÃO

Em 1801, Andrés Manuel Del Rio afirmou ter descoberto o novo elemento químico de número atômico 23, ainda não conhecido, em minérios no México. Por causa de sua cor vermelha e dos sais produzidos por acidificação, ele foi chamado de *eritrônio*. Em 1830 o elemento foi "redescoberto" por Nils Gabriel Sefström em minérios de ferro na Suécia. Devido à riqueza e as variedades de cores encontradas em seus compostos, ele o chamou de *vanádio*, em referência à beleza da deusa escandinava, cujo nome era Vanadis [1].

O vanádio tem sido detectado com uma concentração de aproximadamente 136 ppm (isto é 0,0136 %) em rochas da crosta terrestres. É o 19º elemento em ordem de abundância (entre Zr, 162 ppm, e Cl, 126 ppm), sendo o 5º metal de transição mais abundante, depois do Fe, Ti, Mn, e Zr [2]. O vanádio também tem sido encontrado em alguns materiais fósseis, como óleo cru, carvão, em rochas betuminosas, sedimentos carbonáceos e carbonato de cálcio, muitas vezes na forma de porfirinas de vanádio. Os principais minérios de vanádio são: patronita [VS_4], vanadinita [$Pb(VO_4)_3Cl$] que é isomorfa da apatita [$Ca_5(PO_4)_3Cl$], e a carnitita [$K(UO_2)VO_4]\cdot 3/2H_2O$ [3].

No oceano, o vanádio está diretamente ligado à vida, onde sua concentração é de 50 $nmol.L^{-1}$. Alguns organismos aquáticos acumulam vanádio, entre os quais estão muitos membros da família dos tunicatos, as *Ascídias*, que concentram vanádio na ordem de 0,15 $mol.L^{-1}$ em células especializadas, que são chamadas de vanadócitos. A habilidade de acumular vanádio não é restrita a organismos de vida marinha; foram descobertos em certos liquens metaloenzimas com centro ativo de vanádio [4]. O vanádio está presente nas células de plantas e animais com uma concentração de 10-20 $nmol.L^{-1}$, porém em seres humanos, ainda não foi descoberto como elemento essencial, onde sua

concentração é estimada em 100-200 μg [5], presente no núcleo e nas mitocôndrias das células do fígado, baço e dos rins.

A importância biológica do vanádio foi reconhecida em 1904, pelo seu efeito fungostático em leveduras. Porém, só recentemente o vanádio tornou-se interessante para a Química Bioinorgânica, quando ficou evidente que ele está presente no sítio ativo de várias enzimas [4]. As principais enzimas que possuem vanádio em seu centro ativo são: haloperoxidases, presentes em algas marinhas vermelhas e marrons, fungos terrestres e liquens, V-nitrogenases nas bactérias fixadoras de nitrogênio, cujo centro ativo enzimático é mostrado na **Figura 1,** e amavadina, um composto de vanádio de baixo peso molecular, obtido da *Amanita Muscaria* [6] e cujo sítio ativo é esquematicamente mostrado na **Figura 2**.

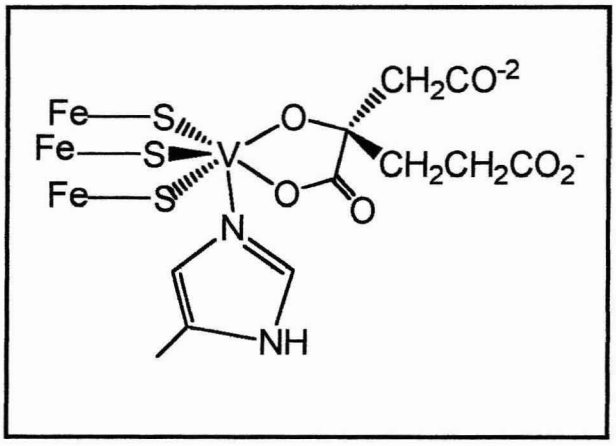


Figura 1. Sítio ativo da V-nitrogenase.

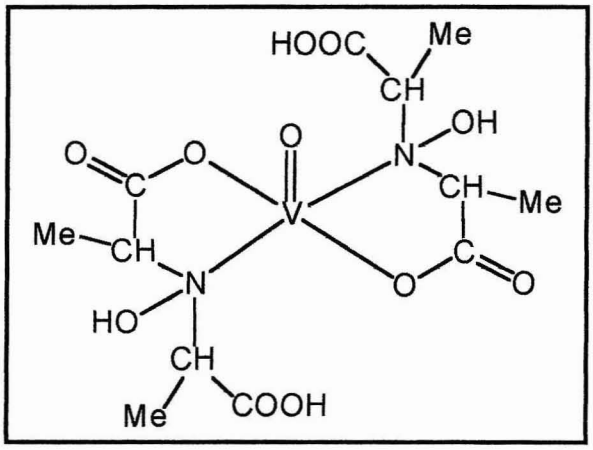


Figura 2. Sítio ativo da Amavadina.

Similarmente ao molibdênio, o vanádio assume uma posição excepcional entre os biometais, em que ambas as formas, catiônica e aniônica, podem participar de processos biológicos.

A forma aniônica do vanádio, vanadato(V) presente como $[H_2VO_4]^-$ em pH fisiológico, pode ser facilmente reduzida, preferencialmente às formas catiônicas de vanádio(III) e (IV), podendo apresentar numero de coordenação 5, 6, e 7. Assim, a química deste metal

envolve mudanças estruturais apreciáveis, aumentando seu interesse do ponto de vista químico [7].

Em comum com outros metais, o vanádio pode se apresentar em vários estados de oxidação em seus compostos, de -3 a +5, sendo +4 e +5 os mais estáveis [8]. Em meio biológico, o vanádio é encontrado predominantemente nos estados de oxidação V^{+5} (vanadato), como $H_2VO_4^-$, que se assemelha ao fosfato, e V^{+4} como VO^{2+} (vanadila), que se assemelha ao Mg^{2+}. No plasma em organismos marinhos, o vanádio se apresenta em ambos os estados de oxidação, sendo que aproximadamente 90% está ligado a proteínas (predominantemente na transferrina) [9].

No século XIX, o uso de vanádio em humanos foi recomendado como agente terapêutico em estados patológicos, tais como: desnutrição, anemia, tuberculose e diabetes. Lyonnet e Martin [10] observaram em 1889 que pacientes tratados com vanadato de sódio excretavam pouca glicose em sua urina.

Entre os anos de 1975 e 1980, um interesse renovado pelo vanádio surgiu entre bioquímicos e biólogos celulares, atribuído à eficácia do vanadato em inibir fosfo-hidrolases em quantidades micromolares. Exemplos de tais enzimas são as Na^+ e K^+-ATPases. Estas enzimas facilitam a manutenção do próprio balanço iônico por bombeamento de íons, utilizando a rica energia da adenosina–trifosfato (ATP). A eficácia do vanadato em inibir Na^+ e K^+-ATPases é historicamente ligada ao descobrimento da ação insulino-mimética de sais de vanádio [10].

Algumas investigações biológicas têm sido realizadas com complexos relevantes de vanádio. Estudos recentes [11, 12, 13] demonstram que compostos do tipo peroxovanádio como o $[VO(malto)_2]$, $NH_4[VO(O_2)_2(phen)]$, com os ligantes maltolato (malto) e fenantrolina (phen), têm alta atividade insulino-mimético, sugerindo que eles podem ser uma alternativa oral para a insulina. Complexos de oxovanádio também têm

sido propostos como agentes antitumoral e antileucêmico [14], entretanto eles podem causar danos ao DNA [15], induzindo o crescimento de células, e são conhecidos como potentes agentes tóxicos e carcinogênicos [16], podendo ser ativos na geração de radicais hidroxil.

Por outro lado, nosso interesse neste trabalho concentra-se na síntese e caracterização de complexos de vanádio(IV) com ligantes contendo grupos carboxilatos e imínicos, que possam atuar como miméticos de peroxidases e sejam capazes de catalisar reações de oxidação de substratos escolhidos como, por exemplo, o ciclohexano [17].

Haloperoxidases são enzimas dependentes de vanádio que catalisam a oxidação de haletos, levando à halogenação de substratos nucleófilos receptores ou que, na ausência desses substratos apropriados, promovem a oxidação de peróxido de hidrogênio a oxigênio singleto ($^1O_2$) e água [18], como mostrado no **Esquema 1**. Têm sido também apresentadas como bons catalisadores de bromação de vários substratos orgânicos [19].

$$X^- + H_2O_2 + R\text{-}H + H^+ \longrightarrow R\text{-}X + 2H_2O$$

$$X^- + H_2O_2 \longrightarrow {}^1O_2 + 2H_2O + X^-$$

Esquema 1. Reações de halogenação de substratos nucleófilos receptores.

Existem vários tipos de haloperoxidases, como a iodoperoxidase (catalisa a oxidação do iodeto), bromoperoxidase (catalisa a oxidação de brometo e iodeto) e cloroperoxidase (catalisa a oxidação de cloreto, brometo e iodeto) [18]. Em 1996, Messerschmidt e Wever determinaram por raios-X a estrutura da enzima V-cloroperoxidase no fungo *Curvularia inaequalis* [20]. Estas enzimas contêm um íon vanadato (V^V) em seu sítio ativo e têm como ligantes aminoácidos do tipo doadores de oxigênio, como serina, treonina,

ácido glutâmico, ácido aspártico ou outros doadores, como a histidina, [21], **Figura 3**. Portanto, complexos de vanádio com ligantes imínicos e oxigenados (carboxilatos) tri-tetradentados podem constituir bons miméticos deste sítio ativo.

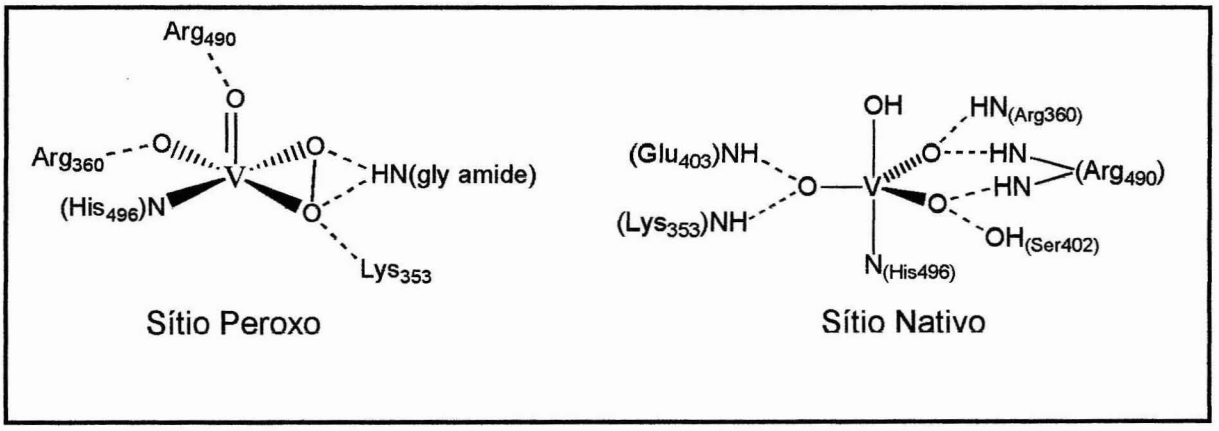
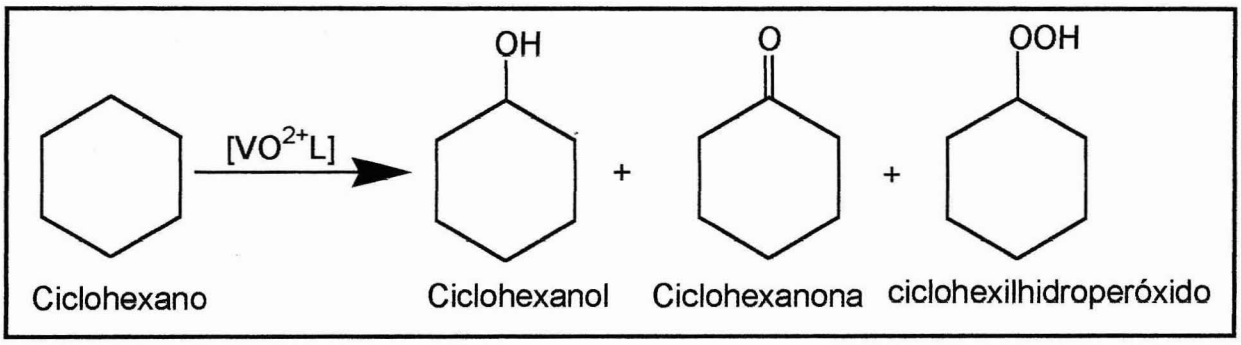


Figura 3. Sítio nativo e sítio vanádio-peroxo em cloroperoxidase V-ClPO [20, 22].

Recentemente, muitos complexos de vanádio(IV) e (V) com os mais variados tipos de ligantes, têm sido estudados como modelos estrutural e funcional de V-haloperoxidases, sendo utilizados como catalisadores em diversos tipos de reações, como a de epoxidação de olefinas [23], oxidação de sulfetos a sulfitos [24] e oxidação de hidrocarbonetos tanto em fase homogênea [25] como heterogênea [26], imobilizado em diversas matrizes.

Iniciamos este trabalho com a finalidade de preparar novos compostos de vanádio que apresentassem alguma atividade catalítica, por exemplo, frente ao ciclohexano como substrato e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A oxidação desta espécie leva a obtenção de produtos de grande aplicação industrial [27], como álcoois (ciclohexanol), cetonas (ciclohexanona) e ciclohexilhidroperóxido como mostrado no **Esquema 2**, sendo que o ciclohexilhidroperóxido se decompõe em ciclohexanol e ciclohexanona. O peróxido de hidrogênio é muito utilizado por ser um reagente barato, além de gerar apenas água como subproduto de reação.

Assim devido à relevância científica e econômica desta reação, vários estudos têm sido realizados no sentido de desenvolver novos catalisadores mais ativos e seletivos.



Esquema 2. Reação de oxidação de Ciclohexano.

Devido ao pouco tempo disponível, infelizmente não foram possíveis estudos cinéticos sobre a atividade catalítica dos vários compostos preparados.

2.1. A Química do Oxovanádio

Como o titânio, a química do vanádio está diretamente ligada ao oxigênio, pelo fato de o oxigênio estar prontamente disponível em meio aquoso, na atmosfera e como átomo doador em moléculas orgânicas. Como o vanádio forma íons pequenos e pouco polarizáveis, estes são classificados como ácidos duros, segundo a notação de R. G. Pearson, e, portanto, têm grande afinidade por ligantes do tipo O-doadores [28].

Ligantes orgânicos têm um papel muito especial na química do vanádio. O ligante oxo possui a habilidade de estabilizar os estados de oxidação do vanádio(IV) e (V). Um outro ponto importante é a relação do ligante oxo e aquo no equilíbrio ácido–base, e a relação do ligante oxo aos ligantes que são isoeletrônicos com eles.

A formação de espécies com ligante oxo ao invés do ligante aquo é favorecida em pH e estados de oxidação altos, onde predomina as espécies $V^{IV}O^{2+}$ e $V^{V}O_2^{+}$, enquanto que

em baixo pH e estado de oxidação, há o predomínio de espécies $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ e $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, onde o ligante H_2O pode ser eliminado formando polioxometalatos.

Os oxigênios na posição apical nos íons vanadila e metavanadato situam-se aproximadamente a 0,035-0,055 Å acima do plano definido pelos ligantes equatoriais e possui um comprimento de ligação de ~157-169 pm [29].

Os pares solitários do oxigênio axial são doados ao vanádio central, com sobreposição π dos orbitais d-p envolvidos nas ligações múltiplas, como mostra a **Figura 4** [28]. Em espectros vibracionais, a espécie oxovanádio apresenta um estiramento ν(V=O) que geralmente é observado entre 938 e 1010 cm^{-1}. Esta é uma característica importante dos complexos oxovanádio, sendo sensível à natureza do ligante coordenado [30, 62].

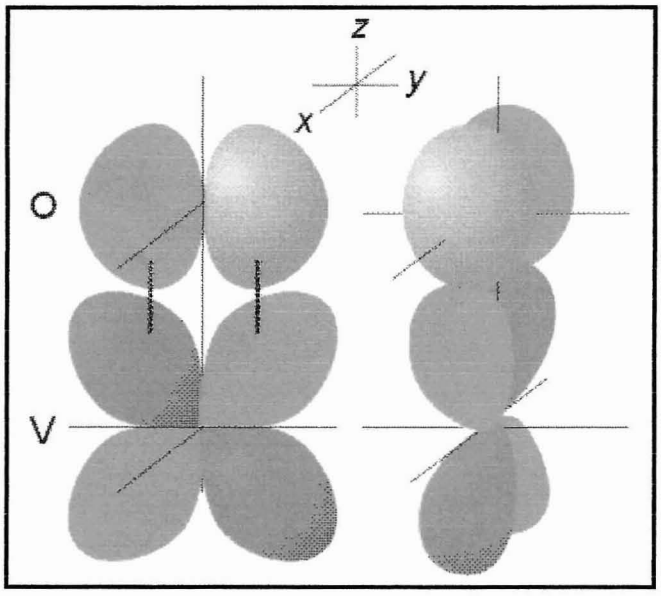


Figura 4. Interação do orbital p do oxigênio com o orbital d do vanádio.

2.2. Sínteses de Complexos de Vanádio

Compostos de vanádio(IV) e (V) com ligantes contendo grupos e carboxilatos e imínicos, têm sido muito estudado nos últimos anos [31, 32, 33, 34, 35], devido às mais

variadas aplicações desses complexos. Várias rotas sintéticas foram utilizadas, principalmente pelo comportamento versátil do vanádio e a influência de diferentes fatores, como a natureza dos ligantes, solvente, pH e reação e meio reacional.

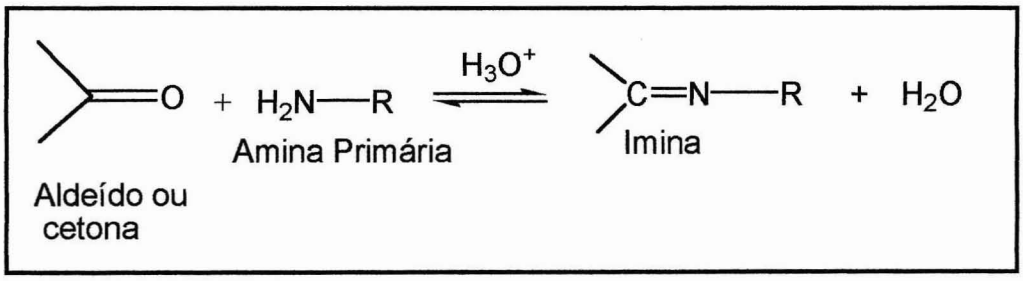
Como precursor ou fonte de vanádio utiliza-se comumente, $[VO(acac)_2]$, $[VO(H_2O)_5]SO_4$ e vanadatos. A escolha do precursor depende do tipo de material que se pretende obter. O $[VO(acac)_2]$ é considerado um bom precursor, pois, seus ligantes são lábeis e sofrem facilmente substituição por ligantes orgânicos [36].

Complexos de oxovanádio(IV) usualmente se formam em condições anidras [37, 38, 39]. Sob condições aeróbicas eles são oxidados e reagem com ligantes orgânicos, podendo ser oxidado estabilizando complexos de vanádio(V). Complexos de vanádio(IV) obtidos por estes processos usualmente contêm apenas um ligante oxo coordenado e estabilizam-se como $[VO]^{2+}$, enquanto os complexos mais oxidados são associados a um ou dois ligantes oxo coordenados e se estabilizam como $[VO]^{3+}$, $[VO_2]^{+}$ e $[V_2O_3]^{4+}$. Outros precursores, tais como os íons metavanadato VO_3^-, só são adequados para ligantes solúveis em água, enquanto $[VO(H_2O)_5]SO_4$ pode ser usado em meio aquoso ou não aquoso [40, 41, 42].

Os complexos de vanádio(IV) e (V) têm tipicamente geometria piramidal-quadrada ou octaédrica e configuração eletrônica d^1 e d^0, respectivamente. O íon vanadila (VO^{2+}) nos complexos de vanádio absorve no UV-Vis, na região de comprimento de onda de ~ 600 a 800 nm e possui spin nuclear de 7/2 dando sinais com até 16 linhas no espectro de EPR [43]. Por outro lado, o íon metavanadato (VO_3^-) não possui absorção nesta região, uma vez que sua estrutura eletrônica não possui elétrons para efetuar as transições d-d, e seu espectro de EPR é silencioso.

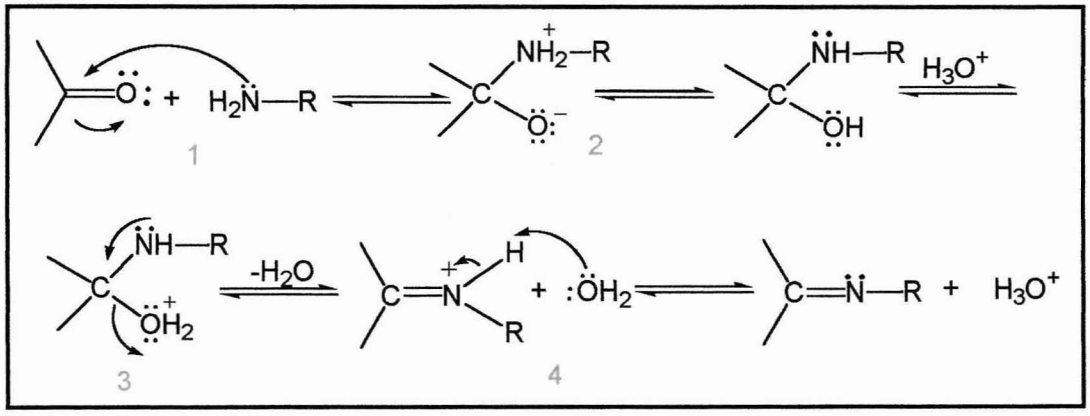
2.3. Obtenção de Iminas

Os aldeídos ou as cetonas reagem com as aminas primárias (RNH_2) formando compostos com dupla ligação carbono-nitrogênio, chamados iminas (RCH=NR ou R_2C=NR) **Esquema 3.** A reação é catalisada por ácidos.



Esquema 3. Reação de formação da Imina.

A formação da imina é lenta em pH muito baixo ou muito alto e em geral é mais rápida entre pH 4 e 5. Podemos entender a necessidade do catalisador ácido se analisarmos o mecanismo proposto para a formação da imina. A etapa mais importante é a etapa na qual um aminoálcool protonado perde moléculas de água e se transforma em um íon imínio. Pela protonação do grupo álcool, o ácido converte um grupo retirante fraco (o grupo –OH) num grupo retirante forte (o grupo $-OH_2^+$), **Esquema 4.** [44].



Esquema 4. Mecanismo de síntese das Iminas.

1) A imina adiciona-se ao grupo carbonila e forma uma espécie intermediária tetraédrica dipolar.

2) Um próton, transferido do nitrogênio para o oxigênio, produz um aminoálcool.

3) A protonação do oxigênio provoca a formação de um grupo fortemente retirante. A perda de uma molécula de água leva ao íon imínio.

4) A transferência de um próton para a água produz a imina e regenera o íon hidrônio.

A reação é mais lenta se a concentração do íon hidrônio for muito elevada, pois ocorre, em boa medida, a protonação da própria amina; o que tem o efeito de diminuir a concentração do nucleófilo indispensável na primeira etapa. Se a concentração do íon hidrônio for muito baixa, a reação se torna mais lenta, pois a concentração do aminoálcool protonado também fica mais baixa. O pH entre 4 e 5 parece corresponder a uma condição de compromisso eficaz.

A formação de iminas ocorre em muitas reações bioquímicas, pois as enzimas usam, freqüentemente, o grupo $-NH_2$ para reagir com aldeídos ou cetonas. A formação da ligação imínica é importante, por exemplo, numa etapa das reações que se passam durante o processo da visão [45] e durante o processo de glicoxidação de proteínas [46].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Os reagentes: salicilaldeído, 2,3-dihidroxibenzaldeído, sulfato de vanadila, álcool 2-aminobenzílico, metavanadato de amônio, ácido α-cetoglutárico, assim como um dos solventes utilizados, acetonitrila, foram de procedência da Aldrich Chemical Co. Este solvente foi destilado sob CaH_2 em um balão acoplado com coluna de Vigreaux, de 15 cm, e tratado com peneira molecular (4 Å), de acordo com metodologia descrita na literatura [47]. O ácido antranílico foi obtido da Reagen Co.

