

VITOR CORREA WEISS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES
POLIFENÓLICOS E SEUS COMPOSTOS DE VANÁDIO(IV)
NÃO-OXO: CORRELAÇÃO ENTRE OS POTENCIAIS REDOX E OS
PARÂMETROS DE HAMMETT**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da
Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Susin Ceccato

Florianópolis

2007

VITOR CORREA WEISS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES POLIFENÓLICOS E SEUS COMPOSTOS DE VANÁDIO(IV) NÃO-OXO: CORRELAÇÃO ENTRE OS POTENCIAIS REDOX E OS PARÂMETROS DE HAMMETT

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado e aprovado para a obtenção do título de **Bacharel em Química** no **Departamento de Química** da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Florianópolis, 15 fevereiro de 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Augusto Susin Ceccato
Orientador - UFSC

Prof. Dr.
UFSC

Prof. Dr.
UFSC

*Dedico este trabalho aos meus pais
Luzia e Luiz e ao meu irmão Cleiton
pelo apoio e dedicação durante
todos estes anos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luzia e Luiz e meu irmão Cleiton por toda a dedicação, estímulo, compreensão e apoio a mim concedidos durante todos estes anos.

A minha madrinha Luiza Correa por todos os momentos de apoio e dedicação a mim e por ter sido minha segunda mãe em muitos momentos.

A todos os meus familiares por todo o carinho, apoio e momentos de alegria que passamos juntos.

Ao professor Augusto Ceccato, pela amizade, orientação e constante presença no decorrer da elaboração deste trabalho.

Ao professor Ademir Neves, por ter concedido a mim um espaço no LABINC, pela amizade e pelo conhecimento transmitido.

A todos os professores que de alguma forma colaboraram com o meu aprendizado e crescimento pessoal e no âmbito da química.

Ao Departamento de Química da UFSC, em especial aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

A Rosely, Annelise, Rafael, Fernando e Tiago, colegas do LABINC, pela amizade, constante apoio na realização deste trabalho e pelos conhecimentos a mim transmitidos.

A todos os demais colegas do LABINC, “dos Anjos”, Ricardo, Nicolás, Geoavana, Clóvis, Renata, Alexandre, Maryene que colaboraram fazendo do ambiente de trabalho um local agradável e propício a discussões e troca de experiências.

Aos colegas do curso, Tiago Pacheco, Eduard, Eric, Fernando, Tiago Arthur, Juliana e Luana, pela amizade e companheirismo em todos os momentos durante estes anos de estudos.

Aos amigos de Floripa Junior e Vinicius pela constante presença, apoio e amizade e a todos os demais amigos pela amizade.

***“A mente que se abre a uma nova
idéia jamais voltará a seu tamanho original”***
Albert Einstein

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| SUMÁRIO..... | 6 |
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 11 |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS..... | 12 |
| RESUMO..... | 13 |
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 A QUÍMICA BIOINORGÂNICA..... | 14 |
| 1.2 A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO..... | 15 |
| 1.3 AS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE COMPLEXOS METÁLICOS..... | 16 |
| 1.4 A SÉRIE DE HAMMETT..... | 17 |
| 2 OBJETIVOS | 19 |
| 2.1 OBJETIVOS PRINCIPAIS | 19 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL..... | 20 |
| 3.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO | 20 |
| 3.1.1 MATERIAIS..... | 20 |
| 3.1.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO | 20 |
| 3.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho - IV..... | 20 |
| 3.1.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ... | 21 |
| 3.1.2.3 Espectroscopia eletrônica – UV/Vis..... | 21 |
| 3.1.2.4 Condutivimetria..... | 21 |
| 3.1.2.5 Eletroquímica..... | 21 |
| 3.2 SÍNTESE DOS PRÓ-LIGANTES..... | 23 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> -BIS(2-HIDRÓXI-5-BROMOBENZIL)ETILENODIAMINA – H ₂ BBrBEN..... | 23 |
| 3.2.2 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> -BIS(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)ETILENODIAMINA – H ₂ BMBEN | 24 |
| 3.2.3 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> -BIS(2-HIDRÓXIBENZIL)-ETILENODIAMINA – H ₂ BBEN..... | 25 |
| 3.2.4 | SÍNTESE DO 2-CLOROMETIL-4,6-DI- <i>TERC</i> -BUTILFENOL - Clmdtbf | 26 |
| 3.3 | SÍNTESE DOS LIGANTES..... | 29 |
| 3.3.1 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-BROMOBENZIL)]- <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H ₄ BBrTBEN..... | 29 |
| 3.3.2 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-METILBENZIL)]- <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H ₄ BMTBEN..... | 31 |
| 3.3.3 | SÍNTESE DO <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-BENZIL)]- <i>N,N</i> [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H ₄ BTBEN..... | 33 |
| 3.4 | SÍNTESE DOS COMPLEXOS..... | 35 |
| 3.4.1 | SÍNTESE GERAL DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO..... | 35 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTES..... | 36 |
| 4.1.1 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV..... | 36 |
| 4.1.2 | ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO - RMN ¹ H | 37 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS | 38 |
| 4.2.1 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO | 38 |
| 4.2.2 | CONDUTIVIMETRIA | 41 |
| 4.2.3 | ELETROQUÍMICA..... | 42 |
| 4.2.4 | ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA | 46 |
| 4.2.5 | PROPOSIÇÃO PARA AS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS 1, 2 e 3 | 49 |
| 5 | CONCLUSÕES | 50 |
| 6 | PERSPECTIVAS | 51 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 Contextualização da química bioinorgânica de acordo com as adjacências e superposições de campos do conhecimento sob o ponto de vista de um bioquímico. ¹ | 14 |
| Figura 2 Espectro no IV do 2-clorometil-4,6-di- <i>terc</i> -butilfenol em pastilha de KBr. | 27 |
| Figura 3 Espectro de RMN ¹ H do 2-clorometil-4,6-di- <i>terc</i> -butilfenol em CDCl ₃ | 27 |
| Figura 4 Espectro no IV do ligante H ₄ BBrTBEN em pastilha de KBr..... | 30 |
| Figura 5 Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₄ BBrTBEN em CDCl ₃ | 30 |
| Figura 6 Espectro no IV do ligante H ₄ BMTBEN em pastilha de KBr. | 32 |
| Figura 7 Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₄ BMTBEN em CDCl ₃ | 32 |
| Figura 8 Espectro no IV do ligante H ₄ BTBEN em pastilha de KBr. | 34 |
| Figura 9 Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₄ BTBEN em CDCl ₃ | 34 |
| Figura 10 Sobreposição espectral no IV: ligante H ₄ BBrTBEN e complexo 1 , em pastilhas de KBr. | 40 |
| Figura 11 Sobreposição espectral no IV: ligante H ₄ BTBEN e complexo 2 em pastilhas de KBr. | 40 |
| Figura 12 Sobreposição espectral no IV: ligante H ₄ BMTBEN e complexo 3 em pastilhas de KBr. | 41 |
| Figura 13 Voltamograma cíclico do complexos V[BBrTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 800 mV.s ⁻¹ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 mol.L ⁻¹ de TBAPF ₆ ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno. | 43 |
| Figura 14 Voltamograma cíclico do complexo V[BTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 800 mV.s ⁻¹ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 mol.L ⁻¹ de TBAPF ₆ ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno. | 43 |
| Figura 15 Voltamograma cíclico do complexo V[BMTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 500 mV.s ⁻¹ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 mol.L ⁻¹ de TBAPF ₆ ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno. | 44 |
| Figura 16 Gráfico dos potenciais de meia onda (V ^{IV} /V ^V) vs parâmetros de Hammett para os complexos 1 , 2 e 3 . R = 0,99964. | 45 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 17 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{III}/V^{IV}) vs parâmetros de Hammett para os complexos 1 , 2 e 3 . $R = 0,99832$ | 46 |
| Figura 18 Espectro eletrônico de complexo 1 em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ | 47 |
| Figura 19 Espectro eletrônico de complexo 2 em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ | 47 |
| Figura 20 Espectro eletrônico de complexo 3 em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ | 48 |
| Figura 21 Representação esquemática da estrutura proposta para os complexos 1 , 2 e 3 , onde $R = \text{Br}$, H e CH_3 respectivamente. | 49 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns ¹⁵ | 18 |
| Tabela 2 Rendimentos dos complexos sintetizados..... | 35 |
| Tabela 3 Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , do espectro no infravermelho para os ligantes $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$, H_4BMTBEN e H_4BTBEN . ²⁰ | 37 |
| Tabela 4 Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H em ppm para os compostos $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$, H_4BMTBEN e H_4BTBEN | 38 |
| Tabela 5 Principais bandas e atribuições ²⁰ em cm^{-1} dos espectros no infravermelho para os complexos 1 , 2 e 3 | 39 |
| Tabela 6 $E_{1/2}$ x NHE e σ_p para os grupos substituintes. Velocidade de varredura $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 42 |
| Tabela 7 Máximos de Absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para os complexos 1 , 2 e 3 , em acetonitrila. | 48 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EtOH | Etanol |
| Et ₃ N | trietilamina |
| Fc ⁺ /Fc | Par redox, ferrocínio/ferroceno |
| <i>I</i> | Força iônica |
| IV | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho |
| MM | Massa molar |
| NHE | Eletrodo normal de hidrogênio |
| P.F | Ponto de fusão |
| RMN ¹ H | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio |
| TBAPF ₆ | Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio |
| THF | tetrahidrofurano |
| UV-Vis | Espectroscopia no ultravioleta e visível |
| ϵ | Coeficiente de absorvidade molar |
| $\lambda_{\text{máx}}$ | Comprimento de onda no máximo de absorção |
| ν | Estiramento de ligação (IV) |
| δ | Deformação angular (IV) |
| δ_{H} | Deslocamento químico do hidrogênio (RMN ¹ H) |
| H ₄ BBrTBEN | <i>N,N</i> [bis-(2-hidróxibenzil-5-bromobenzil)]- <i>N,N'</i> [bis-(2-hidróxi-3,5-di- <i>tert</i> -butilbenzil)]-etilenodiamina |
| H ₄ BTBEN | <i>N,N</i> [bis-(2-hidróxibenzil-5-benzil)]- <i>N,N'</i> [bis-(2-hidróxi-3,5-di- <i>tert</i> -butilbenzil)]-etilenodiamina |
| H ₄ BMTBEN | <i>N,N</i> [bis-(2-hidróxibenzil-5-metilbenzil)]- <i>N,N'</i> [bis-(2-hidróxi-3,5-di- <i>tert</i> -butilbenzil)]-etilenodiamina |