Os solventes utilizados, tais como: álcool etílico (96 %), álcool etílico absoluto (99%), acetona, álcool metílico absoluto e DMSO; assim como os reagentes acetilacetona, etilenodiamina e ácido clorídrico foram de procedência da Merck Chemical Co. O solvente éter etílico (98 %) foi obtido da Synth.

A água para preparo de todas as soluções foi deionizada, em aparelho Barnstead, modelo D470. O sistema desionizador é formado por um conjunto em circuito de 4 filtros cilíndricos, contendo resina de troca iônica para captura de íons e carvão ativado para captura de material orgânico.

3.2. Síntese das Iminas

As iminas foram sintetizadas a partir da condensação de um composto carbonílico (neste trabalho, aldeídos) com uma amina primária, de acordo com procedimentos gerais descritos na literatura [48, 49]. Modificações adequadas foram feitas em cada caso, dependendo do ligante desejado de ser obtido.

3.2.1. Síntese da Imina H_2salen

Dissolveu-se a etilenodiamina (7 mmol, 0,464 g) em 15 mL de acetona. Sob agitação constante, adicionou-se lentamente gota a gota o salicilaldeído (7 mmol, 0,976 g), previamente dissolvido em 10 mL de acetona. Após 30 minutos de agitação constante à temperatura ambiente, observou-se a formação de um precipitado amarelo-alaranjado. Este precipitado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com acetona e éter etílico gelados e secado a pressão reduzida, por 2 h. Rendimento: 85 %

3.2.2. Síntese da Imina H_2dbhab

Dissolveu-se 2,3-dihidroxibenzaldeído (5 mmol, 0,690 g) em 10 mL de etanol. Após completa dissolução, adicionou-se sob agitação constante e gota a gota o ácido antranílico (5 mmol, 0,686 g), previamente dissolvido em 10 mL de etanol. A solução, que era amarela, tornou-se vermelha após completa adição da solução de ácido antranílico. A solução foi agitada por mais 30 minutos e reduziu-se seu volume à metade em um evaporador rotatório, sob pressão reduzida. Deixou-se em banho de gelo por 5 h, verificando-se a formação de um precipitado vermelho, que foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com álcool e éter etílico gelados e secado em um dessecador, sob pressão reduzida, durante 3 h. Rendimento: 78 %

3.2.3. Síntese da Imina Hdbhbal

Dissolveu-se o 2,3-dihidroxibenzaldeído (5 mmol, 0,690 g) em 10 mL de etanol e adicionou-se sob agitação constante e gota a gota o álcool 2-aminobenzílico (5 mmol, 0,686 g), previamente dissolvido em 10 mL de etanol. A solução que era amarela tornou-se laranja intenso, após completa adição da solução de álcool 2-aminobenzílico. Deixou-se a solução sob agitação por mais 30 minutos, reduzindo seu volume à metade em um evaporador rotatório, sob pressão reduzida. Após banho de gelo por 5 h, houve a formação de um precipitado vermelho, que foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com álcool e éter etílico gelados e secado em um dessecador a baixa pressão, por 3h. Rendimento: 73 %

3.3. Síntese dos Complexos de Vanádio(IV)

3.3.1. Síntese do complexo $[V^{IV}O(acac)_2]$

Esse complexo foi sintetizado segundo metodologia já conhecida [50]. Sulfato de vanadila (10,0 mmol, 1,630 g) foi dissolvido em 20 mL de etanol, sob agitação constante, e juntou-se acetilacetona (20,0 mmol, 2,002 g), quando a cor da solução inicial, que era azul, ficou verde, após o final da mistura. Em seguida, neutralizou-se esta solução com uma solução de carbonato de sódio, deixando-se a mistura em agitação por 1 h, quando se observou a formação de precipitado. Deixou-se a solução na geladeira por 3 h, para crescimento do precipitado. Após esse período o precipitado foi filtrado a pressão reduzida, lavado com etanol e éter etílico gelados e secado em um dessecador a baixa pressão, por 4 h. Rendimento: 75 %

3.3.2. Síntese do complexo $[V^{IV}O(salen)]$

Esse complexo foi sintetizado segundo metodologia já descrita na literatura [51]. Dissolveu-se a imina H_2salen (5,0 mmol, 1,341 g) em 10 mL de acetona, sob agitação constante, obtendo-se solução de coloração amarelo-alaranjada. Em seguida adicionou-se lentamente, gota a gota, $VOSO_4$ (5 mmol, 0,815 g) previamente dissolvido em 10 mL de água, quando se observou, que a solução foi se tornando verde. Após 30 minutos de agitação, à temperatura ambiente, houve a formação de precipitado verde. Filtrou-se este precipitado em placa porosa, lavou-se com acetona e éter etílico gelados e secou-se a vácuo, por 2 h. Rendimento: 56 %

3.3.3. Síntese do complexo $[V^{IV}O\ (dbhab)]_2$

Este complexo novo foi sintetizado segundo metodologia já descrita [32], com algumas modificações. Dissolveu-se o ligante H_2dbhab (2,5 mmol, 0,943 g) em 70 mL de CH_3CN, à temperatura de 35-40°C. Adicionou-se então, lentamente, gota a gota, $[V^{IV}O(acac)_2]$ (2,5 mmol, 0,680 g) previamente dissolvido em 25 mL de CH_3CN, sob agitação constante e em atmosfera inerte de N_2. Após a completa mistura dos reagentes, a solução tornou-se marrom escura, quando anteriormente era vermelha. Fez-se refluxo por 4 h e deixou-se a solução em repouso por 12 h, sob atmosfera inerte. Após esse tempo observou-se a formação de precipitado marrom escuro. Em seguida, reduziu-se o volume da reação à metade, em um evaporador rotatório a baixa pressão, e deixou-se em repouso por 10 h, à temperatura ambiente, para precipitação. O precipitado formado foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com CH_3CN e secado em um dessecador, a baixa pressão. Rendimento: 65 %.

3.3.4. Síntese do complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$

Este novo complexo também foi sintetizado segundo metodologia já estabelecida [32], com algumas modificações. Dissolveu-se Hdbhbal (2,5 mmol, 0,608 g) em 20 mL de CH_3CN, à temperatura de 35-40 °C, e adicionou-se, lentamente, gota a gota, $[V^{IV}O(acac)_2]$ (2,5 mmol, 0,680 g) previamente dissolvido em 25 mL de CH_3CN, sob agitação constante e em atmosfera inerte de N_2. Após a mistura dos reagentes, a solução tornou-se marrom avermelhada, sendo que anteriormente era laranja intenso. Fez-se refluxo por 1 h, e deixou-se a solução em repouso por 24 h, à temperatura ambiente e em atmosfera inerte, para precipitação. A solução tornou-se marrom mais intenso. O precipitado marrom avermelhado formado foi filtrado em um funil de placa

porosa, lavado com CH_3CN, e secado em dessecador, a baixa pressão. Rendimento: 74 %.

3.3.5. Síntese do $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$

Esse complexo foi sintetizado de acordo com metodologia anteriormente descrita [52], com algumas modificações. Dissolveu-se a imina H_2dbhab (3,0 mmol, 0,743 g) em 60 mL de etanol absoluto sob agitação constante e adicionou-se, aos poucos, metavanadato de amônio (3,0 mmol, 0,360 g) no estado sólido. À medida que o metavanadato de amônio se dissolvia, a cor da solução vermelha tornava-se escura e, ao fim da dissolução, a solução tinha uma cor preta intensa. Fez-se em seguida refluxo por 3 h; após esse tempo filtrou-se a solução à quente e reduziu-se o volume da reação à metade, em um evaporador rotatório a baixa pressão, e deixou-se a solução em repouso por 3 dias, para formação de precipitado. O precipitado preto foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e éter etílico gelados e secado em dessecador a baixa pressão, por 4 h. Rendimento: 38 %.

3.3.6. Síntese do complexo $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$

Dissolveu-se o ácido α-cetoglutárico (10,0 mmol, 1,461 g) em 10 mL de metanol. Sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) adicionou-se lentamente, gota a gota, o sulfato de vanadila (5 mmol, 0,815 g), previamente dissolvido em 20 mL de metanol. A solução que era incolor tornou-se azul-esverdeada. Após 10 minutos de agitação, adicionou-se estequiométricamente e gota a gota 2,5 mL de NaOH 2 $mol.L^{-1}$. A solução tornou-se verde e observou-se a formação de um precipitado branco, que foi removido por filtração. Deixou-se a solução a baixa temperatura por cinco dias, com adições sucessivas de etanol absoluto e após esse tempo observou-se a formação de um

precipitado verde. Este precipitado foi filtrado a baixa pressão em um funil de placa sinterizada, e lavado com etanol absoluto e éter etílico gelados e secado em um dessecador a baixa pressão, por 3 h. Rendimento: 41 %.

3.3.7. Síntese do complexo $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$

Dissolveu-se o ácido α-cetoglutárico (10,0 mmol, 1,461 g) em 5 ml de água. Em seguida adicionou-se o metavanadato de amônio no estado sólido e adicionou-se mais 30 mL de água. A solução que era incolor foi-se tornando azul à medida que o metavanadato ia-se dissolvendo. A temperatura foi aumentada vagarosamente, até 80°C. Deixou-se em refluxo por 5 minutos, em seguida filtrou-se a baixa pressão. Deixou-se esfriar até a temperatura ambiente e, em seguida, colocou-se a solução na geladeira. Depois de 8 dias observou-se a formação de um fino precipitado azul. Este precipitado foi filtrado a baixa pressão e lavado com etanol e éter gelados e secado em um dessecador a baixa pressão, por 4 h. Rendimento 43 %.

3.4. Instrumentos e Técnicas Experimentais

3.4.1. Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, usando um analisador elementar CHN Perkin-Elmer 240, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio, e nitrogênio com precisão de 0,01 %.

3.4.2. Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do visível e ultravioleta foram obtidos em espectrofotômetro UV-Visível modelo 1650, da Shimadzu, a partir de soluções etanólica, aquosa, metanólica ou em DMSO dos compostos, em concentração de 10^{-3} a 10^{-5} $mol.L^{-1}$, utilizando cubetas de quartzo de caminho ótico de 1,00 cm.

3.4.3. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro MB 102, da ABB Bomem, por reflectância difusa, na região de 4000 a 400 cm^{-1}. As amostras foram maceradas em KBr, previamente seco a 120°C.

3.4.4. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em aparelho da Shimadzu, modelo TGA-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina, sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 50 $mL.min^{-1}$, à razão de aquecimento de $10°C.min^{-1}$, partindo de uma massa de 5,113 mg, a partir da temperatura ambiente até 900°C.

3.4.5. Condutividade Molar

As medidas de condutividade molar foram realizadas no condutivímetro Digimed DM-31, usando solução padrão de KCl 10,0 $mmol.L^{-1}$ (condutividade específica: 1412,0 μ S cm^{-1}, a 25 °C). Os solventes utilizados para o preparo das soluções foram secos em peneira molecular de (4 Å). As soluções contendo as amostras tinham concentrações de 10 $mmol.L^{-1}$.

3.4.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR foram registrados no espectrômetro EPR da BRUKER, modelo EMX, operando na banda X (ν=9,33 GHz) com potência de 20 mW, equipado com uma cavidade Dewar para baixas temperaturas (77 K), usando tubos de quartzo, da marca Wilmad, de 4 mm de diâmetro interno. As medidas dos compostos de vanádio foram feitas a baixas temperaturas (77 K) no estado sólido e em etanol, DMSO ou em solução de DMSO/H_2O (3,5:1,5 v/v).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Elementar

As Iminas e os Complexos de Vanádio(IV) isolados foram caracterizados inicialmente através da análise elementar, determinando-se os teores de C, H e N, cujos resultados são apresentados na **Tabela 1,** a seguir. Dois dos compostos, $[V^{IV}O(acac)_2]$ e $[V^{IV}O(salen)]$, são exemplos clássicos da literatura e foram preparados com a finalidade de estudos comparativos.

Analisando os dados contidos na **Tabela 1,** observa-se que os valores experimentais estão muito próximos dos valores esperados e obtidos através de cálculos, considerando as fórmulas mínimas indicadas (vide **Esquema 5**). Dados de condutividade molar, análise térmica e espectroscópicos, obtidos na caracterização de cada um dos compostos isolados e discutidos nas seções posteriores, corroboraram estes resultados. Assim, parece que as sínteses foram bem sucedidas e os compostos sintetizados correspondem provavelmente às estruturas propostas, tanto para as iminas isoladas, como para os complexos de vanádio.

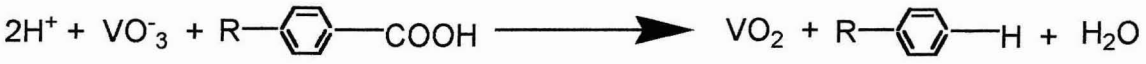
Tabela 1. Resultados da Análise Elementar das Iminas e dos Complexos de Vanádio(IV) preparados.

Compostos	%C calculado obtido	%H calculado obtido	%N calculado obtido
H_2salen	71,62	6,01	10,44
$C_{16}H_{16}N_2O_2$; MM= 268,31 g.mol^{-1}	71,47	5,93	10,38
H_2dbhbal	69,12	5,38	5,75
$C_{14}H_{13}NO_3$; MM= 243,26 g.mol^{-1}	69,13	5,26	5,88
Hdbhab	65,36	5,44	4,30
$C_{14}H_{11}NO_4$; MM= 256,23 g.mol^{-1}	65,06	5,71	4,27
$[V^{IV}O(acac)_2]$	45,29	5,32	-
$C_{10}H_{14}O_5V$; MM= 265,16 g.mol^{-1}	45,10	5,24	0,31
$[V^{IV}O(salen)]$	57,67	4,23	8,40
$C_{16}H_{14}N_2O_3V$; MM= 333,23 g.mol^{-1}	57,64	3,98	8,20
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$	60,98	4,39	5,08
$C_{28}H_{24}N_2O_7V$; MM= 551,45 g.mol^{-1}	60,14	4,45	5,38
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$	51,98	3,12	4,33
$C_{28}H_{20}N_2O_{10}V_2$; MM= 646,35 g.mol^{-1}	51,44	3,38	4,71
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$	47, 07	3,95	7,84
$C_{14}H_{14}N_2O_6V$; MM= 357,21 g.mol^{-1}	47,49	3,78	7,01
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$	27,48	2,76	-
$C_{10}H_{12}O_{13}V$; MM= 437,11 g.mol^{-1}	27,50	3,45	0,15
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$	28,18	4,96	9,85
$C_{10}H_{21}N_3O_{12}V$; MM= 426,23 g.mol^{-1}	28,48	4,57	9,23

Alguns dos compostos foram preparados esperando-se obter o correspondente composto de vanádio(V), mas resultados de sua caracterização (especialmente dados de espectroscopias EPR e de UV/Vis) demonstraram que se tratava na verdade de compostos de vanádio(IV). Isto ocorreu com os compostos: $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$.

Provavelmente, a redução do metavanadato, VO_3^- ocorreu com oxidação dos ligantes carboxílicos a CO_2 e água, conforme as reações abaixo:

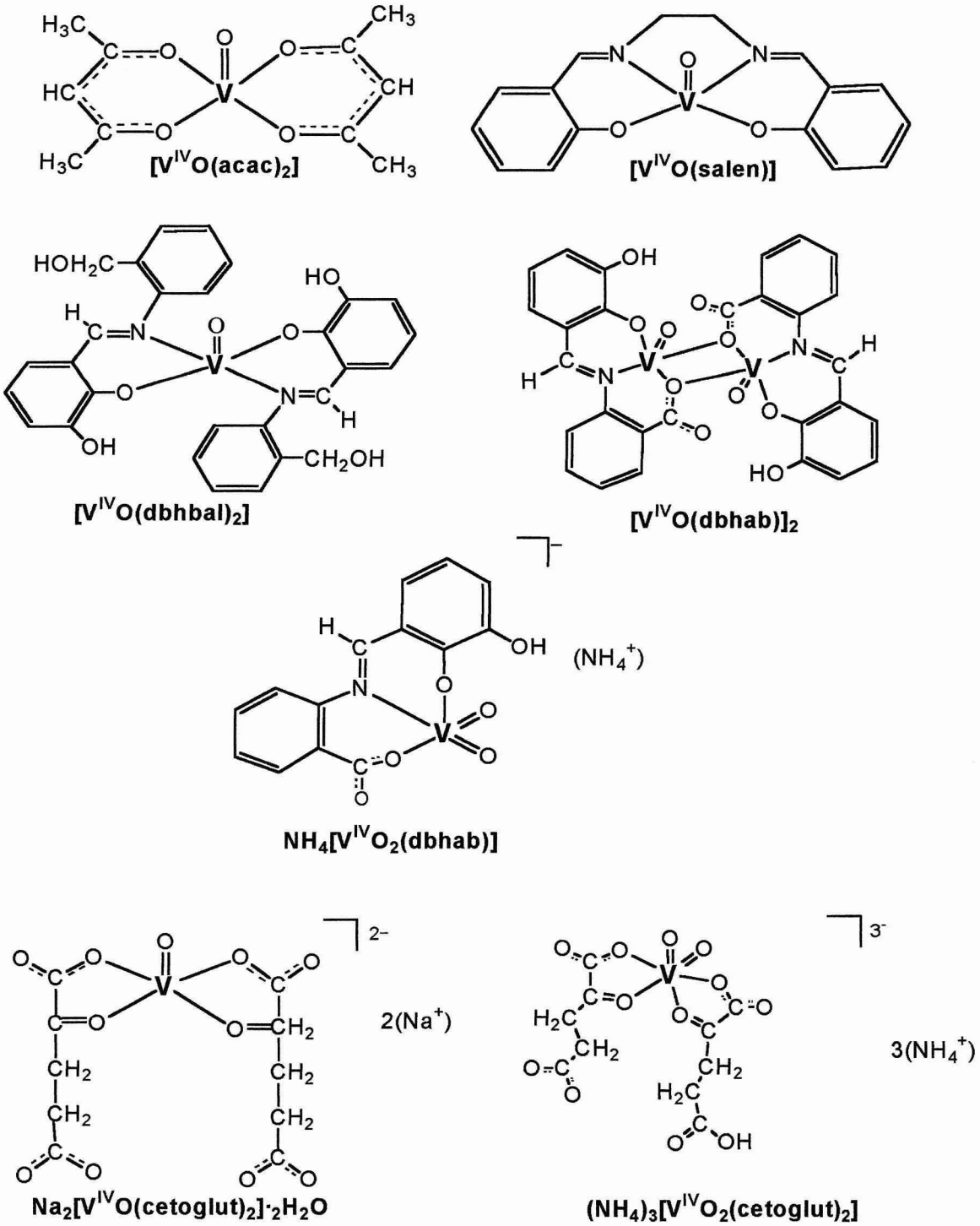
Reação de formação do complexo $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$



$$VO_{2(solvat)} + C_{14}H_{10}NO_4{}^{2-}{}_{(solvat)} \longrightarrow [V^{IV}O_2(dbhab)]^-{}_{(solvat)}$$

Reação de formação do complexo $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$

$$VO_{2(aq)} + 2C_5H_6O_5{}^{3-}{}_{(aq)} \longrightarrow [V^{IV}O_2(cetoglut)_2]^{3-}{}_{(aq)}$$



Esquema 5. Estruturas dos Compostos de Vanádio(IV) preparados.

4.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

Quando a radiação eletromagnética correspondente às regiões UV e visível passa através de um composto contendo ligações múltiplas, uma porção da radiação é normalmente absorvida pelo composto. O quanto dessa radiação é absorvido depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura eletrônica do composto. Esta absorção de energia é quantizada e conduz os elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia, caracterizando um estado excitado [44].

A absorção da radiação na espectroscopia UV/Vis é causada pela subtração de energia do raio de luz da radiação quando elétrons nos orbitais de energia mais baixa são excitados para orbitais de energia mais elevada.

Os complexos de vanádio(IV) e (V) possuem configuração eletrônica d^1 e d^0 respectivamente. Podem adotar os números de coordenação (NC) de 4 a 8 e assim formar complexos tetraédricos (NC=4), pirâmide tetragonal ou bipirâmide trigonal (NC=5), octaédrico ou prisma trigonal (NC=6), bipirâmide pentagonal (NC=7) e dodecaédrico (NC=8) [2, 22]. Íons metálicos de transição com configuração eletrônica d^1 apresentam efeito Jahn Teller e sua geometria é usualmente D4h achatada (ao contrário de íons d^9), pois assim ganham mais estabilização, colocando o elétron desemparelhado no plano xy. Complexos de V(V) (d^0) não possuem transições d-d e conseqüentemente não possuem energia de estabilização do campo ligante e apresentam geralmente NC=6.

Os espectros eletrônicos de todos os compostos sintetizados foram registrados utilizando como solvente etanol, metanol, DMSO, DMF ou água, em comprimentos de onda na faixa de 190 a 1100 nm, com posterior determinação dos respectivos valores de absortividade molar (ε). Esses espectros estão apresentados nas **Figuras 5 a 21**

juntamente com suas curvas de regressão linear e os parâmetros espectroscópicos determinados, bem como as respectivas atribuições das bandas de absorção, encontradas na **Tabela 2.**

As principais bandas de absorção registradas são atribuídas, basicamente, a três tipos de transição. As transições internas do ligante, transições de transferência de carga e transições d-d [28].

As absorções na região do ultravioleta, de alta energia, estão relacionadas com as transições internas do ligante IL, ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$), onde n é o orbital não ligante, π é o orbital ligante e π^* é o orbital antiligante.

As bandas que aparecem na região do ultravioleta próximo e do visível estão relacionadas às transições de transferência de carga do ligante para o metal, TCLM ($\pi \rightarrow d\pi$) e as de menor intensidade, na região do visível, são atribuídas às transições d-d.

4.1.2.1. Espectros eletrônicos das Iminas sintetizadas

A seguir são apresentados os espectros UV-Vis de cada um das iminas e dos complexos de vanádio(IV) sintetizados.

4.1.2.1.1. Espectro eletrônico da Imina salen

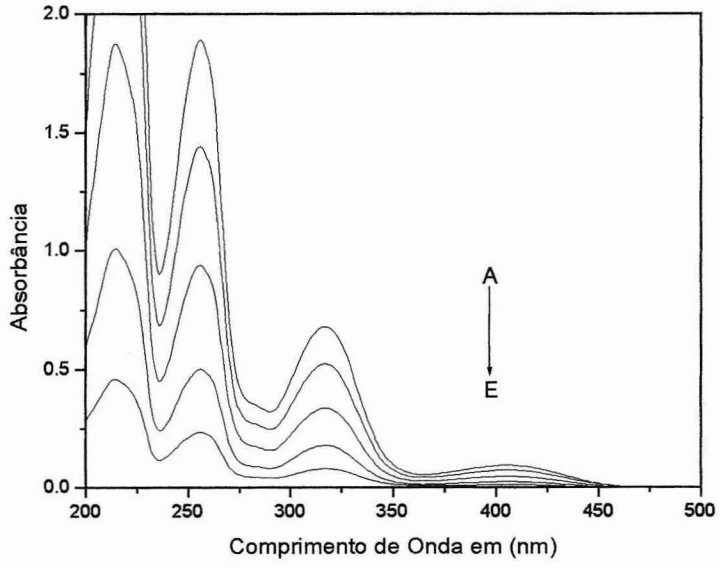
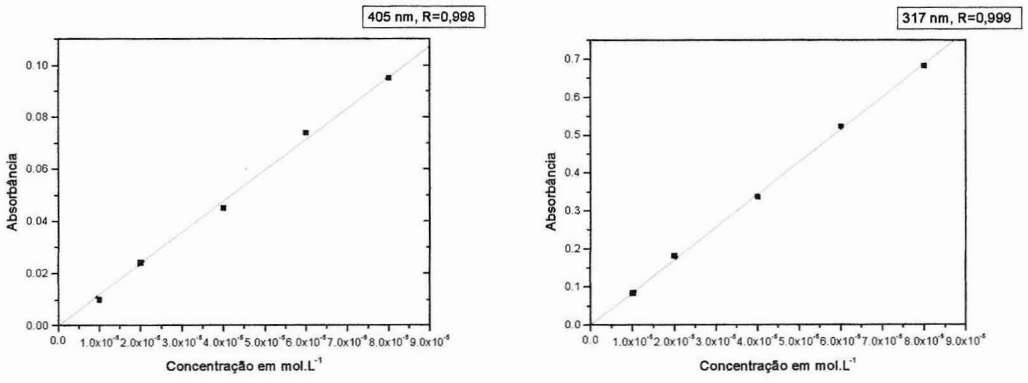
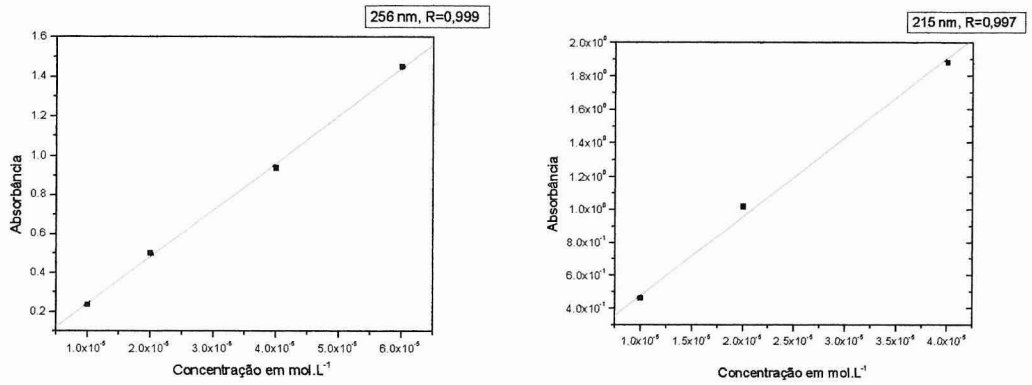


Figura 5. Espectro na região de 200-500 nm da imina salen em etanol, a concentrações variadas: A) 8,3X 10^{-5} mol.L^{-1}; B) 6,2X10^{-5} mol.L^{-1}; C) 4,1X10^{-5} mol.L^{-1}; D) 2,0X10^{-5} mol.L^{-1}; E) 1,0X10^{-5} mol.L^{-1}.





4.1.2.1.2. Espectro eletrônico da Imina dbhbal

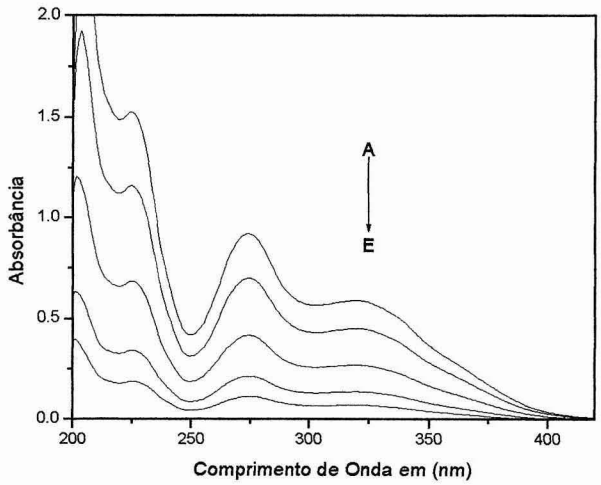
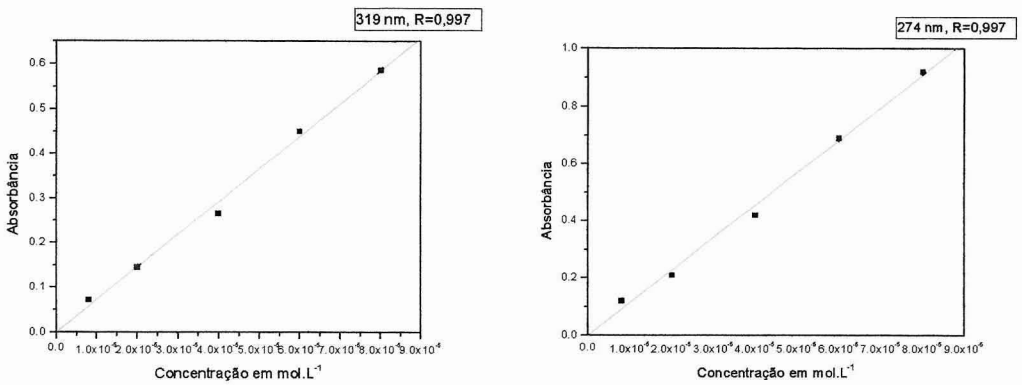
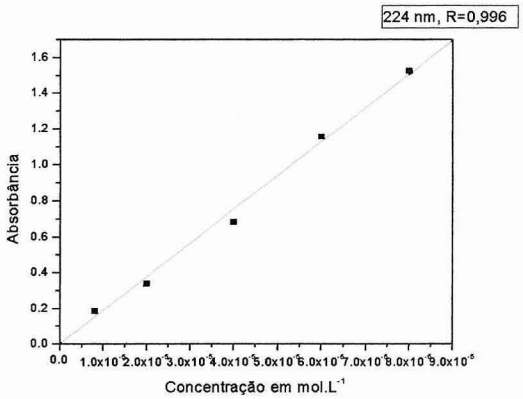


Figura 6. Espectro na região de 200-420 nm da imina dbhbal em etanol, a concentrações variadas: A) $7,9X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; B) $5,9X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; C) $3,9X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; D) $1,9X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; E) $7,9X10^{-6}$ $mol.L^{-1}$.





4.1.2.1.3. Espectro eletrônico da Imina dbhab

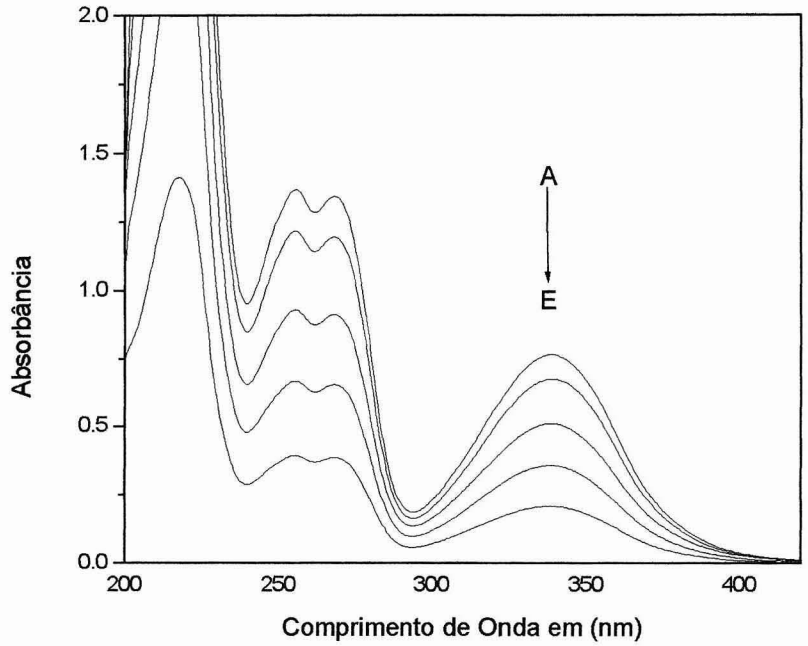
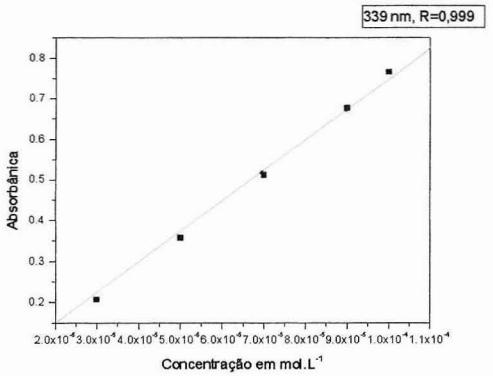
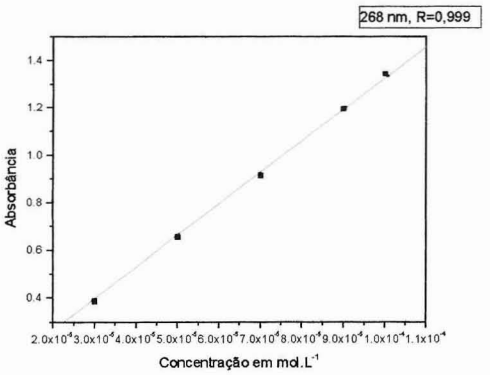
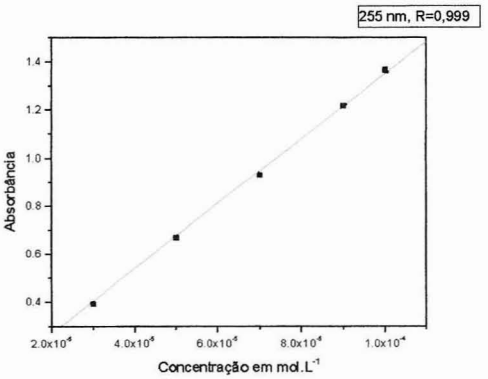


Figura 7. Espectro na região de 200-420 nm da imina dbhab em etanol, a concentrações variadas: A) $1{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}; B) $9{,}2X10^{-5}$ mol.L^{-1}; C) $7{,}1X10^{-5}$ mol.L^{-1}; D) $5{,}1X10^{-5}$ mol.L^{-1}; E) $3{,}1X10^{-5}$ mol.L^{-1}.


339 nm, R=0,999
Absorbância
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
2.0x10⁻⁶ 3.0x10⁻⁶ 4.0x10⁻⁶ 5.0x10⁻⁶ 6.0x10⁻⁶ 7.0x10⁻⁶ 8.0x10⁻⁶ 9.0x10⁻⁶ 1.0x10⁻⁴ 1.1x10⁻⁴
Concentração em mol.L⁻¹


268 nm, R=0,999
Absorbância
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
2.0x10⁻⁶ 3.0x10⁻⁶ 4.0x10⁻⁶ 5.0x10⁻⁶ 6.0x10⁻⁶ 7.0x10⁻⁶ 8.0x10⁻⁶ 9.0x10⁻⁶ 1.0x10⁻⁴ 1.1x10⁻⁴
Concentração em mol.L⁻¹


255 nm, R=0,999
Absorbância
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
2.0x10⁻⁶
4.0x10⁻⁶
6.0x10⁻⁶
8.0x10⁻⁶
1.0x10⁻⁴
Concentração em mol.L⁻¹

4.1.2.2. Espectros eletrônicos dos Complexos de Vanádio(IV)

4.1.2.2.1. Espectro eletrônico do $[V^{IV}O(acac)_2]$

A)

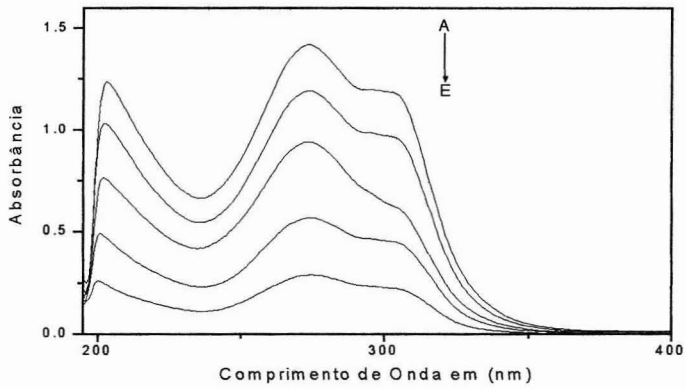
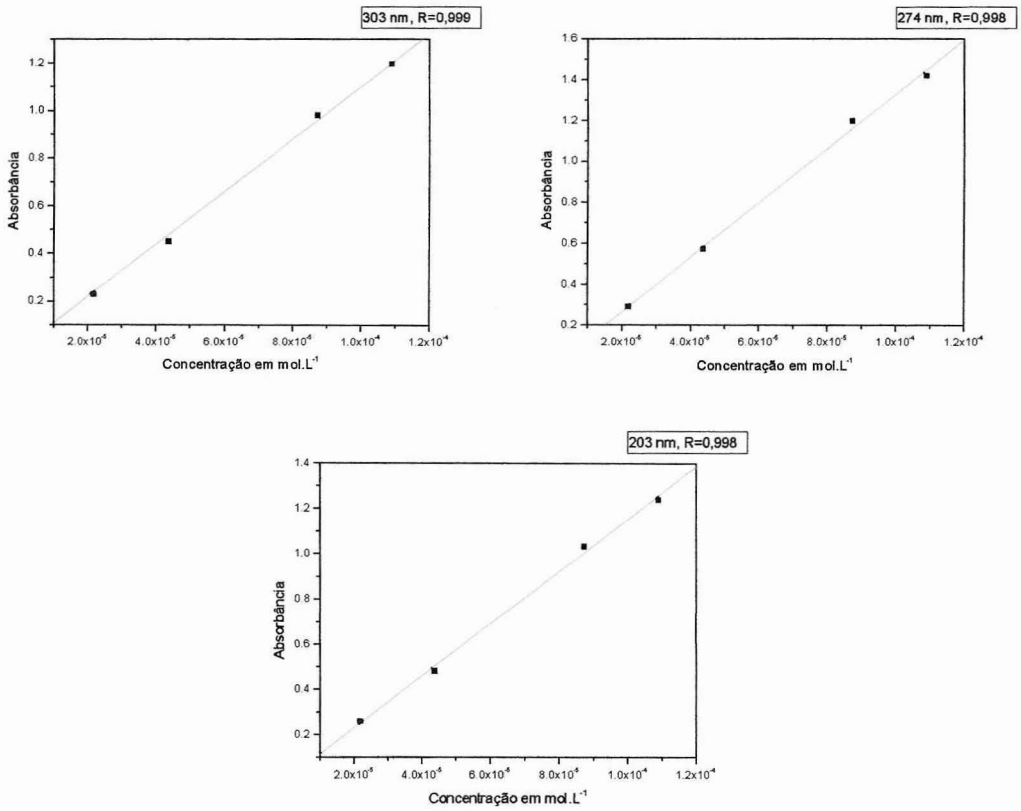


Figura 8. Espectro na região de 190-400 nm do composto $[V^{IV}O(acac)_2]$ em etanol, a concentrações variadas: A) $1,1X10^{-4}$ mol.L^{-1}; B) $8,7X10^{-5}$ mol.L^{-1}; C) $6,5X10^{-5}$ mol.L^{-1}; D) $4,3X10^{-5}$ mol.L^{-1}; E) $2,1X10^{-5}$ mol.L^{-1}.



B)

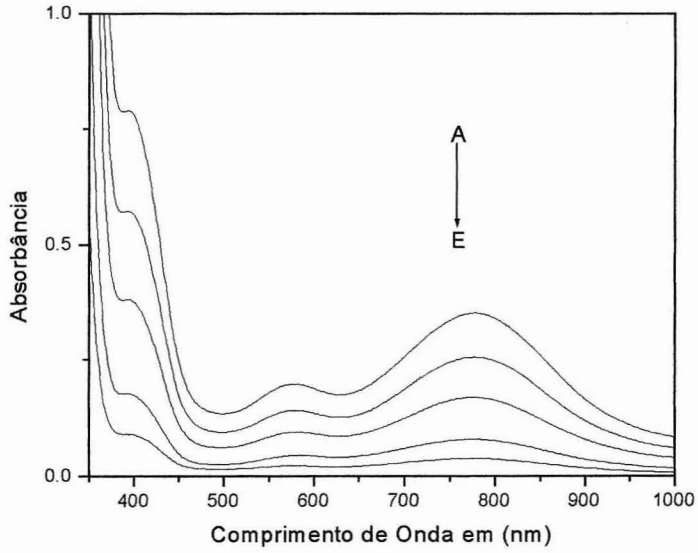
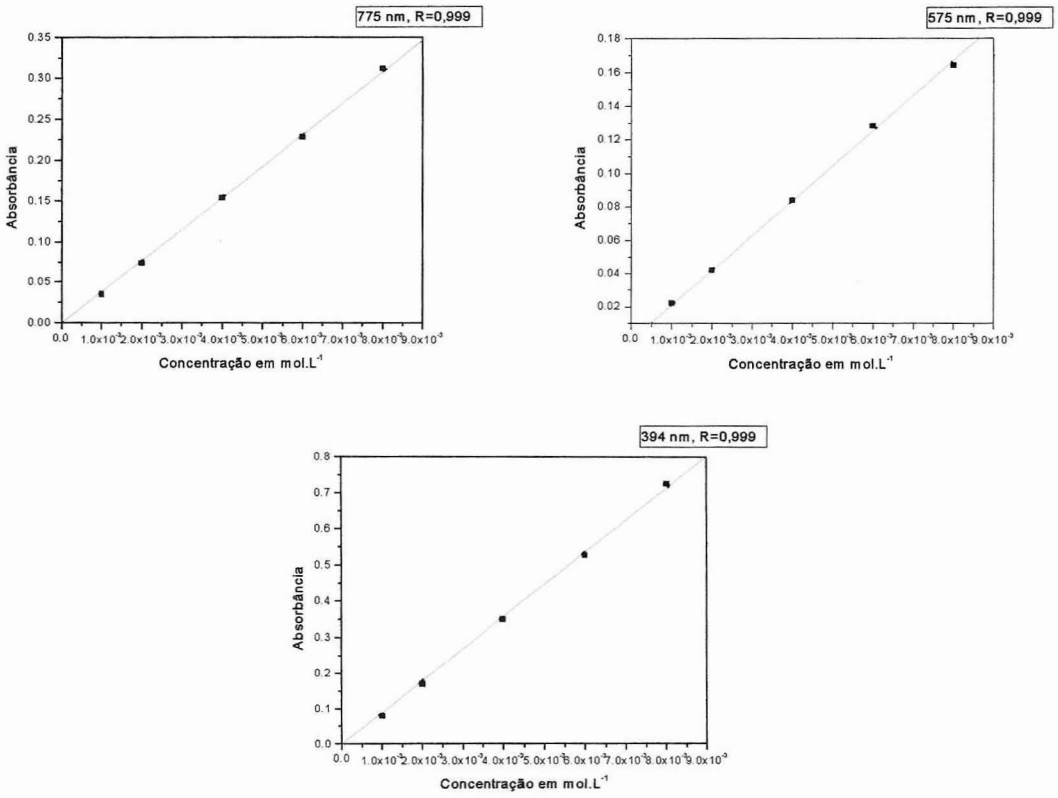


Figura 9. Espectro na região de 350-1000 nm do composto $[V^{IV}O(acac)_2]$ em etanol, a concentrações variadas: A) $7{,}9X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; B) $5{,}9X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; C) $3{,}9x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; D) $1{,}9X10^{-3}mol.L^{-1}$; E) $9{,}0X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$.



INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

4.1.2.2.2. Espectro eletrônico do [$V^{IV}O$(salen)]

A)

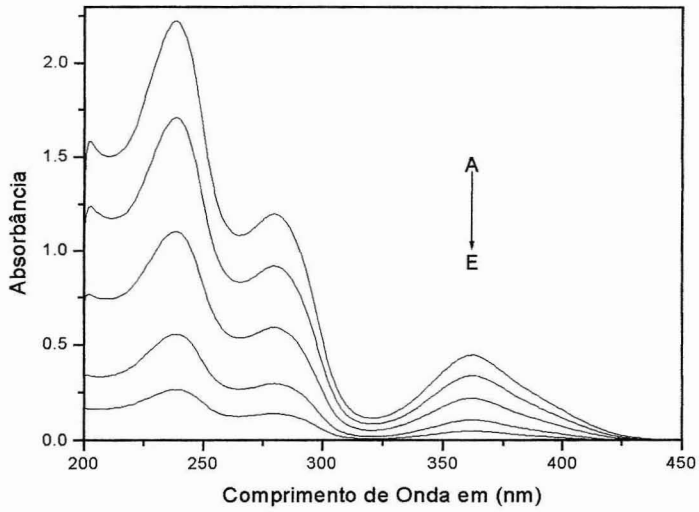
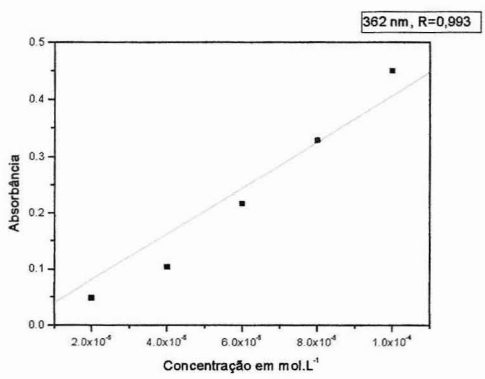
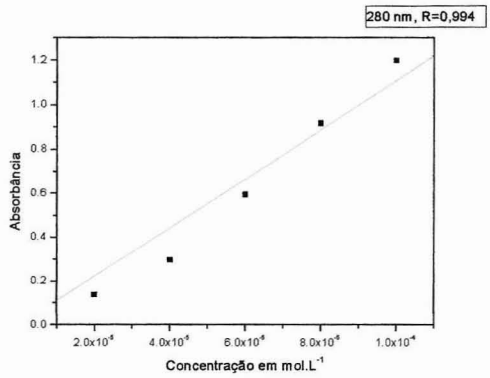
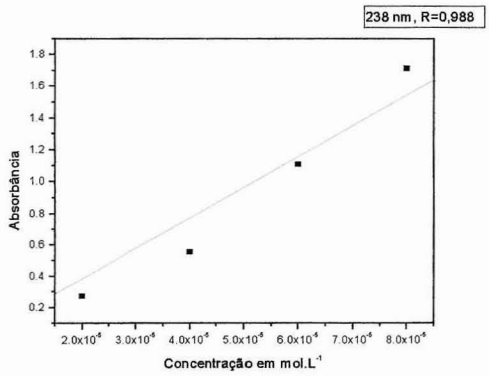


Figura 10. Espectro na região de 200-450nm do composto [$V^{IV}O$(salen)] em etanol, a concentrações variadas: A) $1,0X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; B) $8,0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; C) $6,0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; D) $4,0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; E) $2,0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.







B)

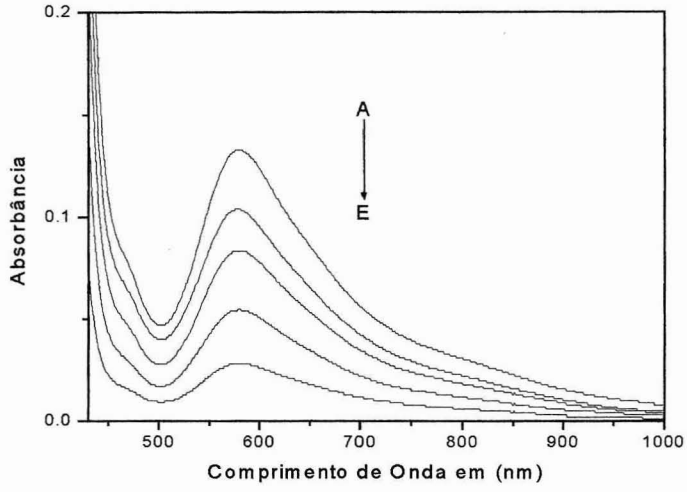
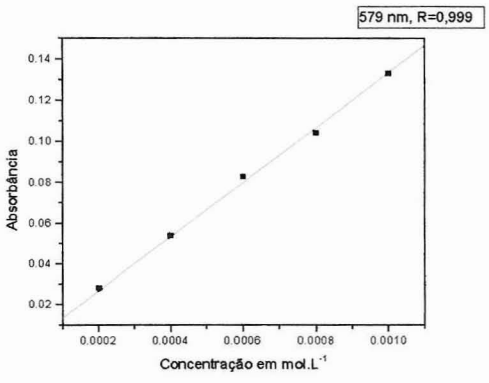


Figura 11. Espectro na região de 430-1000 nm do composto [$V^{IV}O$(salen)] em etanol, a concentrações variadas: A) $1,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; B) $8,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; C) $6,0X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; D) $4,0X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; E) $2,0X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$.