RESUMO

A existência de diferentes estados de oxidação é uma característica importante na química dos metais de transição. O potencial de oxirredução de um complexo metálico não depende somente da natureza do íon metálico. A presença de um ligante complexado ao metal afeta os potenciais de oxirredução dos íons metálicos, já que, dependendo do ligante, a estabilidade dos complexos é afetada.

Neste sentido, apresenta-se neste trabalho a síntese e caracterização de três novos ligantes $H_4BBrTBEN$, H_4BTBEN e $H_4BMTBEN$ que diferem exclusivamente na presença dos grupos substituintes Br, H e CH_3 nas posições *para* aos grupos fenolatos coordenados ao centro metálico e seus respectivos complexos de vanádio(IV) não –oxo **1**, **2** e **3** com o objetivo de estudar a variação no potencial redox do metal devido a presença desses substituintes.

Assim, foram realizados estudos eletroquímicos dos complexos através do método de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura e seus potenciais correlacionados com os parâmetros de Hammett dos respectivos substituintes.

1 INTRODUÇÃO

1.1 A QUÍMICA BIOINORGÂNICA

A Química Bioinorgânica é a ciência que estuda o papel das substâncias inorgânicas (e dos *complexos metálicos* especialmente) em sistemas biológicos. Trata-se de uma área interdisciplinar que abrange várias áreas como a bioquímica, química inorgânica, física, toxicologia, farmacologia, fisiologia entre outras, com grande conhecimento em química e biologia e que tem despertado grande interesse dos cientistas nas últimas décadas e vem crescendo cada vez mais^{1,2}. A Figura 1 ilustra o conjunto das diferentes áreas do conhecimento que constituem a química bioinorgânica sob um panorama atual:

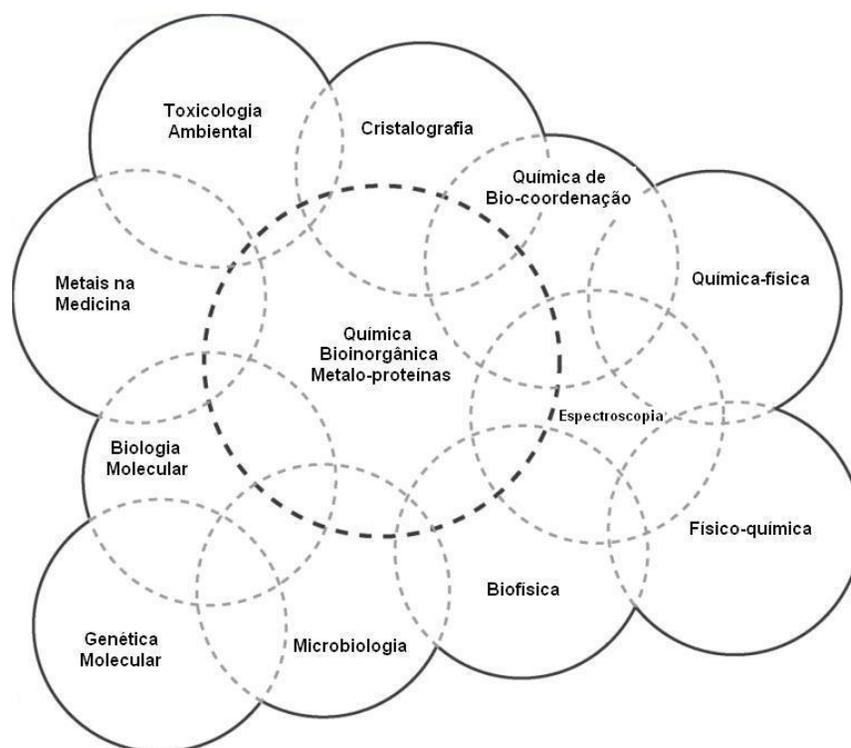


Figura 1 Contextualização da química bioinorgânica de acordo com as adjacências e superposições de campos do conhecimento sob o ponto de vista de um bioquímico.¹

Muitos elementos inorgânicos são essenciais para a vida e desenvolvimento dos seres vivos sendo que a falta de muitos deles, principalmente os metais (Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu e Zn), pode causar algum tipo de disfunção. Suas funções estão associadas a processos como respiração, metabolismo, fotossíntese, fixação de nitrogênio, transmissão de impulsos nervosos, contração muscular e proteção contra agentes tóxicos e mutagênicos.³

Um grande número de metais de transição está envolvido diretamente em processos bioquímicos essenciais ou estão sendo utilizados como quimioterápicos ou sob a forma de fármacos.³ Um exemplo é o ferro que está presente na hemoglobina, proporcionando sua cor avermelhada sendo um dos responsáveis pelo processo de respiração.

Normalmente, os metais são encontrados como constituintes naturais nas proteínas. As enzimas que contêm centros metálicos e que realizam funções catalíticas são denominadas de metaloenzimas; estas constituem uma classe especial de compostos bioinorgânicos.¹

Tanto entre os metais representativos quanto entre os metais de transição, existem exemplos de íons metálicos que são indispensáveis à vida. É provável que na maioria dos processos bioquímicos os íons metálicos estejam envolvidos direta ou indiretamente, e o conhecimento de suas propriedades e funções nos organismos vivos é que busca a parte da química chamada de bioinorgânica.

1.2 A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO

O vanádio é um metal de transição que se encontra no grupo VB da tabela periódica e forma compostos onde pode atingir os estados de oxidação 0,+2, +3, +4, +5, sendo os mais estáveis os estados +4 e +5. Apenas os estados de oxidação elevados, +3,+4 e +5, estão envolvidos nos sistemas fisiológicos.⁴

O vanádio foi descoberto em 1830 por Sefström na Suécia e devido a diversidade de cores de seus derivados e foi assim batizado em homenagem a deusa da beleza Vanadis.⁴ A concentração de vanádio na crosta terrestre é muito baixa, aproximadamente 150 mg/kg. Nos oceanos sua concentração é ainda menor.⁵⁻⁸

Atualmente o vanádio possui considerável importância em diversos processos biológicos, sendo reconhecido no início do século XX devido ao seu efeito fungostático em leveduras. Apesar disto ele passou a ser considerado um biometal apenas em 1977 quando foi descoberta sua capacidade como inibidor da ATPase de Na, K (bomba de sódio-potássio).⁵

A descoberta da importância biológica do vanádio desencadeou um grande interesse nos estudos da química bioinorgânica do metal. É encontrado nas haloperoxidasas de algas marinhas e líquens e nas nitrogenases presentes nas bactérias fixadoras de nitrogênio. Nos organismos superiores o vanádio encontra-se ligado as transferrinas, formando as transferrinas modificadas de vanádio, [V(transferrinas)], as quais provavelmente são responsáveis pelo transporte do vanádio nesses organismos.^{3,5,9} Nos estados de oxidação +4 e +5 o vanádio liga-se a soro-transferrinas (plasma sanguíneo), a ovo-transferrina (clara de ovo) e lactoferrina (leite, fluídos de secreção e leucócitos).⁵

A inalação de grande quantidade de vanádio (V_2O_5) causa envenenamento, cujos sintomas são semelhantes ao da gripe influenza. A ingestão oral é menos perigosa uma vez que apenas 2% do vanádio é absorvido sendo eliminado principalmente através da urina, provavelmente como V^V coordenado a transferrina.^{5,6,10}