4.1.2.2.3. Espectro eletrônico do $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$

A)

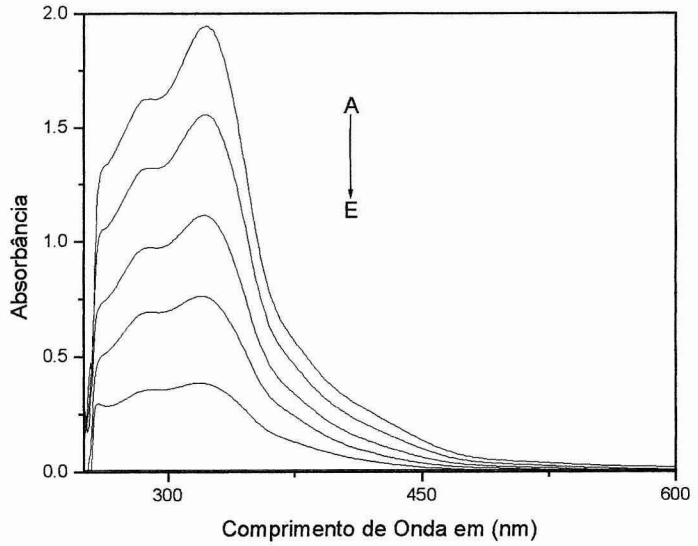
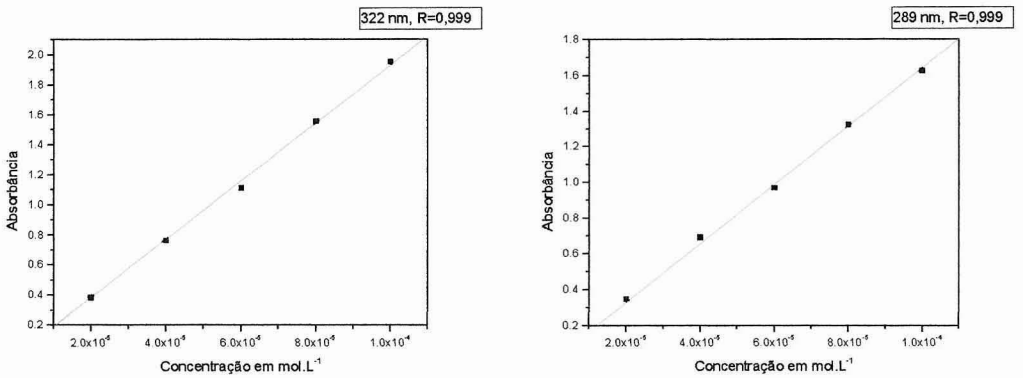


Figura 12. Espectro na região de 250-600 nm do composto $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ em DMSO, a concentrações variadas: A) $1{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}; B) $8{,}0X10^{-5}$ mol.L^{-1}; C) $6{,}0X10^{-5}$ mol.L^{-1}; D) $4{,}0X10^{-5}$ mol.L^{-1}; E) $2{,}0X10^{-5}$ mol.L^{-1}.



B)

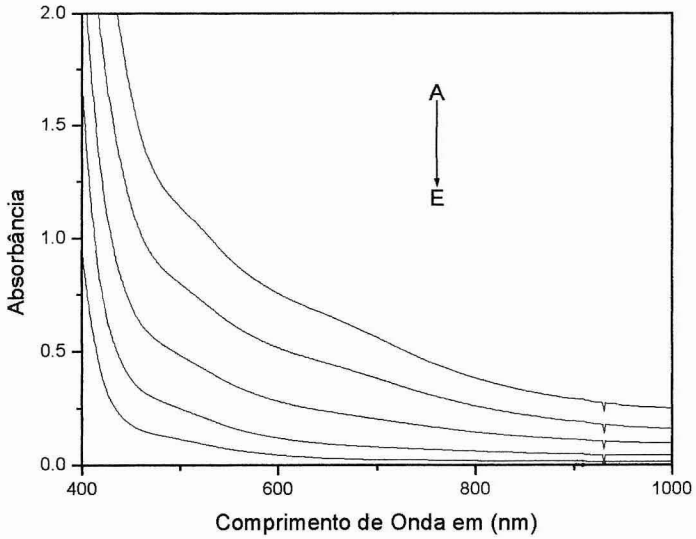
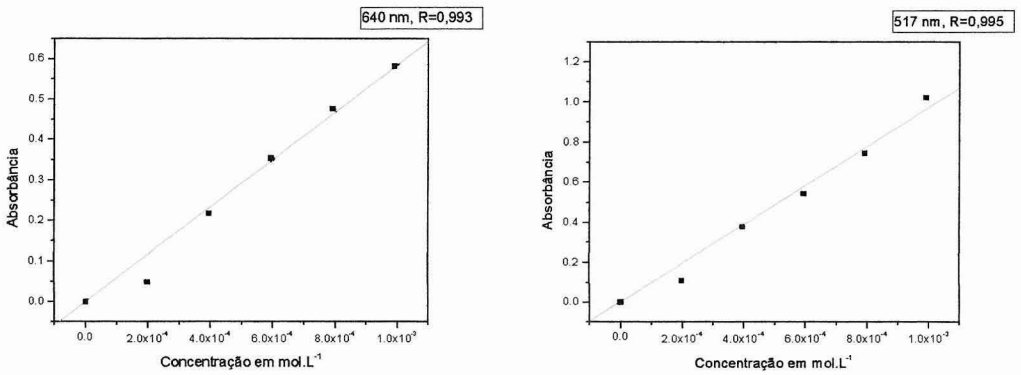


Figura 13. Espectro na região de 400-1000 nm do composto $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ em DMF, a concentrações variadas: A) $9{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; B) $7{,}9$ $X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; C) $5{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; D) $3{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; E) $1{,}9$ $X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$.



4.1.2.2.4. Espectro eletrônico do $[V^{IV}O(dbhab)]_2$

A)

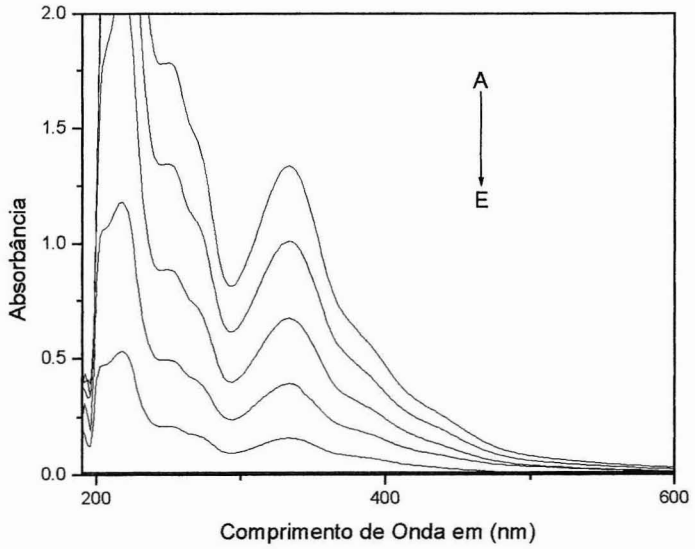
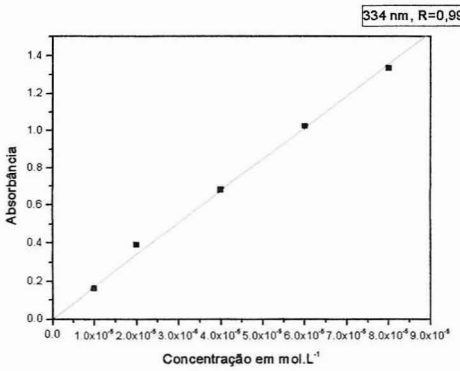
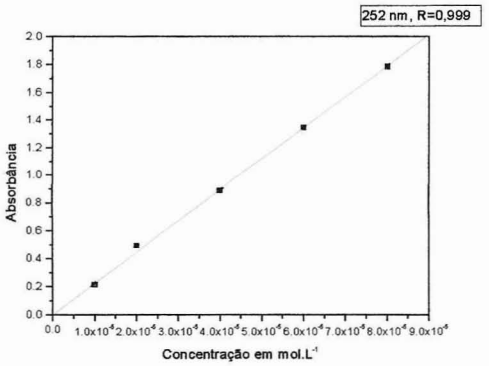
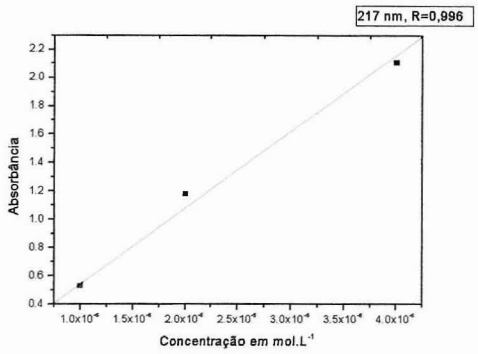


Figura 14. Espectro na região de 190-600 nm do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ em DMSO, a concentrações variadas: A) $8{,}2X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; B) $6{,}1X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; C) $4{,}1X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; D) $2{,}0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$; E) $1{,}0X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.







B)

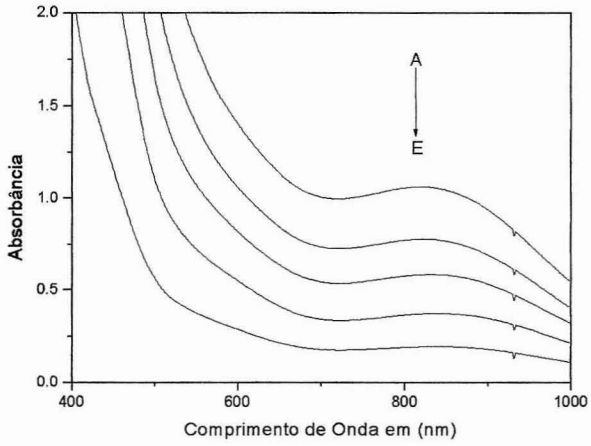
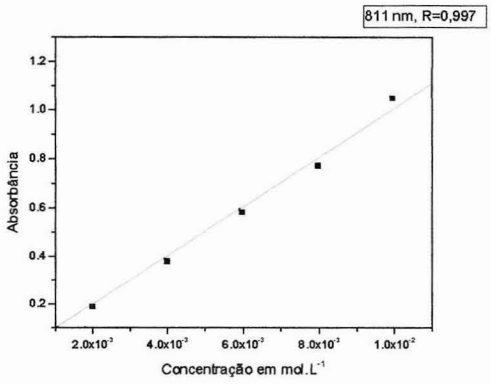


Figura 15. Espectro na região de 400-1000 nm do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ em DMSO, a concentrações variadas: A) $9{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; B) $7{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; C) $5{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; D) $3{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; E) $1{,}9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$.



4.1.2.2.5. Espectro eletrônico do $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$

A)

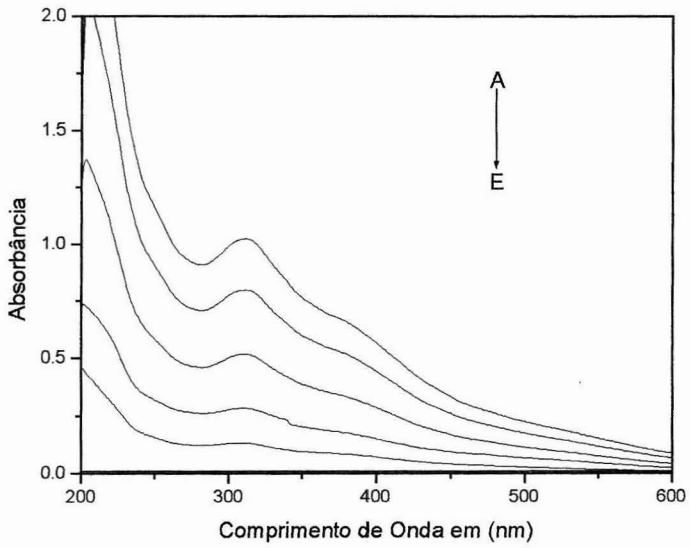
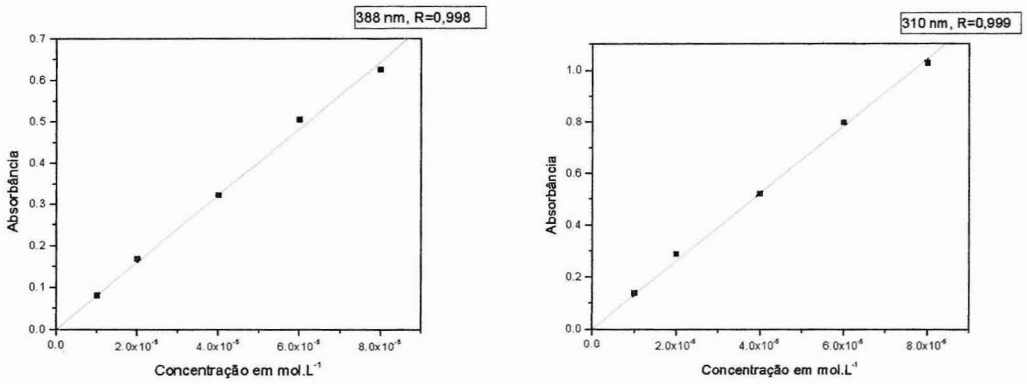


Figura 16. Espectro na região de 200-600 nm do composto $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ em etanol, a concentrações variadas: A) $2{,}0X10^{-3}$ mol.L^{-1} B) $6{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}; C) $4{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}; D) $2{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}; E) $1{,}0X10^{-4}$ mol.L^{-1}.



B)

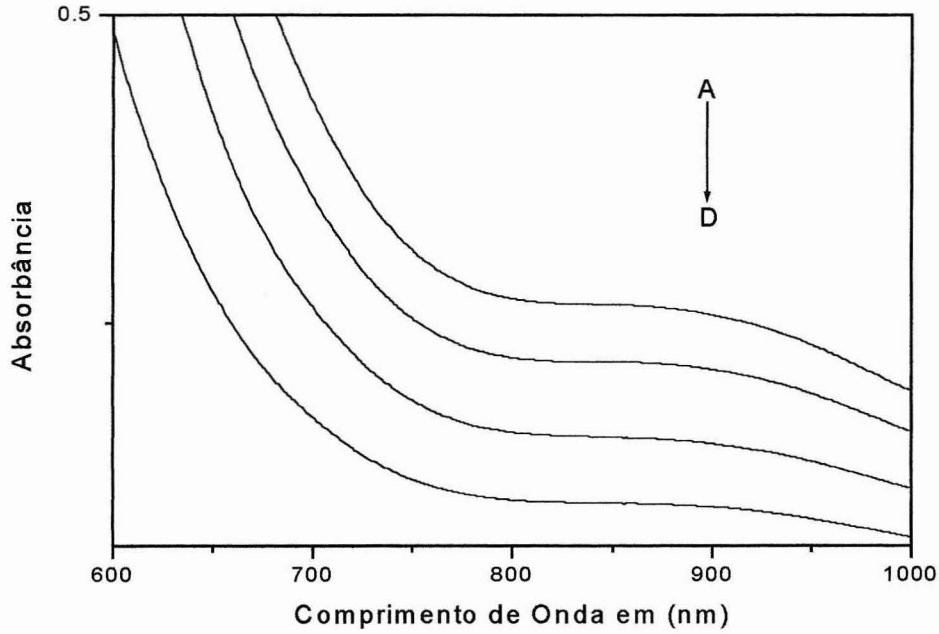
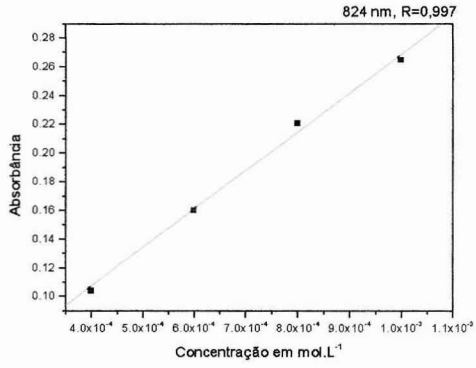


Figura 17. Espectro na região de 600-1000 nm do composto $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ em DMSO, a concentrações variadas: A) $9{,}9X10^{-4}$ mol.L^{-1}; B) $7{,}9X10^{-4}$ mol.L^{-1}; C) $5{,}9X10^{-4}$ mol.L^{-1}; D) $3{,}9X10^{-4}$ mol.L^{-1}.



4.1.2.2.6. Espectro eletrônico do $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$

A)

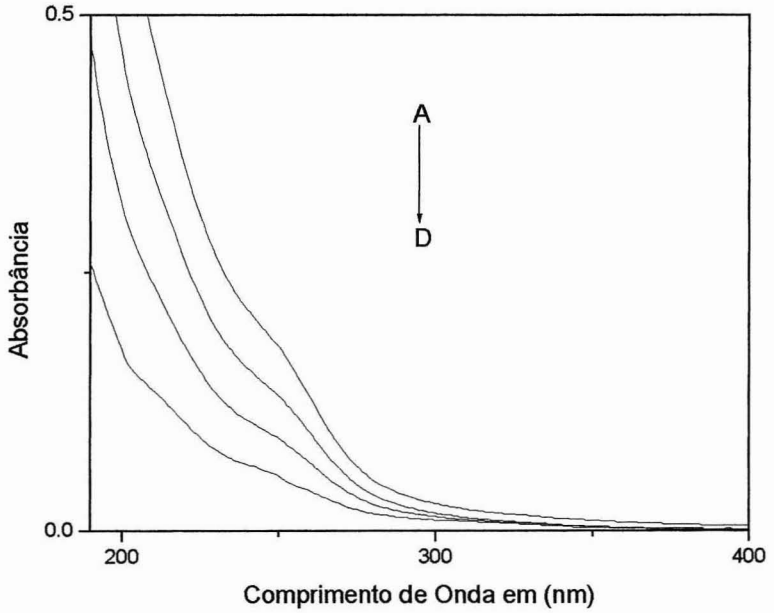
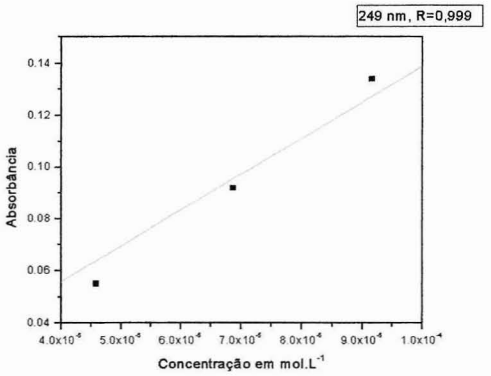


Figura 18. Espectro na região de 190-400 nm do composto $Na_2[V^{IV}O(cetglut)_2].2H_2O$ em meio aquoso, a concentrações variadas: A) $2{,}2X10^{-4}$ mol.L^{-1}; B) $9{,}1X10^{-5}$ mol.L^{-1}; C) $6{,}8X10^{-5}$ mol.L^{-1}; D) $4{,}5X10^{-5}$ mol.L^{-1}.



B)

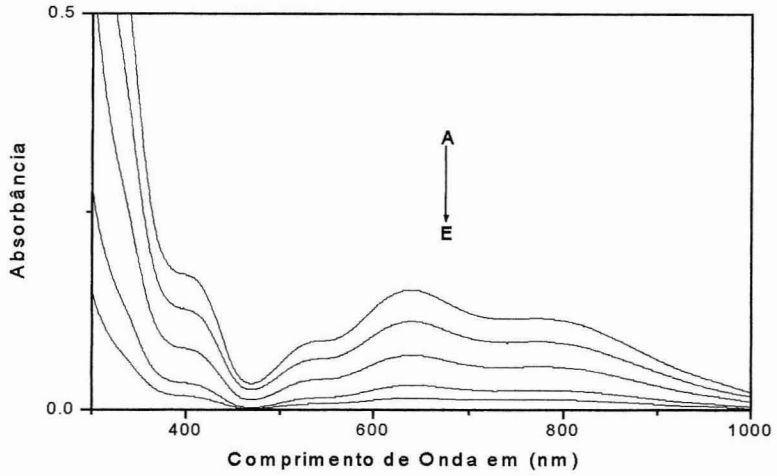
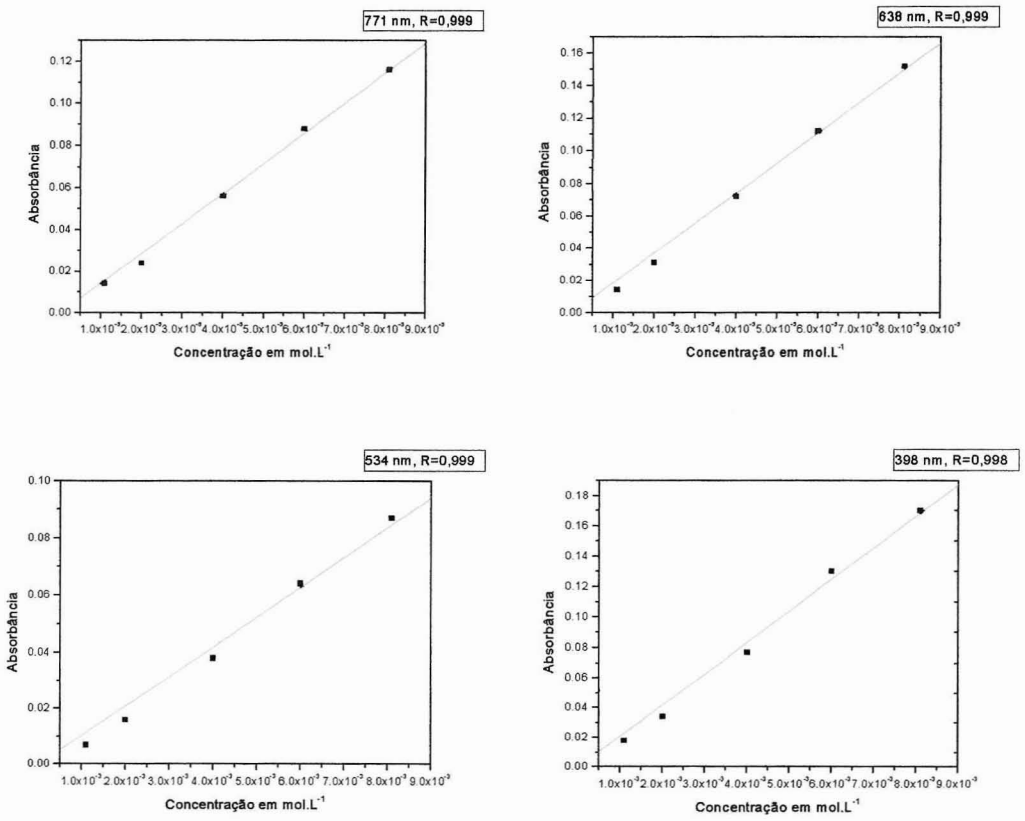


Figura 19. Espectro na região de 300-1000 nm do composto $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2].2H_2O$ em H_2O, a concentrações variadas: A) $8,1X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; B) $6,1X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; C) $4,1X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; D) $2,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; E) $1,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.



4.1.2.2.7. Espectro eletrônico do $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$

A)

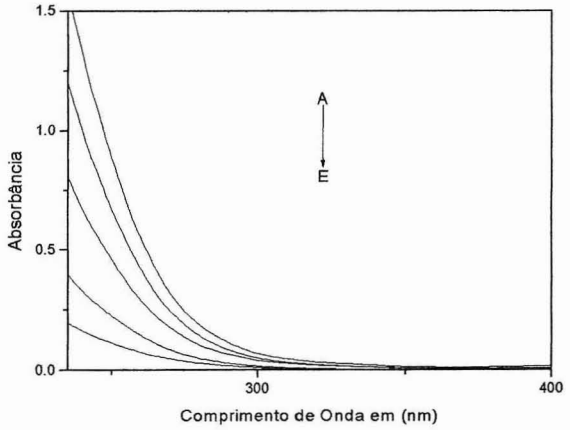


Figura 20. Espectro na região de 190-400 nm do composto $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ em meio aquoso, a concentrações variadas: A) $7,9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; B) $5,9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; C) $3,9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; D) $1,9X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; E) $9,9X10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.

B)

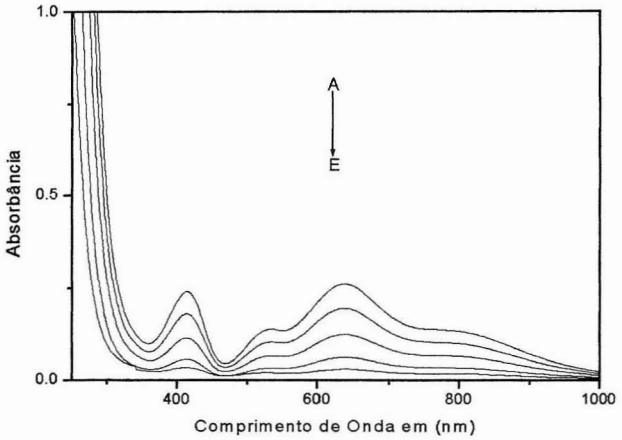
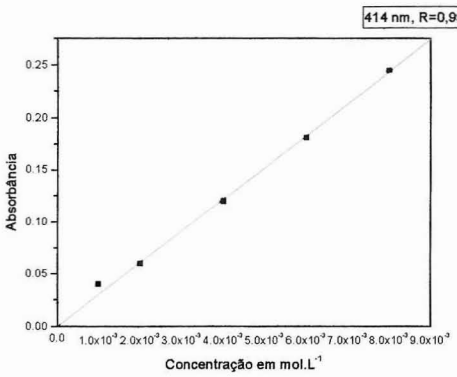
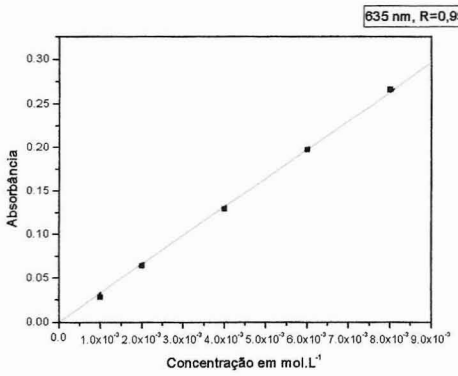
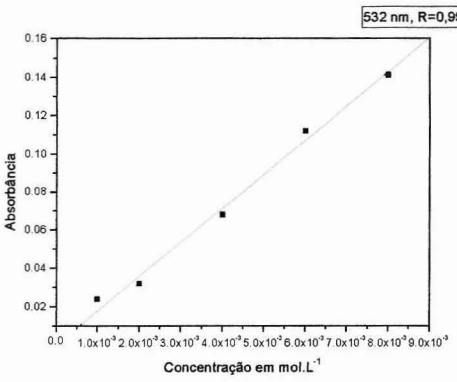


Figura 21. Espectro na região de 250-1100 nm do composto $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ em meio aquoso, a concentrações variadas: A) $8,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; B) $6,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; C) $4,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; D) $2,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; E) $1,0X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.


414 nm, R=0,998
Absorbância
Concentração em mol.L-1


635 nm, R=0,999
Absorbância
Concentração em mol.L-1


532 nm, R=0,996
Absorbância
Concentração em mol.L-1

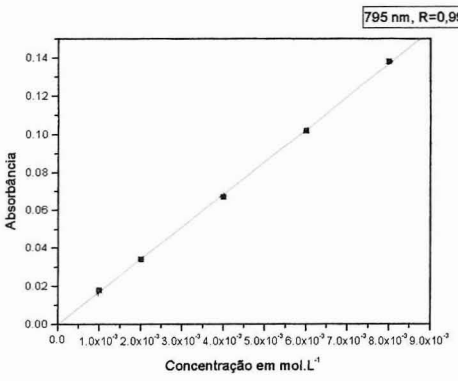

795 nm, R=0,999
Absorbância
Concentração em mol.L-1

Tabela 2. Parâmetros Espectrais na região do UV-Visível das Iminas e dos Complexos de Vanádio(IV) em etanol, metanol, DMSO, DMF ou água a 25 °C.

Compostos	$\lambda_{Máx}$(nm)(ε, $M^{-1}cm^{-1}$)		$\lambda_{Máx}$(nm)(ε, $M^{-1}cm^{-1}$)	Provável Geometria
	IL $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow d\pi$ (TCLM)	$d \rightarrow d$	
salen *solvente: etanol	317 ($8,6X10^3$) 256 ($2,4X10^4$) 215 ($4,8X10^4$)	----------	----------	----------
dbhbal *solvente: etanol	319 ($7,3X10^3$) 274 ($1,1X10^4$) 224 ($1,9X10^4$)	----------	----------	----------
dbhab *solvente: etanol	339 ($1,5X10^3$) 268 ($1,3X10^4$) 255 ($1,3X10^4$)	----------	----------	----------
$[V^{IV}O(acac)_2]$ *solvente: etanol	303 ($1,1X10^4$) 274 ($1,3X10^4$) 203 ($1,1X10^4$)	394 ($8,9X10^1$)	775 ($3,8X10^1$) 576 ($2,1X10^1$)	Piramidal quadrado
$[V^{IV}O(salen)]$ *solvente: etanol	280 ($1,1X10^4$) 238 ($1,9X10^4$)	362 ($4,1X10^3$)	579 ($1,3X10^2$)	Piramidal quadrado
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ *Solvente: etanol e DMF	322 ($1,9X10^4$) 289 ($1,6X10^4$)	N.O.	640 ($5,8X10^2$) 517 ($9,7X10^2$)	Piramidal quadrado
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$ *solvente: etanol e DMSO	252 ($2,2X10^4$) 217 ($5,4X10^4$)	334 ($1,7X10^4$)	811 ($1,0X10^2$)	Quadrado planar
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ solvente: etanol e DMSO	388 ($8,0X10^3$) 310 ($1,3X10^4$)	388 ($8,0X10^3$)	824 ($2,7X10^2$)	Bipirâmide de base triangular
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2] \cdot 2H_2O$ *solvente: H_2O	249 ($1,3X10^4$)	398 ($1,9X10^1$)	771 ($1,4X10^1$) 638 ($1,8X10^1$)	Quadrado planar
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ *solvente: H_2O	N.O.	414 ($3,0X10^1$)	795 ($1,7X10^1$) 635 ($3,3X10^1$)	Octaédrica

*Solvente utilizado para o registro dos espectros
Sendo: N.O. Não Observado

Para os ligantes imínicos livres, as transições internas do ligante são referentes aos grupos cromóforos C=C do anel aromático e do grupo imínico C=N, e são descritos na literatura [53, 54] na região entre 340 e 220 nm, com coeficiente de absortividade molar (ε) característico, da ordem de10^3-10^4 M^{-1} cm^{-1}, indicando que as transições são totalmente permitidas pelas regras de seleção. Nos complexos metálicos, estas bandas podem sofrer deslocamentos devido à presença do íon metálico e às interações decorrentes.

No complexo $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$, onde o ligante se coordena por grupos carboxilato e cetônico, observa-se uma banda-ombro fraca em 249 nm, atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$. Para o complexo $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ esta banda não foi observada, possivelmente desloca-se para região de maior energia em comprimento de onda menor que 190 nm.

Como já citado anteriormente, as transições do tipo LMCT envolvem uma transição ($\pi \rightarrow d\pi$) na qual os elétrons de um orbital π ocupado, predominantemente localizado no ligante, são excitados para um orbital vazio, de caráter $d\pi$, localizado no metal. Este tipo de transição ocorre na região de 320 a 450 nm, com ε característico em torno de 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$, e se caracteriza por intensa absorção, sendo permitida pelas regras de seleção [28].

Para o complexo $[VO(acac)_2]$, observou-se uma banda em 394 nm atribuída à transferência de carga do ligante para o metal, de acordo com os dados da literatura [55], onde as características espectroscópicas deste complexo foram estudadas exaustivamente em vários solventes. Nos complexos $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$, $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ essas bandas foram observadas entre 334 e 388 nm, com ε de da ordem de 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$. Para o complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$

essa banda possivelmente apresenta-se encoberta pelas bandas de alta intensidade do tipo IL e não foi possível identificá-las.

Os íons vanadila (VO^{2+}) absorvem no UV/Vis, na região de 600 a 800 nm e 500 a 600 nm com baixas intensidades, ambas com ε da ordem de 100 $M^{-1}cm^{-1}$, correspondente às transições: $^2B_2(d_{xy}) \rightarrow {}^2B_1(d_{x2-y2})$, e $^2B_2(d_{xy}) \rightarrow {}^2E(d_{xz},d_{yz})$. Uma terceira transição d-d, $2B_2(dxy) \rightarrow 2A_1(d_{z2})$, vide **Figura 22,** é encoberta por intensas bandas de transferência de carga, aparecendo ao redor de 400 nm [32, 56]. Estas bandas podem sofrer variações de acordo com o tipo de ligante coordenado ao íon metálico e o solvente utilizado para o registro do espectro [55].

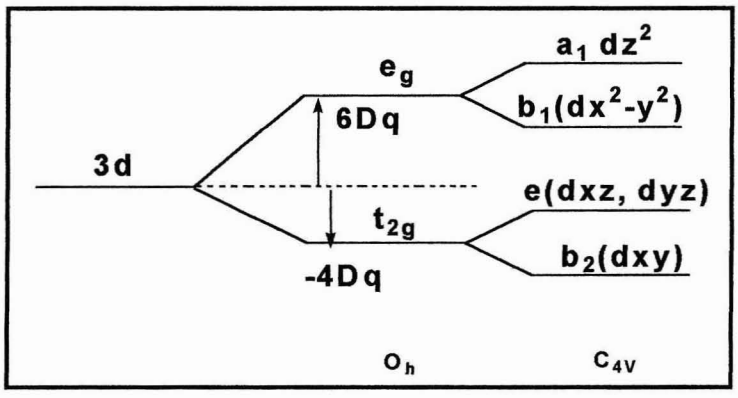


Figura 22. Níveis de energia do campo cristalino de O_h e C_{4V} [56].

Para todos os complexos de vanádio(IV) sintetizados, observaram-se bandas de fraca intensidade na região de 576 nm e 824 nm com coeficientes de absortividade molar (ε) variando entre 10^1 e 10^2 $M^{-1}cm^{-1}$, que são atribuídas a transições do tipo d-d. No complexo $[V^{IV}O(salen)]$ esta banda foi observada em 579 nm, atribuída à transição do tipo d-d, de acordo com a literatura [57].

No complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ não se observaram bandas de transição do tipo d-d tão bem definidas quanto nos outros complexos. Observaram-se apenas dois ombros em 517 nm e em 640 nm, deslocados para região de maior energia devido ao efeito do solvente, de acordo com a literatura [55].

Os espectros dos complexos $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ foram bastante similares, mas a presença de íons amônio acarretou diferenças marcantes nos espectros EPR, como será visto mais tarde.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

4.3. Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Em geral, utiliza-se a faixa 4000-400 cm^{-1} para análises. Como todas as outras formas de espectroscopia, esta também depende da interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, causando aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes entre os átomos e grupos de átomos. A freqüência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [58]. Esta técnica é simples, rápida e evidencia a presença de vários grupos funcionais nos compostos, através de bandas de absorção características.

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, pelo método de reflectância, a partir da mistura mecânica e moagem de 1-2 mg do composto com 200 mg de KBr anidro, previamente seco em estufa, à temperatura de 120°C.

As freqüências das vibrações, características das ligações presentes nos compostos estudados, foram identificadas por comparação com espectros de compostos semelhantes, já descritos na literatura, conforme listado na **Tabela 3**. Os espectros vibracionais correspondentes estão apresentados nas **Figuras 23 a 32.**

4.3.1. Espectros IV das Iminas sintetizadas

Nas figuras abaixo são mostrados os espectros na região do infravermelho, tanto das iminas quanto dos complexos de vanádio(IV) obtidos.

4.3.1.1. Espectro IV do salen

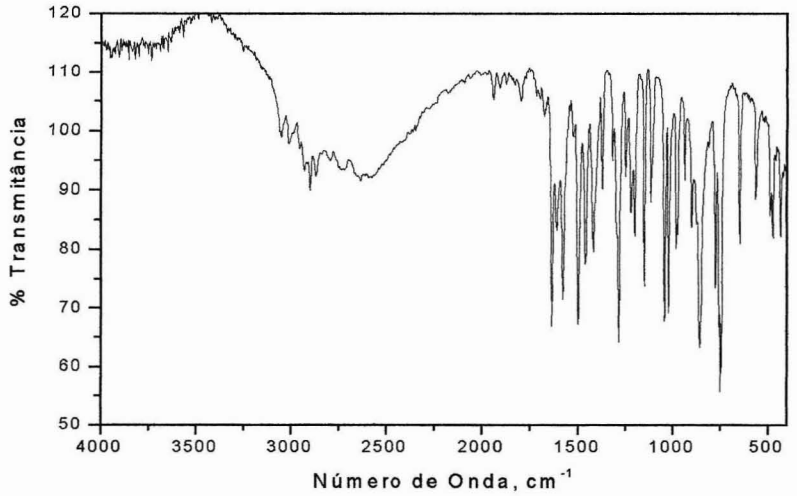


Figura 23. Espectro IV da Imina salen.

4.3.1.2. Espectro IV do dbhbal

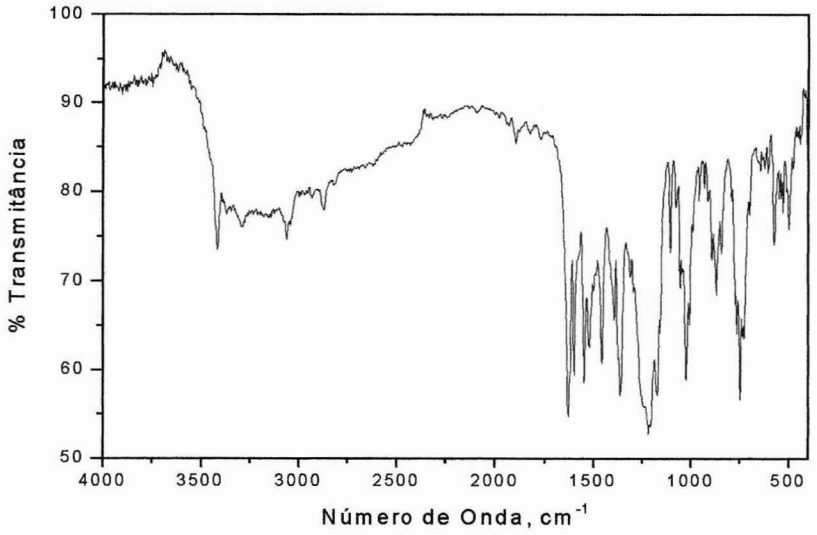


Figura 24. Espectro IV da Imina dbhbal.

4.3.1.3. Espectro IV do dbhab

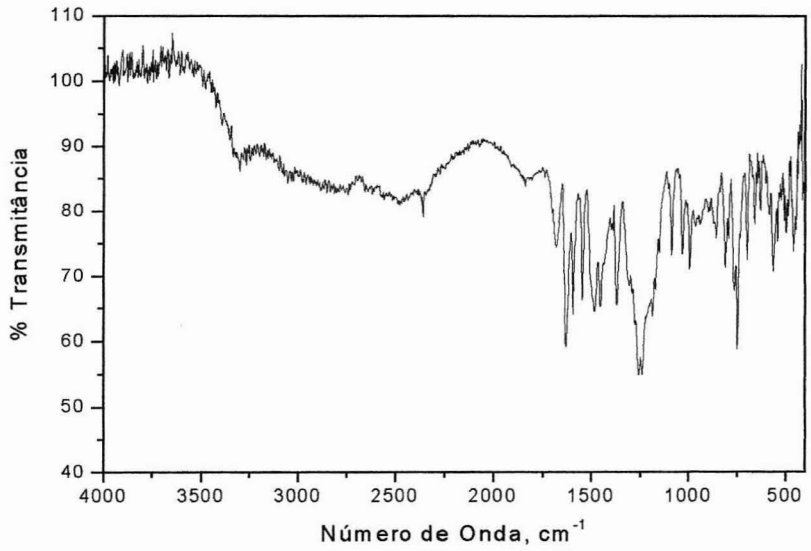


Figura 25. Espectro IV da Imina dbhab.

4.3.2. Espectros IV dos Complexos de Vanádio

4.3.2.1. Espectro IV do $[VO^{IV}(acac)_2]$

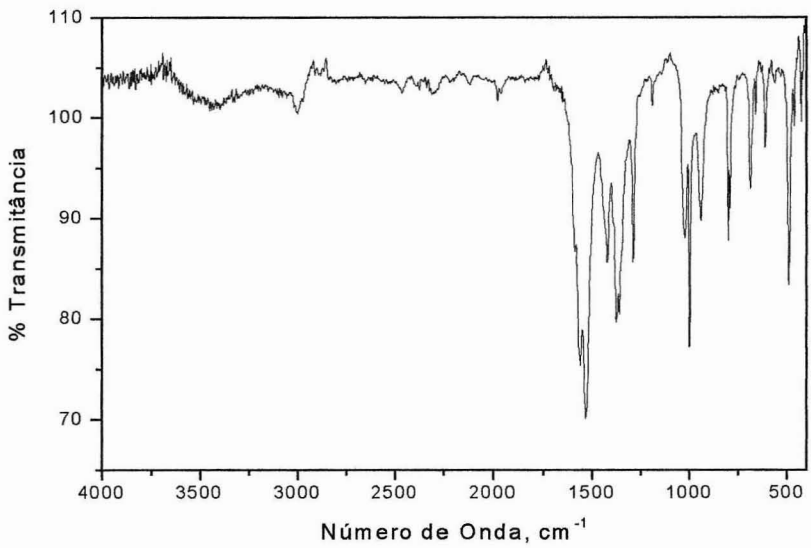


Figura 26. Espectro IV do composto $[VO^{IV}(acac)_2]$.

4.3.2.2. Espectro IV do [$V^{IV}O$(salen)]

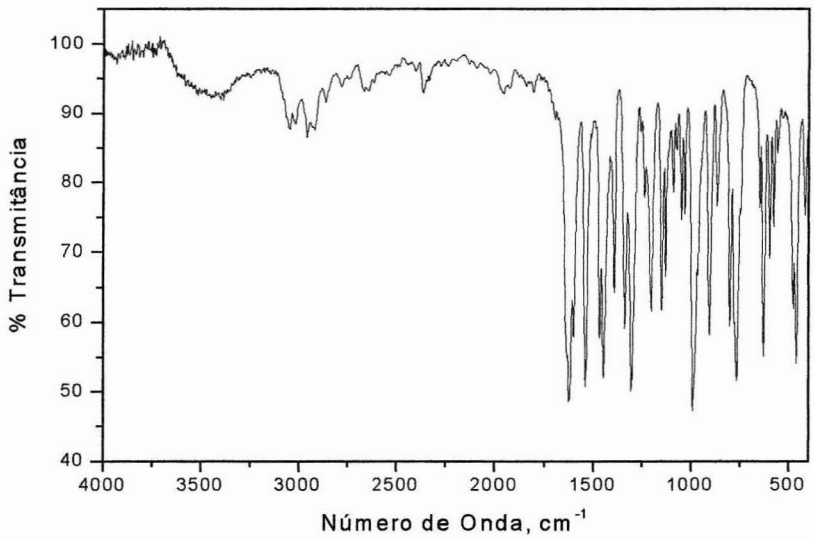


Figura 27. Espectro IV do composto [$V^{IV}O$(salen)].

4.3.2.3. Espectro IV do Complexo [$V^{IV}O(dbhbal)_2$]

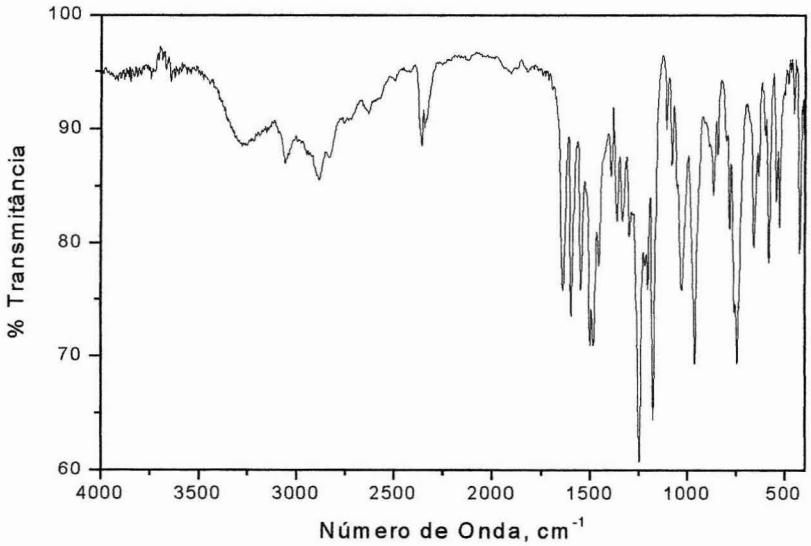


Figura 28. Espectro IV do composto [$V^{IV}O(dbhbal)_2$].

4.3.2.4. Espectro IV do $[V^{IV}O(dbhab)]_2$

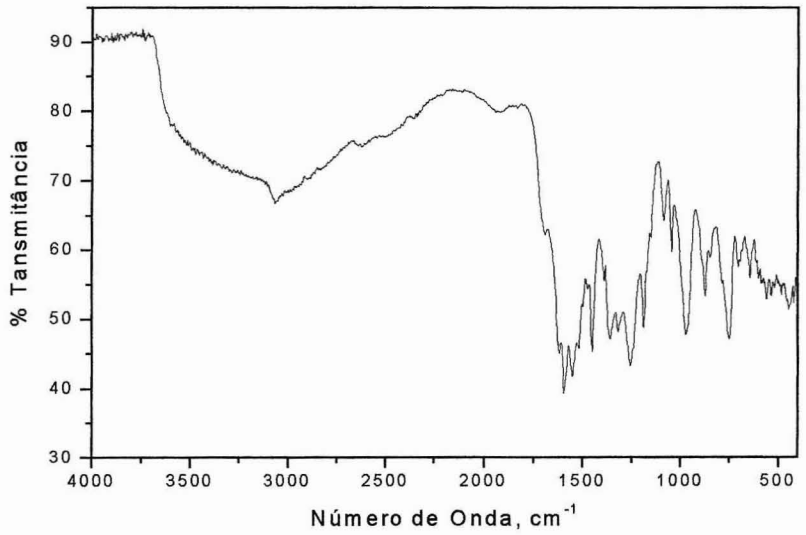


Figura 29. Espectro IV do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$.

4.3.2.5. Espectro IV do Complexo $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$

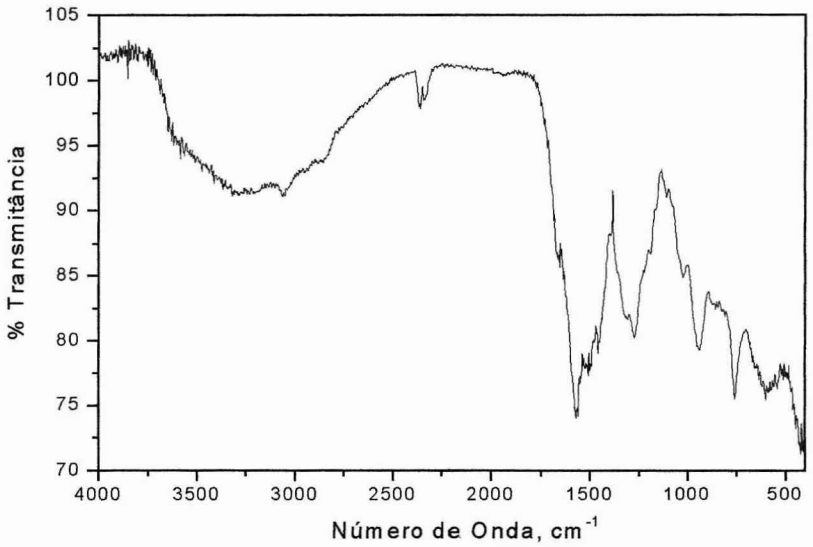


Figura 30. Espectro IV do composto $NH_4[V^{V}O(dbhab)]$.

4.3.2.6. Espectro IV do Complexo $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$

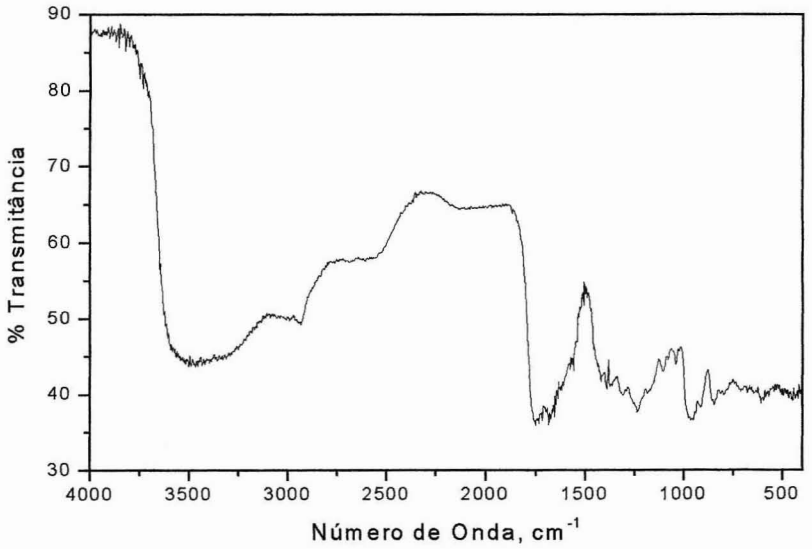


Figura 31. Espectro IV do composto $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$.

4.3.2.7. Espectro IV do Complexo $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$

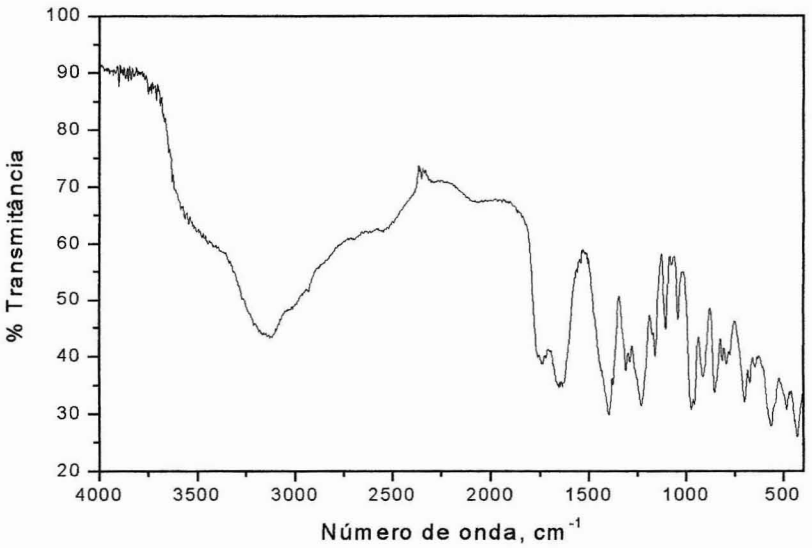


Figura 32. Espectro IV do composto $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$.

Tabela 3. Vibrações características das Iminas e dos Complexos de Vanádio(IV) preparados.

Compostos	$\nu(H_2O)$	ν(N-H)	ν(C=N)	ν(C-O)	ν(C=C)	$\nu(COO^-)$ simétrica	$\nu(COO^-)$ assimétrica	ν(V=O)
salen	---------	---------	1633	1578	1496	---------	---------	---------
dbhbal	---------	---------	1621	1576	1459	---------	---------	---------
dbhab	---------	---------	1629	1556	1475	---------	---------	---------
$[V^{IV}O(acac)_2]$	---------	---------	---------	1521	1413	---------	---------	995
$[V^{IV}O(salen)]$	---------	---------	1629	1537	1447	---------	---------	987
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$	---------	---------	1597	1548	1490	---------	---------	961
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$	3750-3100	---------	1583	1463	1552	1541	1448	974
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$	-------	3300-3030	1567	1459	1506	1567	---------	950
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$	3750-3100	---------	---------	---------	---------	1656	1420	973
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$	-------	3300-3030	---------	---------	---------	1629	1400	974

A análise dos espectros no IV e a atribuição das respectivas bandas contribuíram para a determinação da presença ou ausência de grupos funcionais existentes nos compostos.

Nos proligantes, ou compostos imínicos livres, observa-se absorções características de ligações de hidrogênio intramolecular, OH——N═C, na região de 2554 a 2603 cm^{-1} [59].

Para todas as iminas observaram-se bandas de intensidade média na faixa de 1500-1624 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento ν(C=N). Essa banda, para os correspondentes complexos de vanádio, apresentaram um pequeno deslocamento para freqüências menores, ~1580 cm^{-1}. Esse deslocamento pode ser atribuído à diminuição na ordem de ligação do grupo carbono-nitrogênio. A diminuição pode também ser atribuída ao fato de o nitrogênio imínico ser muito provavelmente um dos pontos de coordenação ao metal.

Em todos os espectros, tanto das iminas quanto dos complexos de vanádio(IV), as bandas referentes aos estiramentos C-H, de grupos CH, CH_2, e CH_3 alifáticos e CH aromáticos, foram observadas na região de 2850 a 3070 cm^{-1}. Entre 740 a 1200 cm^{-1} foram encontradas várias bandas que podem ser atribuídas às deformações angulares (σ) de ligação C-H, em cadeias alifáticas, e deformações angulares fora do plano, de C-H aromáticas.

Na região em torno de 1520 cm^{-1} observaram-se bandas características, atribuídas ao estiramento C-O, presente tanto nas iminas quanto nos complexos.

As vibrações referentes ao cromóforo C=C do anel aromático são observadas nas regiões de 1585-1600 cm^{-1} e 1400-1500 cm^{-1}. Para os compostos obtidos essas vibrações foram observada na região de 1459 a 1475 cm^{-1}, que podem aparecer nos complexos

deslocadas para freqüências maiores ou menores, com relação ao ligante livre, devido à coordenação do íon metálico.

Em todos os complexos de vanádio observou-se uma absorção de intensidade média na região de 918-996 cm^{-1}, característica dos complexos de vanádio [8, 24], correspondente ao estiramento $\nu(V=O)$. O valor deste estiramento varia em algumas unidades de número de onda, devido ao ambiente químico providenciado pelo grupo funcional coordenado ao íon metálico [53, 60, 61].

Nos complexos $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ observa-se uma banda do íon carboxilato COO^- na região de 1550 a 1650 cm^{-1} atribuída a estiramento axial assimétrico. Uma outra banda mais fraca é observada em torno de 1400cm^{-1}, que provém do estiramento axial simétrico [62].

Para os complexos $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$ e $[VO(dbhab)]_2$ observa-se uma banda larga de estiramento na região de 3100-3600 cm^{-1} atribuída aos estiramentos da H_2O presente no complexo para o primeiro caso e, no segundo caso, possivelmente absorvida da umidade do ar.

Nos complexos $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ e $NH_4[V^{IV}O_2(dbab)]$, o íon amônio produz uma banda larga e intensa de deformação axial da ligação N-H na região entre 3030 e 3300 cm^{-1}, uma outra banda intensa, também é observada na região de 1429 cm^{-1} correspondente a deformação angular do íon NH_4^+[58].

Entre 738 e 943 cm^{-1} são encontradas várias bandas que podem ser atribuídas às deformações angulares de C-H das ligações alifáticas e deformações angulares fora do plano de grupos funcionais nos hidrocarbonetos.

As fracas absorções observadas na região de 2200 a 2300 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do CO_2 absorvido no momento de preparação das amostras para análise.

Os espectros IV de todos os compostos isolados corroboraram os resultados obtidos por outras técnicas, reforçando as estruturas a eles atribuídas.

4.4. Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada como função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer, com detalhes, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias e estabelecer a faixa de temperatura em que essas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que os compostos começam a se decompor.

Na TG há um acompanhamento das variações de massas sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear. Os experimentos com esta finalidade são executados em uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob variadas condições experimentais, faixa ampla de temperaturas e diferentes velocidades de aquecimento.

As curvas geradas possibilitarão obter informações quanto à composição, estabilidade térmica da amostra, compostos intermediários e produtos finais.

A termogravimetria derivada DTG é o registro da curva TG, na qual se deriva a massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura ou do tempo. Desta maneira são obtidas curvas que correspondem à primeira derivada da curva TG e nas quais os degraus observados são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Como em qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados.

Dentre estes, pode-se citar o tamanho da amostra, a razão de aquecimento e a natureza do gás que atua sobre a amostra [63].

A análise termogravimétrica foi utilizada neste trabalho, visando obter informações a respeito da estequiometria de alguns dos complexos sintetizados.

As curvas termogravimétricas são apresentadas nas **Figuras 33** a **37** e os dados correspondentes são listados na **Tabela 4**.

4.4.1. Análises Termogravimétricas das Iminas

4.4.1.1. Análise Termogravimétrica da imina dbhbal

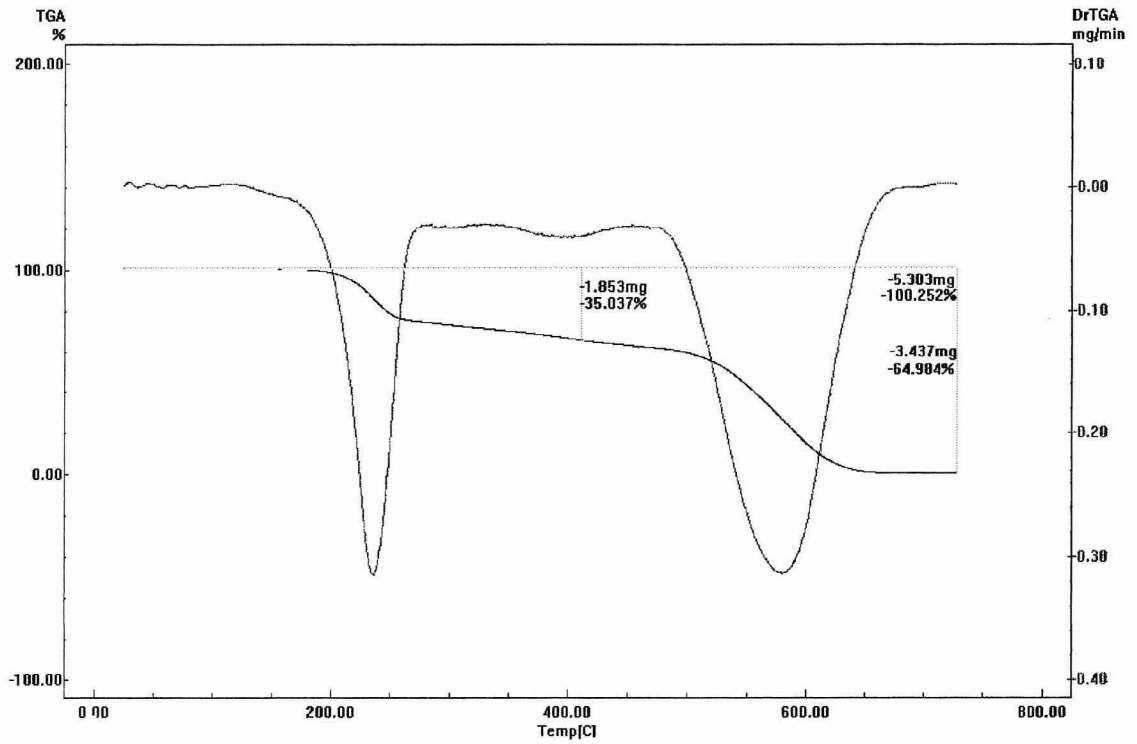


Figura 33. Curva TG e DTG da imina dbhbal, com razão de aquecimento de 10 °C.min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

4.4.1.2. Análise Termogravimétrica da imina dbhab

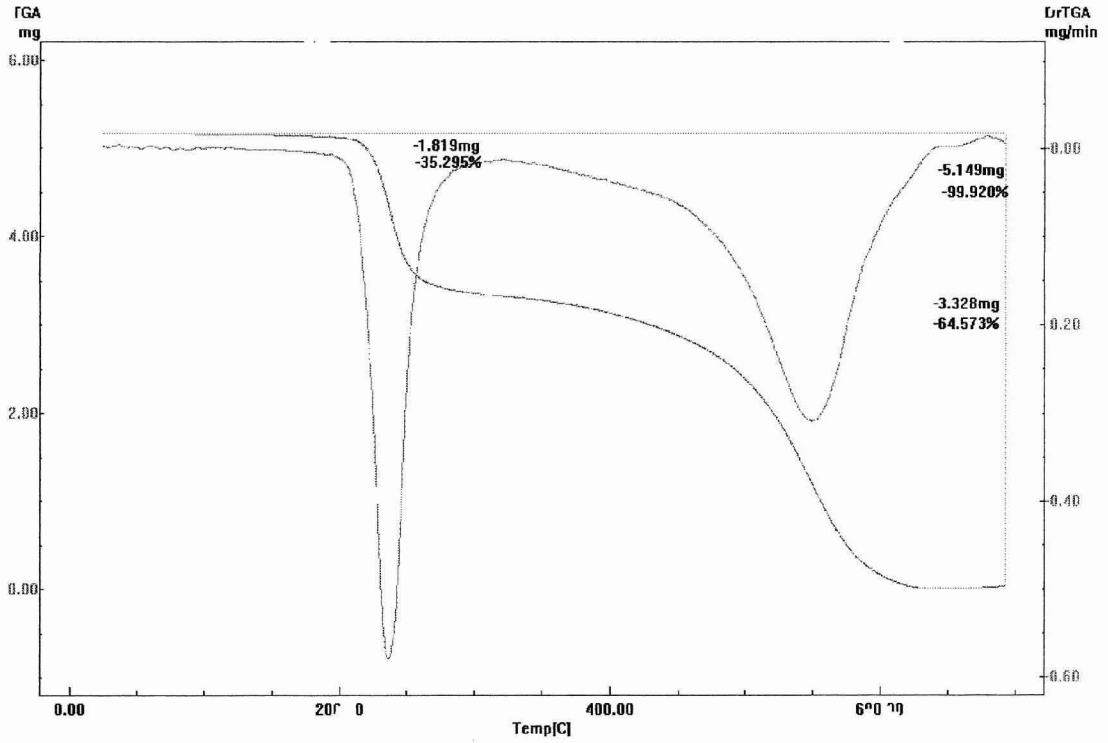


Figura 34. Curva TG e DTG da imina dbhab, com razão de aquecimento de 10 °C.min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

4.4.2. Análises Termogravimétricas dos Complexos de Vanádio(IV)

4.4.2.1. Análise Termogravimétrica do complexo $[V^{IV}O(acac)_2]$

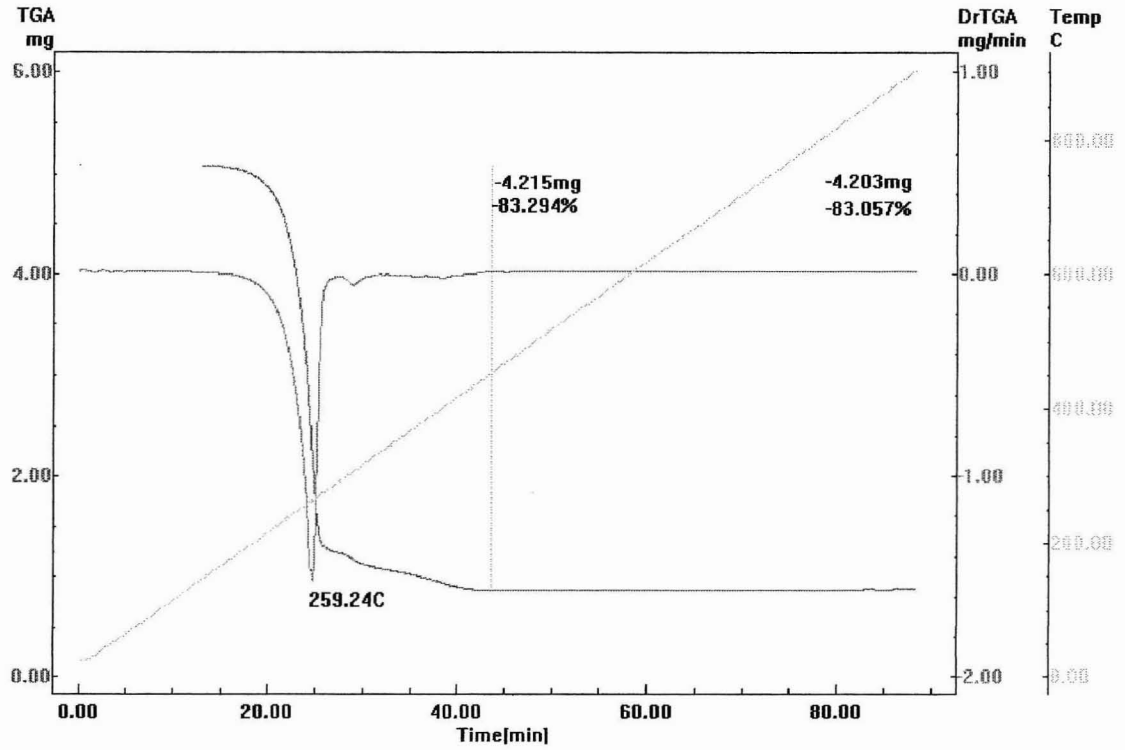


Figura 35. Curva TG e DTG do composto $[V^{IV}O(acac)_2]$, com razão de aquecimento de 10 °C.min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

4.4.2.2. Analise Termogravimétrica do complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$

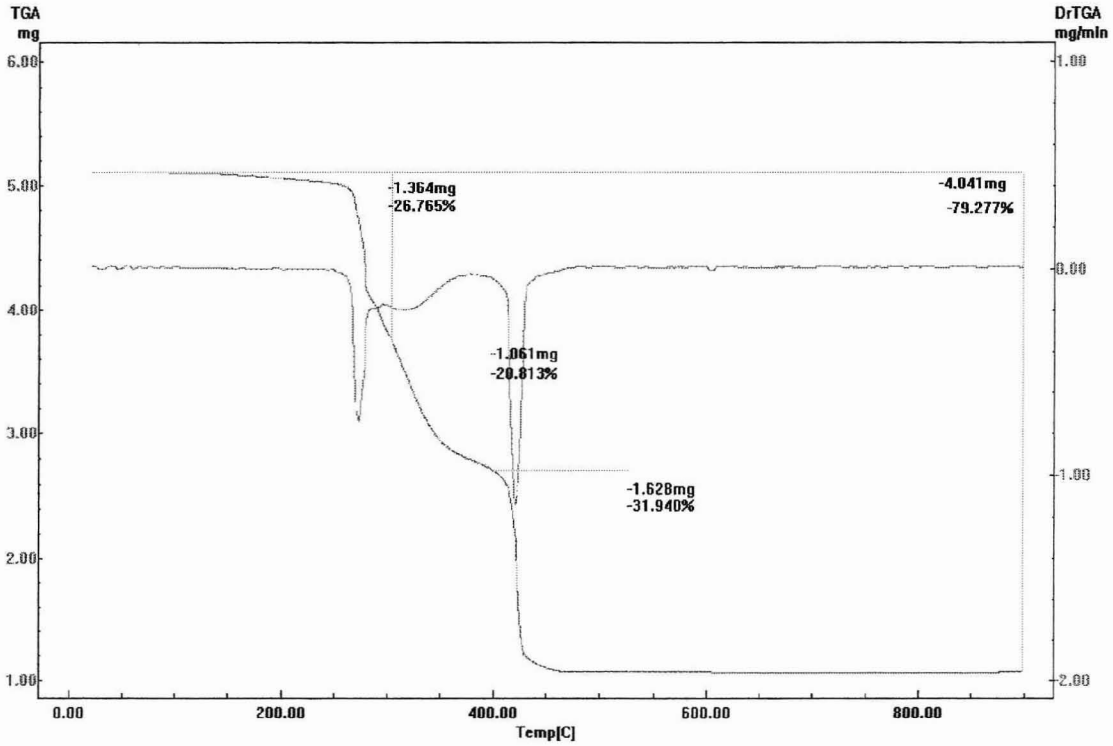


Figura 36. Curva TG e DTG do composto $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$, com razão de aquecimento de 10°C.min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

4.4.2.3. Análise Termogravimétrica do complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$

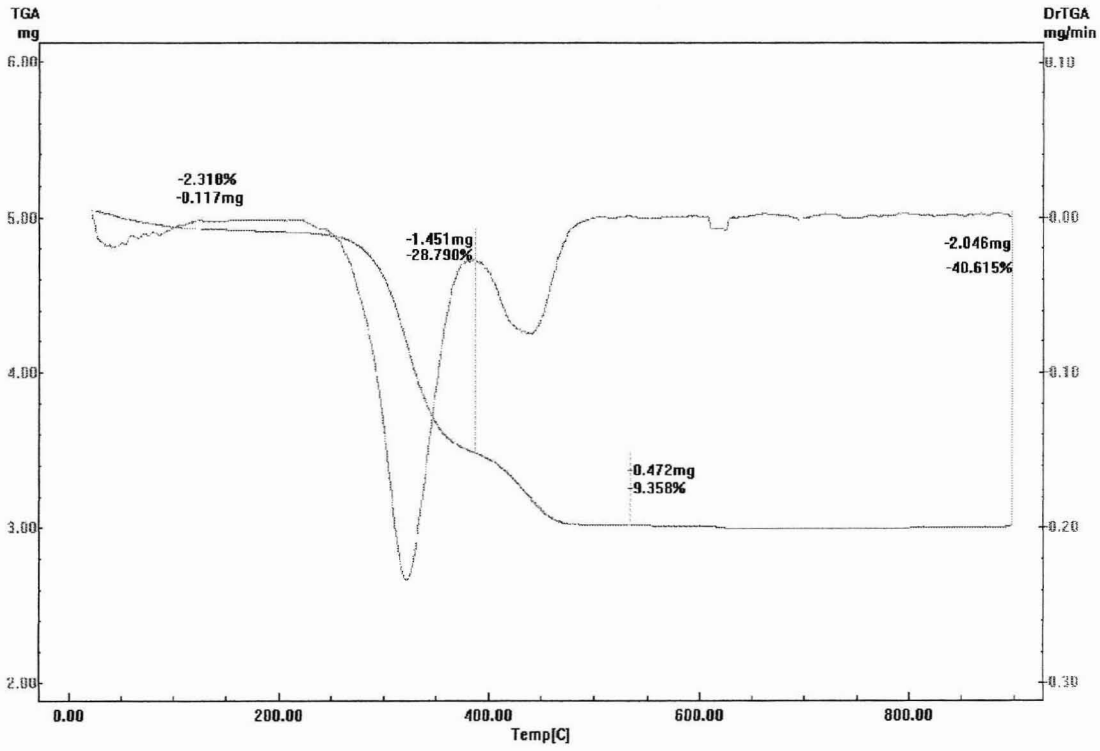


Figura 37. Curva TG e DTG do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, com razão de aquecimento de 10 °C.min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

Tabela 4. Dados das Análises Termogravimétricas das iminas e de alguns dos Complexos de Vanádio(IV).

Compostos	Faixa de temperatura em °C (± 0, 1)	% Perda de massa calculada	%Perda de massa experimental	Provável grupo eliminado	Resíduo provável
dbhab	236 a 550	100	38,82 51,49	$C_{14}H_{11}NO_4$ (CO_2 + H_2O + NO_2)	----------
dbhbal	238 a 580	100	29,89 70.32	$C_{14}H_{13}NO_3$ (CO_2 + H_2O + NO_2)	----------
[VO(acac)$_2$]	259	82,31	83,29	$2(C_5H_7O_2)$ + H_2O	½ VO_2
[VO(dbhbal)$_2$]	271 a 315 421 a 900	44,11 56,07	48,80 54,20	$C_{14}H_{13}NO_3$	Mistura de óxidos VO_2 +1/2VO
[VO(dbhab)]$_2$	42 321 a 340	2,71 39,85	2,37 37,96	H_2O $C_{14}H_{11}NO_4$	Mistura de óxidos $3VO_2$+2VO

Analisando os dados termogravimétricos das iminas, observa-se que elas sofrem um processo de decomposição em duas etapas e se decompõem completamente formando como possíveis produtos NO_2, CO_2 e H_2O. A primeira perda de massa acontece a uma temperatura em torno de 237 e a segunda de 565°C.

De acordo com os dados das análises, pode-se observar que os complexos analisados são estáveis até a temperatura de 321°C, para o $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, 271°C para o $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ e 259°C para o $[V^{IV}O(acac)_2]$.

O complexo $[VO(acac)_2]$ apresenta uma única perda de massa de 220,85 $g.mol^{-1}$ correspondente à porcentagem de 83,29 %, atribuída à perda dos dois ligantes acetilacetona e uma molécula de H_2O, possivelmente absorvida da umidade do ar. De acordo com os dados calculados, isto corresponderia a uma perda de 218,25 $g.mol^{-1}$ ou uma porcentagem do complexo de 82,31 %, que estão bem próximos dos valores experimentais verificados. O resíduo apresentou uma massa de 44,31 $g.mol^{-1}$ correspondente à porcentagem de 19,71 % que é atribuída ao resíduo $1/2VO_2$, de coloração azul violáceo. Estes valores estão razoavelmente de acordo com os dados experimentais de 41,47 $g.mol^{-1}$, correspondente a 15,64 %.

No complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$, o ligante imínico é perdido em duas etapas, porém com temperaturas um pouco inferiores a do complexo $[VO(dbhab)]_2$ como mostrado à seguir, haja vista que são ligantes semelhantes, porém possuem massa molar e grupos funcionais distintos. As primeiras perdas de massa ocorrem nas temperaturas de 271°C e 315°C, correspondente à massa de 133,64 e 118,94 $g.mol^{-1}$ respectivamente. Somando essas perdas de massa obtém-se uma massa

total de 252,58 $g.mol^{-1}$ equivalente a 45,80%. A soma dessas duas perdas de massa é atribuída à perda de um ligante imínico, de acordo com os cálculos teóricos, quando se obtém uma massa teórica de 243,26 $g.mol^{-1}$ que corresponde a 44,80% do complexo, bem próximo do valor obtido experimentalmente [64]. Ainda foi observada uma terceira perda de massa de 184,71 $g.mol^{-1}$ na temperatura de 421°C, que corresponde a 33,49% do complexo, ficando um resíduo de 114,16 $g.mol^{-1}$ equivalente a uma porcentagem de 20,70%.

O resíduo é atribuído possivelmente a uma mistura de óxidos de vanádio com a composição de VO_2 e ½ de VO, de acordo com a massa teórica que é de 116, 41 $g.mol^{-1}$ (soma da massa de VO_2 e ½ de VO), correspondente à porcentagem de 21,10%. Comparado estes valores com os valores experimentais que são de 114,15 $g.mol^{-1}$ e porcentagem de 20,70 %, pode-se observar que estes valores estão bem próximos, ver cálculos abaixo:

Massa molar do complexo $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ = 551,45 $g.mol^{-1}$
Cálculo teórico Massa molar do resíduo da análise = 114,15 $g.mol^{-1}$, que é equivalente a 20,70% do complexo

Cálculo teórico da massa do resíduo obtido

551,45 $g.mol^{-1}$ -------- 100%

X -------- 20,70 %

X = 114,15 $g.mol^{-1}$

Cálculo teórico da porcentagem de VO_2 +1/2VO, mistura de óxidos de vanádio, como possível resíduo.

Massa molar do VO_2 = 82,94 $g.mol^{-1}$
Massa molar do 1/2VO = 33,47 $g.mol^{-1}$
Massa molar do VO_2+1/2VO = 116,41 $g.mol^{-1}$

551,45 $g.mol^{-1}$ -------- 100%

116,41 $g.mol^{-1}$ -------- X

X = 21,10 %

Para o complexo $[VO(dbhab)]_2$ observa-se uma perda de massa à temperatura de 42°C que corresponde a uma massa de 15,11 $g.mol^{-1}$ e 2,37 %, atribuída possivelmente à saída de H_2O proveniente da umidade da amostra, que está de acordo com o valor teórico de 18,01 $g.mol^{-1}$ correspondente a 2,71 %. O ligante imínico tem também sua perda de massa em duas etapas [64], na temperatura de 321 e 440°C, correspondente às massas de 182,25 e 60.24 $g.mol^{-1}$ e às porcentagens de 28,64 e 9,31 %. Somando estas duas perdas massas obtém-se um valor de 242,49 $g.mol^{-1}$ correspondente a 37,5 1%. Os valores calculados, supondo a perda de um ligante imínico, estão bem próximos dos experimentais que são de 239,23 $g.mol^{-1}$ e porcentagem do complexo de 37,01 %. Uma terceira perda de massa é observada à temperatura de 440°C com uma massa de 60,24 $g.mol^{-1}$ que corresponde a uma porcentagem de 9,31 %, e um resíduo de 385,61 $g.mol^{-1}$.

Como no composto acima, possivelmente o resíduo formado também é atribuído a uma mistura de óxidos de vanádio, com uma composição de $3VO_2$ e 2VO, com massa teórica de 382,70 $g.mol^{-1}$ e uma porcentagem de 59,20 % (ver cálculo abaixo), que estão razoavelmente de acordo com os valores experimentais obtidos, que são de 385,61 $g.mol^{-1}$ ou 59,66% (ver cálculos abaixo):

Massa molar do complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ = 646,35 $g.mol^{-1}$

Cálculo teórico Massa molar do resíduo da análise = 385,61 $g.mol^{-1}$ que é equivalente a 59,66 %.

Cálculo teórico da massa do resíduo obtido

646,35 $g.mol^{-1}$ -------- 100%

X -------- 59,66 %

X = 385,61 $g.mol^{-1}$

Cálculo teórico da porcentagem de $3VO_2$ +2VO

Massa molar do $3VO_2$ = 248,82 $g.mol^{-1}$

Massa molar do 2VO = 133,88 $g.mol^{-1}$

Massa molar do $3VO_2$+2VO = 382,70 $g.mol^{-1}$

646,35 $g.mol^{-1}$ -------- 100%

382,70 $g.mol^{-1}$ -------- X

X = 59,20 %

Os resíduos não foram caracterizados, porém os aspectos físicos como cor e forma eram iguais, coerentes com os possíveis compostos atribuídos. Apresentavam cor azul violáceo e forma de agulhas, similarmente aos óxidos VO_2 e VO.

As curvas das Análises Termogravimétrica dos compostos $[VO(dbhbal)_2]$ e $[VO(dbhab)]_2$ foram proveitosas para confirmar a estrutura proposta para os complexos. No primeiro, confirmou-se a razão estequiométrica metal: ligante de 1:2 e, no segundo, confirmou-se à estrutura dimérica proposta em conjunto com as outras técnicas.

4.5. Condutividade Molar

As medidas de condutividade molar são geralmente utilizadas na determinação da quantidade e/ou proporção de espécies iônicas, presentes em solução. São medidas importantes para comprovar ou complementar dados obtidos por outras técnicas, na tentativa de melhor caracterizar o composto obtido numa síntese.

Medida de Condutividade: Para medir a condutividade de uma solução, ela é colocada numa célula que dispõe de um par de eletrodos de platina firmemente fixadas numa dada posição. Em geral, é muito difícil medir com precisão a área dos eletrodos e o afastamento entre eles, de modo que quando se desejam valores exatos da condutividade, é necessário determinar a constante da célula mediante a calibração com uma solução cuja condutividade seja conhecida com exatidão; por exemplo, soluções de cloreto de potássio.

As medições se fazem pela ligação da célula a um medidor de condutividade que fornece à célula uma corrente alternada, com a freqüência da ordem de 100 Hz. Com a corrente alternada, fica reduzida a possibilidade de eletrólise, o que provocaria a polarização dos eletrodos. A corrente alternada, porém, introduz a complicação de a célula ter uma capacitância além da resistência. Os condutivímetros modernos têm um circuito eletrônico apropriado que elimina os efeitos da capacitância e podem medir um intervalo amplo de condutividade (p. ex., de 0,001 $\Omega\mu$ cm^{-1} a 1300 $m\Omega^{-1}$ cm^{-1}), com dispositivo de escolha automática do intervalo de medida. Mediante a operação de um dispositivo de calibração, o instrumento é ajustado, de modo que o valor da constante da célula usada aparece no painel digital que registra o valor da condutividade. Ao medidor também fica acoplado um sensor de temperatura; este sensor corrige, automaticamente, as medições de condutividade, efetuadas num certo intervalo de temperatura, ao valor de 25°C, que é a temperatura de calibração do aparelho. A célula

de condutividade limpa é lavada com a própria solução e depois cheia com a solução; o resultado da medida é imediatamente registrado no painel [65].

Utilizou-se a solução de cloreto de potássio $10{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} como solução padrão de referência; esta apresentou uma condutância específica de 1412,0 µS/cm, a 25°C. Logo, a constante da célula determinada era igual a 1,32 cm^{-1}.

As medidas foram realizadas a 25°C, com soluções de concentração da ordem de 10^{-3} em etanol ou DMSO. Os resultados obtidos para todos complexos de vanádio(IV) sintetizados estão listados na **Tabela 5** abaixo:

Tabela 5. Valores de Condutividade Molar obtidos para os Complexos de Vanádio(IV), a 25°C.

Compostos	Λ(S. cm^2. mol^{-1}) (Obtido)	Λ(S. cm^2. mol^{-1}) (referência [66])
$[V^{IV}O(acac)_2]$ ***Solvente: Etanol**	0,80	---------
$[V^{IV}O(salen)]$ ***Solvente: Etanol**	0,94	----------
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ ***Solvente: DMSO**	5,51	----------
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$ ***Solvente: DMSO**	6,41	----------
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ ***Solvente: Etanol**	86,1	60-115 (1:1)
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$ ***Solvente: Etanol/Água**	104,2	115-250 (2:1)
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ ***Solvente: Etanol/Água**	208,1	180-300 (3:1)

* Solvente utilizado para solubilizar os Complexos de Vanádio(IV) sintetizados.

A partir da análise dos dados da **Tabela 5**, observa-se que os complexos $[V^{IV}O(acac)_2]$, $[V^{IV}O(salen)]$, $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$, são não-eletrólitos, como esperado. Os resultados estão de acordo com a estrutura proposta a partir dos dados

de análise elementar, dados espectroscópicos e com dados da literatura [67] para compostos semelhantes.

Os complexos $(NH_4)_3[V^{IV}O(cetoglut)_2]$, $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ e $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ apresentam medida de condutividade molar de 208,1, 104,2 e 86,1 $S.cm^2.mol^{-1}$, respectivamente. A partir destes valores e dados da literatura [23, 68], pode-se inferir que esses complexos são provavelmente eletrólitos do tipo 3:1, 2:1 e 1:1.

4.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A ressonância eletrônica do spin (ESR), ou ressonância paramagnética eletrônica (EPR), permite a investigação de moléculas ou íons com elétrons não-emparelhados, feita pela observação dos campos magnéticos que propiciam a ressonância, na presença de radiação eletromagnética monocromática. Os campos magnéticos usados são da ordem de $3x10^3$ G (0,3 T) e correspondem a ressonâncias com campos eletromagnéticos de freqüência de 10 GHz (10^{10} Hz) e comprimento de onda de 3 cm. Como esta radiação de 3 cm está na banda X da região de microondas, a espectroscopia EPR é uma técnica de microondas. O espectro de EPR é obtido pelo registro da absorção das microondas em função do campo aplicado. A amostra deve ter elétrons com spins não–emparelhados para ser ativa no EPR. A espectroscopia de EPR é adequada para investigar os radicais livres formados durante reações químicas ou por efeito de radiação, para estudar muitos complexos dos metais de transição d e de moléculas nos estados de tripleto. A técnica é insensível a moléculas normais, com spins emparelhados [69].

No caso dos metais de transição, a interpretação dos valores do parâmetro constante giromagnética (g), das constantes de interação hiperfina (A), das constantes hiperfinas isotrópicas e da anisotropia espectral, permitem obter informações valiosas

Tabela 6. Principais núcleos ativos no EPR com seus respectivos desdobramentos.

Núcleos	Spin	Nº de linhas	Desdobramentos (Gauss)
^{1}H	1/2	2	0-6
^{14}N	1	3	0-20
^{19}F	½	2	0-30
^{63}Cu	3/2	4	20-200
^{65}Cu	3/2	4	20-200
^{95}Mo	5/2	6	40
^{97}Mo	5/2	6	40
^{55}Mo	5/2	6	95
^{51}V	**7/2**	**8**	**20-200**

Em muitos casos, as posições e os desdobramentos das linhas, especificadas pelos valores de g e das constantes hiperfinas (A), dependem da direção do campo magnético com relação aos eixos moleculares, isto é, da simetria molecular.

Visando obter maiores informações sobre a orientação dos ligantes ao redor do vanádio e confirmação do seu estado de oxidação, prepararam-se amostras sólidas, com massa de ~ 0,020 g, e soluções dos complexos em DMSO e em DMSO/H_2O 3:2, com concentrações de ~$3,5x10^{-3}$ mol.L^{-1}, registrando-se os respectivos espectros, à temperatura de 77 K. Os espectros correspondentes no estado sólido e em solução são apresentados nas **Figuras 40** a **53** e os valores correspondentes de g_{iso} na **Tabela 7,** enquanto os dados de g// e A// são mostrados na **Tabela 8.**

A partir dos espectros EPR dos complexos de vanádio(IV), no estado sólido, obtiveram-se informações razoáveis quanto à confirmação do estado de oxidação do metal. Porém, estes espectros ainda não forneceram informações sobre a vizinhança ao redor dos íons vanadila, pois não apresentaram linhas hiperfinas definidas, como será observado nos espectros em solução.

Para todos os espectros dos vários compostos, observou-se um valor isotrópico de g_{iso} correspondente, que é obtido no cruzamento do centro da linha com a linha base, como mostrado nos espectros acima. Estes valores, mostrados na **Tabela 7**, foram consistentes com o valor usual, da ordem de 2,0, característico dos complexos de vanádio(IV) para um estrutura geométrica piramidal de base quadrada, de acordo com a literatura [72].

Para os complexos $[V^{IV}O(acac)_2]$, $[V^{IV}O(salen)]$, $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$, $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$, não se observaram linhas hiperfinas. Entretanto, nos espectros dos complexos $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ e $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ elas foram observadas, embora não tão bem definidas quanto em solução. Estes complexos possuem uma estrutura geométrica com maior simetria em relação ao outros complexos, como pode ser visto também em solução e será discutido abaixo.

Para o complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ as poucas linhas hiperfinas observadas podem ser atribuídas a uma possível interação de dois núcleos de vanádio próximos, confirmando assim uma estrutura dimérica, como foi proposto ao longo deste trabalho para este complexo.

4.6.2. Espectros E\PR dos Complexos de Vanádio(IV) em solução

A seguir são mostrados os espectros EPR resgistrados em solução, para cada um dos compostos de vanádio estudados.

4.6.2.1. Espectros EPR do composto [$V^{IV}O(acac)_2$]

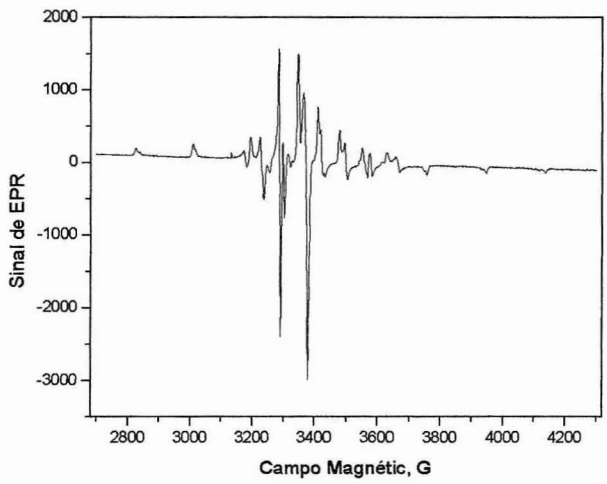


Figura 47. Espectro EPR do composto [$V^{IV}O(acac)_2$] em solução de etanol com concentração de $3,3X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ em etanol à temperatura de 77K.

4.6.2.2. Espectros EPR do composto [$V^{IV}O(salen)$]

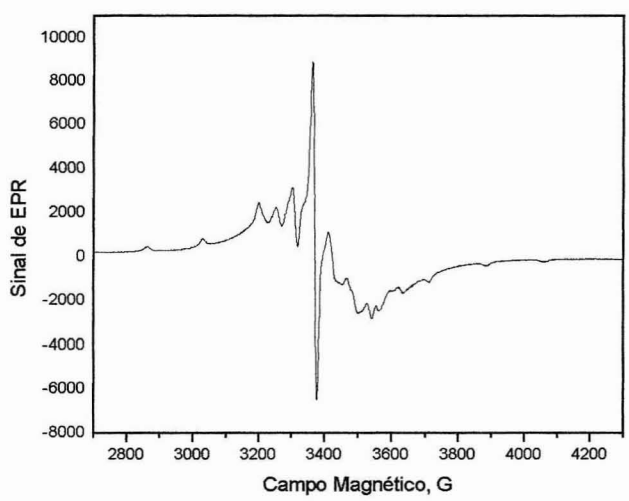


Figura 48. Espectro EPR do composto [$V^{IV}O(salen)$] em solução de etanol com concentração de $3,1X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ em etanol à temperatura de 77K.

4.6.2.3. Espectros EPR do composto $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$

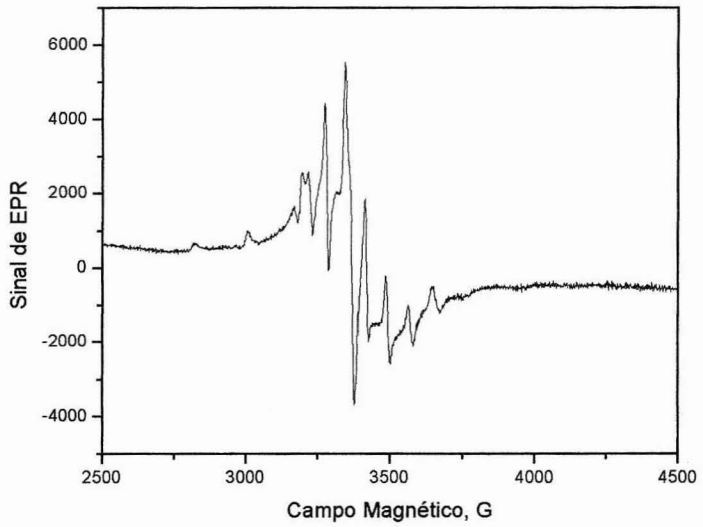


Figura 49. Espectro EPR do composto $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ em solução de DMSO com concentração de $2,7X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ em etanol à temperatura de 77K.

4.6.2.4. Espectros EPR do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$

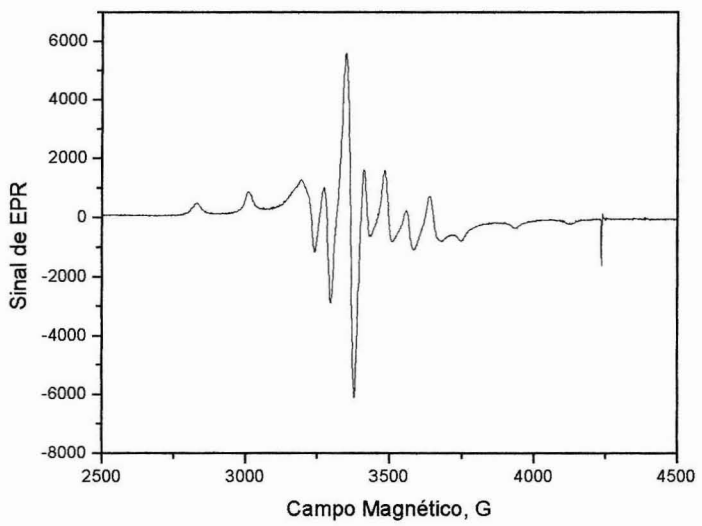


Figura 50. Espectro EPR do composto $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ em solução de DMSO com concentração de $3,9X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ em DMSO à temperatura de 77K.

4.6.2.5. Espectros EPR do composto $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$

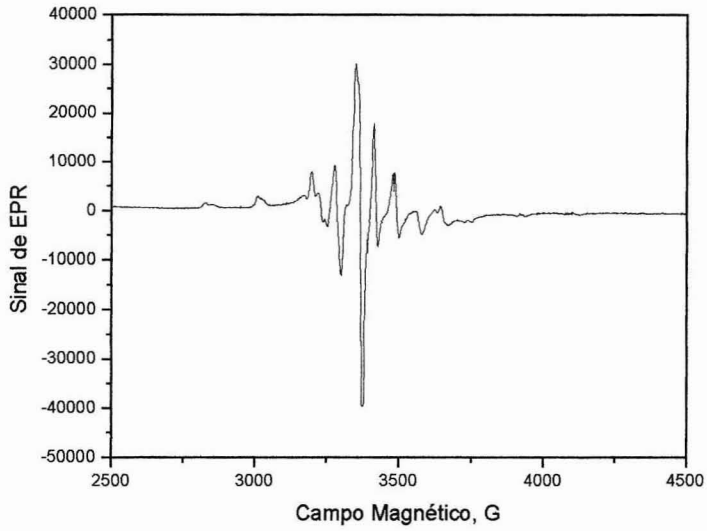


Figura 51. Espectro EPR do composto $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ em solução de DMSO com concentração de $4,1X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ em DMSO à temperatura de 77K.

4.6.2.6. Espectros EPR do composto $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$

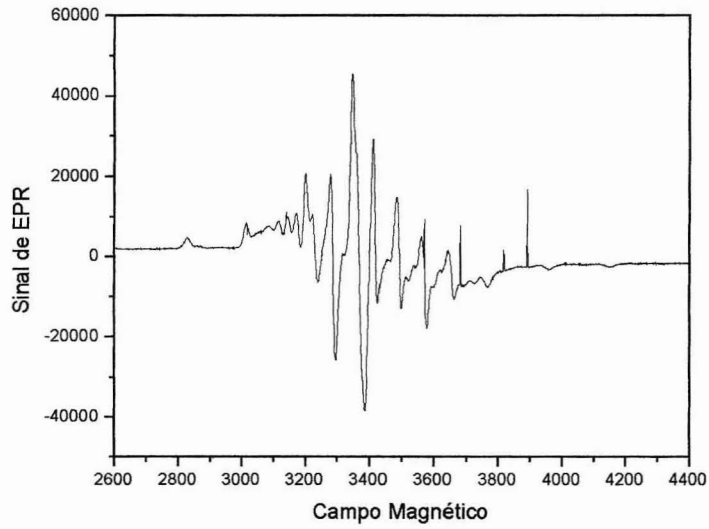


Figura 52. Espectro EPR do composto $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ em solução de DMSO/H_2O com concentração de $3,1X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ em DMSO à temperatura de 77K.

4.6.2.7. Espectros EPR do composto $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$

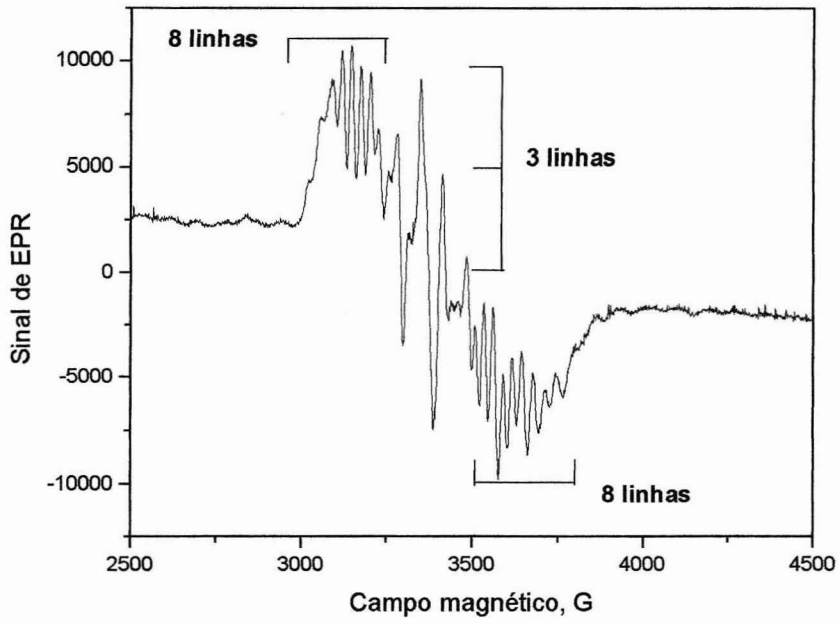


Figura 53. Espectro EPR do composto $[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ em solução de DMSO/H_2O com concentração de $3,1X10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ em DMSO à temperatura de 77K.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Tabela 8. Valores dos parâmetros g e das constantes hiperfinas (A) dos compostos, em solução de etanol, DMSO ou DMSO/H_2O 1,5:1, a temperatura de 77K (Dewar com N_2 líquido). DPPH (difenil picril hidrazil) foi utilizado como padrão de referência.

Composto	$g_{//}$	$A_{//}$
$[V^{IV}O(acac)_2]$	1,94 1,95 [literatura, 73]	186,8
$[V^{IV}O(salen)]$	1,98	171,4
$[V^{IV}O(dbhbal)_2]$	2,03	185,8
$[V^{IV}O(dbhab)]_2$	1,95	181,6
$NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$	1,98	183,7
$Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$	2,04	185,8
$(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$	2,12	-------
cis-$[VO(_3COOHpzc)_2(H_2O)]$ Referência [74]	1,94	168

Os complexos de vanádio no estado de oxidação (IV), com configuração d^1, têm apenas um elétron desemparelhado no orbital d, como mostra o diagrama da **Figura 54**, onde o íon vanadila apresenta geometria bipiramidal triangular. Os íons vanádio(IV) são paramagnéticos e possuem spin nuclear de 7/2. Portanto, os estados são divididos em 2I + 1= 8, se a configuração eletrônica ao redor do vanádio tiver um único eixo de simetria. Ao se obter o espectro em 1ª derivada, observa-se a sobreposição de 2 espectros de 8 linhas cada, com diferentes separações das hiperfinas, devido ao núcleo de vanádio ^{51}V. O Vanádio no estado de oxidação(V) apresenta espectro silencioso, já que não possui elétrons isolados para interagir com o campo magnético [72].

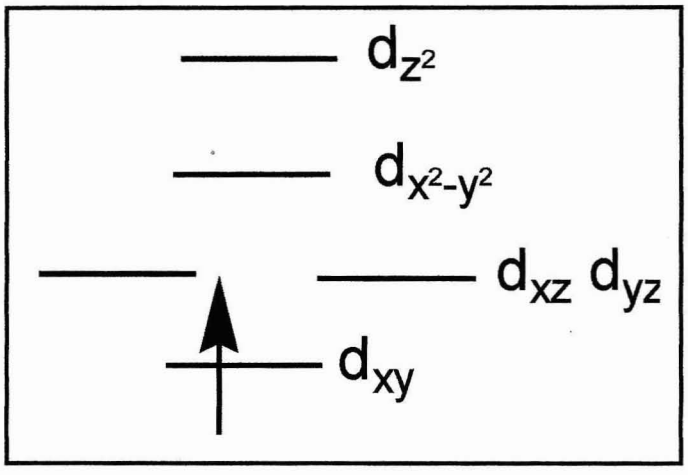


Figura 54. Níveis de energia para o elétron d do íon vanadila, VO^{2+}, com simetria axial

Como a espectroscopia de EPR examina a transição entre os estados de spin em presença de um campo magnético externo, estes estados são separados por uma energia dependente do valor de g observado nas espécies (o valor teórico para o elétron livre é, g= 2,0023) e o campo magnético, como mostrado na **Figura 55**. Os valores de g no espectro EPR dos complexos de vanádio(IV) obtidos, são tipicamente menores que os valores teóricos do elétron livre, sendo usualmente iguais a 1,95, vide **Tabela 8**.

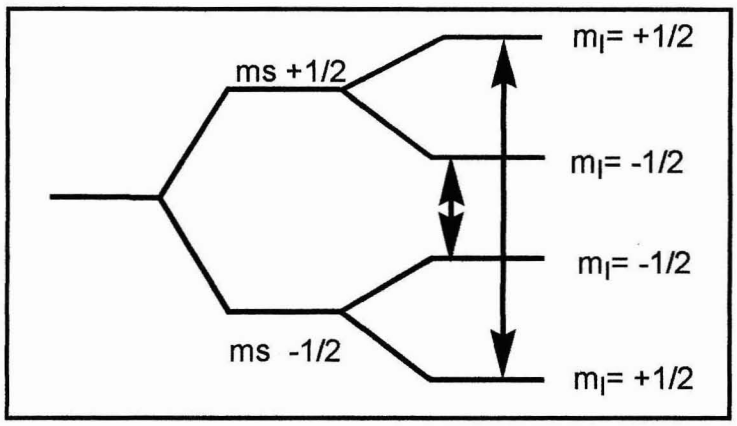


Figura 55. Transições de spin esperadas para um sistema com spin nuclear I = 1/2 e spin eletrônico S = 1/2.

O valor de A// foi obtido a partir da distância entre as duas linhas mais extremas observadas nos espectros e dividindo-a por 7 (correspondente a 8 linhas). Os valores obtidos são consistentes com valores da literatura para complexos similares, ver **Tabela 8** [72].

Os complexos de vanádio no estado de oxidação(IV) possuem tipicamente geometria quadrado planar que a depender do tipo de ligante coordenado ao metal pode estar com a geometria mais ou menos distorcida, nos eixos xy e z. Observa-se que os complexos $[V^{IV}O(acac)_2]$, $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ e $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ possuem estrutura mais simétrica, mais próxima de uma pirâmide de base quadrada, com pequenas distorções nos eixos xy, enquanto que para os complexos $[V^{IV}O(salen)]$, $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ os espectros indicam uma distorção maior.

Através da espectroscopia de EPR, foi possível confirmar nos complexos estudados o estado de oxidação do metal. Para os complexos $[V^{IV}O(acac)_2]$, $[V^{IV}O(salen)]$, $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ e $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$, observou-se que estes possuem

espectro de até 16 linhas hiperfinas como esperado, confirmando assim seu estados de oxidação (IV).

Os complexos $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ foram inicialmente caracterizados com estado de oxidação(V), a partir da análise elementar, pois em sua síntese utilizou-se como precursor o metavanadato de amônio. Porém, através das análises dos espectros de UV/Vis em conjunto com o de EPR pode-se constatar que nestes complexos o vanádio na realidade está no estado de oxidação (IV), pois estes apresentaram sinais característicos deste estado de oxidação e não foram silenciosos no EPR, como seria esperado. No espectro de UV/Vis observaram-se bandas de transição d-d característica de complexos de vanádio(IV) na região de 600 a 800 nm. Possivelmente o ligante, bem como as condições utilizadas nas sínteses, provocaram a redução do vanádio do estado de oxidação(V) para (IV), como foi mostrado nas reações da página 23 [3].

No espectro do complexo $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ observam-se várias linhas hiperfinas, deixando-o bem complicado, o que foi atribuído a uma possível interação entre os centros de vanádio através de pontes entre os íons amônio e os ligantes carboxilatos [74]. Observam-se neste espectro pelo menos 19 linhas hiperfinas, sendo que 16 delas são devidas ao núcleo de ^{51}V e outras 3 à interação do elétron com os núcleos de ^{14}N.

5. CONCLUSÕES

Diferentes complexos de vanádio(IV) com ligantes do tipo imínico e carboxilato, mono- e dinucleares, foram isolados e caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas (UV/Vis, FT/IR e EPR), além de Análise Elementar, medidas de Condutividade Molar e Análises Termogravimétricas. As rotas sintéticas utilizadas foram bastante eficientes e as sínteses foram bem sucedidas, de acordo com os rendimentos obtidos e as caracterizações realizadas.

Através dos dados obtidos e de comparações com dados obtidos da literatura para compostos semelhantes, pode-se confirmar e elucidar a estrutura proposta, bem como o estado de oxidação do vanádio nos vários complexos sintetizados. Por exemplo, para os compostos $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ que inicialmente se pensava ser compostos no estado de oxidação (V), dados de espectroscopia UV/Vis e EPR indicaram estado de oxidação (IV). Através da espectroscopia de EPR pode-se confirmar ainda a natureza dimérica do complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, bem como elucidar sua estrutura que possui maior simetria quando comparada à do complexo $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$, que possui o mesmo ligante, porém com arranjo geométrico diferente.

Comparando-se os espectros EPR dos compostos $Na_2[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ observaram-se diferenças significativas quanto à forma e ao número de linhas hiperfinas. Essas diferenças foram atribuídas a interações mais fortes entre íons de vanádio, no caso do 2º composto, através de pontes feitas pelos íons amônio e os ligantes carboxilatos.

Com o auxílio da técnica de FT/IR pode-se comprovar que os átomos de nitrogênio, além dos de oxigênio, são prováveis pontos de coordenação ao metal nos complexos contendo ligantes imínicos, devido aos deslocamentos observados das bandas de estiramento ν(C=N) no ligante livre e no metal. Através desta técnica também foi possível confirmar os diversos grupos funcionais (C=O, C=N, N-H, etc.) existentes tanto nas iminas não-metaladas, quanto nos correspondentes complexos de vanádio(IV).

Através da análise termogravimétrica, pode-se confirmar a proporção estequiométrica ligante:metal no complexo $[V^{IV}O(dbhab)]_2$, podendo-se inferir que este é uma espécie dimérica, como inicialmente proposto e corroborado pelas medidas de condutividade.

Através de medidas de condutividade molar foi possível também verificar que os compostos $[V^{IV}O(dbhbal)_2]$ e $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ são neutros, enquanto os complexos $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$, $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]\cdot 2H_2O$ e $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$ são eletrólitos 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente, em solução.

Os novos complexos de vanádio aqui estudados constituem exemplos de compostos que provavelmente apresentam alguma atividade catalítica. No meio científico há um grande interesse pela síntese e caracterização de complexos deste tipo, tanto no estado de oxidação(IV) quanto (V), devido às suas variadas aplicações como catalisadores de oxidação ou como miméticos de haloperoxidases.

6. REFERÊNCIAS

[1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Elsevier, **1997**.

[2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., New York, Jonh Wiley, **1999**.

[3] N. Winbereg, A. F. Holleman, *Inorganic Chemistry*, 34th ed., New York, Academic Press, **1995**.

[4] D. Rehder, The Biochemistry of Vanadium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (**1991**) 148.

[5] B. R. Nechay, L. B. Naninga, P. S. E. Nechay, R. L. Post, J. J. Grantham, I. G. Macara, L. F. Kubena, D. P. Timothy, F. H. Nielson, Role of vanadium in Biology. *Fed. Proc.*, 45 (**1986**) 123.

[6] H. Kneifel, E. Bayer, Determination of structure of vanadium compound, amavadine, from fly agaric. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 129 (**1973**) 508.

[7] E. J. Baran, Oxovanadium(IV) and Oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. *J. Inorg. Biochem.*, 80 (**2000**) 1.

[8] C. K. Dash, Chemistry of vanadium and molybdenum complexes some results and future prospects. *J. Indian Chem. Soc.*, 72 (**1995**) 359.

[9] P. Poucheret, S. Verma, M. D. Grynpas, J. H. McNeil, Vanadium and diabetes. *Mol. Cel. Biochem.,* 188 (**1998**) 73.

[10] Y. Shechter, I. Goldwaser, M. Mironchhik, M. Frickin, D. Gefel, Historic perspective and recent developments on the insulin-like actions of vanadium; toward developing vanadium based drugs for diabetes. *Coord. Chem. Rev.*, 237 (**2003**) 3.

[11] D. Rehder, Biological and medicinal aspects of vanadium. *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (**2003**) 604.

[12] D. Rehder, J. C. Pessoa, et. al., In vitro of the insulin-mimetic behavior of vanadium(IV, V) coordination compounds. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 7 (**2002**) 384.

[13] D. C. Crans, Chemistry and insulin-like properties of vanadium(IV) and vanadium(V) compounds. *J. Inorg. Biochem.*, 80 (**2000**) 123.

[14] Y. Dong, R. K. Narla, E. Sudbeck, F. M. Uckun, Synthesis, X-ray structure, and anti-leukemic activity oxovanadium(IV) complexes. *J. Inorg. Biochem.*, 78 (**2000**) 321.

[15] C. Hiort, J. Goodisman, J. C. Dabrowiok, Cleavage of DNA by the insulinum-mimetic compound, $NH_4[VO(O_2)_2(phen)]$. *Biochem.*, 35 (**1996**) 12354.

[16] G. Verquin, *et. al.* DNA modification by oxovanadium(IV) complexes of salen derivatives. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 9 (**2004**) 345.

[17] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, B. L. Feringa, Catalytic oxidations by vanadium complexes. *Coord. Chem.*, 237 (**2003**) 89.

[18] A. Butler, Mechanist considerations of the vanadium haloperoxidases. *Coord. Chem. Rev.*, 187 (**1999**) 17.

[19] R. R. Everett, J. R. Everett, A. Knofsky, A. Butler, Mechanist investigations of the novel non-heme vanadium haloperoxidases. Evidence for singlet oxygen production. *J. Biol. Chem.*, 265 (**1990**) 4908.

[20] A. Messerschmidt, R. Wever, X-ray structure of a vanadium-containing enzyme: chloroperoxidase from fungus Curvularia. *Acad. Sci.*, 93 (**1996**) 392.

[21] A. Butler, Vanadium haloperoxidases, *Curr. Op. Chem. Biol.* 2 (**1998**) 279.

[22] A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, Implications for the catalytic mechanism of the vanadium-containing enzyme choloperoxidase from the fungus Curvularia inaequalis by x-ray structures of the native and peroxide form. *Biol. Chem.*, 378 (**1997**) 309.

[23] N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, Bis(μ-hidroxo) bridged di-vanadium-catalyzed selective epoxidation ol alkenes with H_2O_2. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 251 (**2006**) 286.

[24] S. Bunce, R. J. Cross, et al., Chiral Schiff base complexes of copper(II), vanadium(IV) and nickel(II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of [Cu(R-salpn] and [Cu(±-busalcx)]. *Polyhedron*, 17 (**1998**) 4179.

[25] T. K. Si, K. Chowdhury, M. Mukherjee, D. C. Ber, Homogeneous selective peroxidic oxidation of hydrocarbons using an oxovanadium based catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 219 (**2004**) 241.

[26] R. Ando, T. Yagyu, M. Maeda, Characterization of oxovanadium (IV)-Schiff-base complexes and those bound on resin, and their use in sulfide oxidation. *Inorg. Chem.*, 357 (**2004**) 2237.

[27] G. Franz, R. U. Sheldon, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers, VCH, vol. A Weiheim, **1991**.

[28] D. F. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford, **1999**.

[29] L. V. Boasand, J. C. Pessoa, *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCLEVERTY, vol. 3, Oxford, Pergamon, **1987**.

[30] J. Selbin, Chemistry of oxovanadium. *Chem. Rev.*, 65 (**1965**) 153.

[31] S. B. Etcheverry, P. A. M. Williams, E. J. Baran, Synthesis and Characterization of a solid vanadyl((IV) complexes of D-glucuronic acid. *J. Inorg. Biochem.*, 63 (**1996**) 285.

[32] G. Asgedom, A. Sreedhara, J. KiviKoski, C. P. Rao, Synthesis and characterization of vanadyl(IV) complexes of Schiff bases derived from anthranilic acid and salicylaldehyde (or its derivatives) or acetylacetone. Single crystal X-ray structures of the oxidized products. *Polyhedron*, 16 (**1997**) 643.

[33] C. J. Carrano, C. M. Nunn, R. Quan, J. A. Bonadies, V. L. Pecoraro, Monomeric and dimeric vanadium(IV) and –(IV)complexes of N-(hydroxyalkyl)salicylideneamines: structures magnetochemistry and reactivity. *Inorg. Chem.*, 29 (**1990**) 944.

[34] M. Kojima, H. Taguchi, M. Tsuchimoto, K. Nakajima, Tetradentate Schiff base-oxovanadium(IV) complexes: Strucuture and reactivities in the solid state. *Coord. Chem. Rev.*, 237 (**2003**) 183.

[35] Y. H. Xing, K. Aoki, F. Y. Bai, A new insulin-like vanadyl complex: synthesis and structure of [V(IV)O$(H_2O)_2$(2,6-pyridinedicarboxylate)·2H_2O]. *J. Coord. Chem.*, 57 (**2004**) 157.

[36] M. R. Maurya, Development of the coordination chemistry of vanadium through bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV): synthesis, reactivity and structural aspects. *Coord. Chem. Rev.*, 237 (**2003**) 163.

[37] D. Rehder, G. Santoni, Structural models for the reduced form of vanadate-dependent preoxidases: vanadyl complexes with bidentate chiral Schiff base ligands, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (**2004**) 758.

[38] R. Ando M. Nagai, T. Yagyu, M. Maeda, Composition and geometry of oxovanadium (IV) and (V)–aminoethanol-Schiff base complexes and stability of their peroxo complexes in solution, *Inorg. Chimica Acta,* 351 (**2003**) 107.

[39] R. Ando, T. Yagyu, M. Maeda, Characterization of oxovanadium(IV) Schiff base complexes and those bound on resin, and their use in sulfide oxidation, *Inorg. Chimica Acta*, 357 (**2004**) 2237.

[40] C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, Oxo peroxo(citrato)- and Dioxocitrate(vanadates(V): Synthesis, spectra and structure of a Hidroxyl Oxigen Bridged Dimer, $K_2[VO(O)_2(C_6H_6O_7)]_2 \cdot 2H_2O$. *Inorg. Chem.,* 28 (**1989**) 719.

[41] G. J. Colpas, B. J. Hamastra, J. W. Kanpff, V.L. Pecoraro, The preparation of VO^{3+} and VO^{2+} complexes using hydrolytically stable, asymmetric ligands derived from Schiff base precursors, *Inorg. Chem.*, 33 (**1994**) 4669.

[42] D. C. Crans, A. D. Keramidas, M. Mohroff-Tahir O. P. Anderson, M. M. Miller, Factors affecting solutions of vanadium(V) compounds X-ray structure of β-cis – $NH_4(VO_2(EDDA)]$, *Inorg. Chem.,* 35 (**1996**) 3599.

[43] D. C. Crans et. al., Chemistry and Insulin-Mimetic Properties of Bis(acetylacetona)oxovanadium(IV) and Derivatives. *Inorg. Chem.*, 39 (**2000**) 406.

[44] T. W. G. Solomons, *Organic chemistry*, 6th ed. Vol. 1 and 2, New York, John Wiley, **1996**.

[45] L. Stryer, The molecules of visual excitation. *Sci. Am.* , 257 (**1987**) 42.

[46] M. B. Yim, H. S. Yim, C. Lee, S. O. Kang, P. B. Chock, Protein glycation – Creation of catalytic sites of catalytic sites for free radical generation. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 928 (**2001**) 48.

[47] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Australia, Pergamon Press, **1998**.

[48] P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, From mononuclear to polynuclear macrocyclic or macroacylic complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 139 (**1995**) 17.

[49] P. A. Vigato, S. Tamburini, The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, 248 (**2004**) 1717.

[50] R. A. Rowe, M. M. Jones, Preparation from vanadium(V) oxid through prior reduction to oxovanadium(IV) ion. *Inorg. Synth.*, 5 (**1957**) 114.

[51] R. Ando, H. Ono, T. Yagyu, M. Maeda, Spectroscopic and structural characterization of monuclear, binuclear and insoluble polynuclear oxovanadium(IV)-Schiff base complexes and their oxidation catalysis. *Inorg. Chim. Acta*, 357 (**2004**) 817.

[52] W. Wei, Z. Fu-li, W. Xin, T. Min-Yu, A study of oxovanadium(V) complex with a tridentate Schiff base ligands. *Polyhedron*, 15 (**1996**) 1699.

[53] E. R. Dockal, J. R. Zamian, Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes, *Transition Met. Chem.*, 21 (**1996**) 370.

[54] R. J. Hill, E. F. Rickard, Complexes of thorium(IV) and uranium(IV) with some Schiff base, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (**1978**) 793.

[55] W. Linert, E. Herhinger, P. Margl, Spectroscopic electrochemical and quantum mechanical investigations of vanadyl(IV)-acetylacetonate in non-aqueous solutions. *J. Coord. Chem.*, 28 (**1993**) 1.

[56] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, The Electronic Structure of the Vanadyl Ion, *Inorg. Chem.*, 1 (**1962**) 111.

[57] D. M. Boghaei, S. Mohebi, Synthesis, Characterization and study of vanadyl tetradentate Schiff base complexes as catalyst in aerobic selective oxidation of olefins, *J. Mol. Catal.: A:* Chemical, 179 (**2002**) 41.

[58] R. M. Silverstain, G. C. Bassler, T. C. Morril, *Spectrometry identification of organic compounds*, 6th ed., John Wiley, New York, **1998**.

[59] J. A. Faniran, K. S. Patel, J. C. Bailar Jr, Infrared-spectra of N, N-Bis(salicylidene)-1,1-dimethyl)ethylene-diimine and its metal complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (**1974**) 1547.

[60] E. J. Baran, P. A. M. Williams, D. A. Barrio, S. B. Etcheverry, Characterization of oxovanadium(IV) complexes of D-gluconic and D-saccharic acids and their bioactivity on osteoblast-like cells in culture, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (**2004**) 333.

[61] R. Ando, H. Inden, M. Sugino, H. Ono, D. Sakaeda, T. Yagyu, M. Maeda, Spectroscopic characterization of amino acid and amino acid ester-Schiff-base complexes of oxovanadium and their catalysis in sulfide oxidation, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (**2004**) 1337.

[62] S. B. Etcheverry, P. A. M. Williams, E. J. Baran, Synthesis and characterization of a solid vanadyl(IV) complex of D-Glucuronic Acid, *J. Inorg,. Biochem.*, 63 (**1996**) 285.

[63] Wendlandt, W. W. Thermal Analysis, 3rd ed., John Wiley, New York, **1986**.

[64] H. L. David, M. Ionashiro, A. V. Benedettí, J. R. Zamian, E. R. Dockal, Thermal decomposition of vanadyl Schiff-base compounds, *Thermochim. Acta*, 2002 (**1992**) 45.

[65] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, Análise Química Quantitativa Vogel, Guanabara Koogan, 5ª ed., **1992**.

[66] W. J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (**1971**) 81.

[67] A. S. Orabi, M. I. Ayad, A. E. M. Ramadan, Synthesis, characterization and oxidase catalytic activity of vanadium(IV) and oxovanadium(IV) complexes with Schiff base ligands derived from β-diketones, *Transition Met. Chem.*, 23 (**1998**) 391.

[68] X. Zhang, X. You, Synthesis, characterization and crystal structure of a binuclear cis-dioxovanadium(V) Schiff base complex, *Polyhedron*, 15 (**1996**) 1793.

[69] P. W. Atkins, *Físico-Química*, Vol. 2, 6ª ed., Livros Técnicos e Científicos, **1997**.

[70] F. E. Mabbs, D. Collinson, Electron Paramagnetic resonance of d transition Metal compounds, N. Y., **1992**.

[71] W.A. Alves, I.A. Bagatin & A.M.D.C. FERREIRA*– Equilibria and tyrosinase activity of a dinuclear and its analogous tetranuclear imidazolate-bridged copper(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* , 321 (**2001**) 11.

[72] V. L. Pecoraro, R. LoBrutto, T. S. Smith II, Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems, *Coord. Chem. Rev.*, 228 (**2002**) 1.

[73] R. Öztürk, A. Gül, Construction of nanonuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters*, 45 (**2004**) 947.

[74] E. Garribba, G. Micera, E. Lodyga-Chruscinska, D. Sanna, Oxovanadium(IV) Complexes with Pyrazinecarboxylic Acids: The coordinating Properties of Ligands with the($N_{aromatic}$, COO^-) donor Set, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 13 (**2006**) 2690.