Alguns compostos de vanádio apresentam propriedades terapêuticas como a diminuição dos níveis de colesterol e açúcar, dilatação dos vasos sanguíneos e propriedades diuréticas.¹¹ Estudos com alguns complexos de peroxovanadato demonstraram possuir atividades anti-tumoral em determinadas formas de leucemia.¹² A administração de VO^{+2} em dietas de ratos mostrou-se capaz de inibir a formação do câncer de mama.¹³

1.3 AS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE COMPLEXOS METÁLICOS

A existência de diferentes estados de oxidação é uma característica importante na química dos metais de transição. A conversão de um estado de oxidação em outro, em solução, envolve a transferência de elétrons e, por convenção, este processo é descrito por uma equação de redução como¹⁴



O potencial de oxirredução de um complexo metálico não depende somente da natureza do íon metálico. A presença de um ligante complexado ao metal afeta os potenciais de oxirredução dos íons metálicos, já que, dependendo do ligante, a estabilidade dos complexos será afetada.¹⁴

É possível identificar que os potenciais de oxirredução dos complexos metálicos contendo ligantes poliatômicos sejam afetados por mudanças nas estruturas dos ligantes, pois, como a natureza dos átomos doadores afeta a constante de estabilização para um dado metal, ela deve também afetar o potencial de oxirredução. Desse modo pode-se esperar que a presença de substituintes retiradores de elétrons facilite a redução do metal e dificulte sua oxidação. Outros fatores, tais como a extensão da insaturação no ligante, podem afetar o potencial de oxirredução. Quanto mais insaturado for o ligante, maior será sua capacidade em deslocalizar os elétrons adicionados, sendo assim, facilitada a redução do metal.¹⁴

1.4 A SÉRIE DE HAMMETT

Uma melhor compreensão dos estudos do efeito eletrônico de grupos substituintes pode ser tomada através da relação de Hammett.

Os efeitos eletrônicos podem ser classificados como efeitos de campo ou indutivo (I^+ e I^-) e efeitos de ressonância (M^+ e M^-), embora dificilmente sejam avaliados individualmente. Um tratamento quantitativo que reúne o efeito resultante desses dois efeitos pode ser obtido através da relação de Hammett.

Para um caso genérico, onde se tem m^- e $p^-XC_6H_4Y$, Hammett estabeleceu a seguinte equação:

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

onde k_0 é a constante de velocidade ou equilíbrio para $X = H$, k é a constante para um grupo X , ρ é a constante para uma reação sob determinadas condições e σ é

uma constante característica do grupo X. Esta equação é denominada equação de Hammet.¹⁵

O valor de ρ é considerado 1,00 para a ionização de $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ em água a 25°C. Os valores de σ_m e σ_p são calculados para cada grupo (para um grupo X, σ é diferente para as posições *meta* e *para*). Sabendo-se os valores de σ , os valores de ρ podem ser determinados para outras reações a partir das velocidades de dois compostos X-substituídos, se os valores de σ dos grupos X forem conhecidos (na prática, geralmente quatro valores bem espaçados são utilizados para calcular ρ devido ao erro experimental e o tratamento não ser exato). Com os valores de ρ calculados e conhecendo-se os valores de σ para outros grupos, constantes de velocidade (ou equilíbrio) podem ser pré-determinadas para reações que ainda não foram realizadas.

A equação de Hammet também tem sido aplicada para diversas medidas físicas, incluindo frequências no infravermelho, deslocamentos químicos no RMN e potenciais de oxirredução. Os valores de σ são números que somam os efeitos totais (ressonância mais campo) de um grupo X quando ligado em um anel benzênico^{15,16}. Na tabela 1 são apresentados os valores tabelados de σ_p e σ_m para alguns grupos substituintes.

Tabela 1 Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns¹⁵.

| Grupo (R) | σ_p | σ_m |
|------------------|------------|------------|
| NH ₂ | -0,57 | -0,09 |
| OH | -0,38 | 0,13 |
| OCH ₃ | -0,28 | 0,10 |
| CH ₃ | -0,14 | -0,06 |
| H | 0,00 | 0,00 |
| Ph | 0,05 | 0,05 |
| COO ⁻ | 0,11 | 0,02 |
| F | 0,15 | 0,34 |
| Cl | 0,24 | 0,37 |
| Br | 0,26 | 0,37 |
| NO ₂ | 0,81 | 0,71 |

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS PRINCIPAIS

- ✓ Sintetizar e caracterizar novos ligantes N,O-doadores hexadentados com braços fenólicos R-substituídos (onde R = bromo, hidrogênio ou metil).
- ✓ Sintetizar e caracterizar através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, complexos mononucleares de vanádio(IV) não-oxo com os ligantes supracitados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização do ligante polidentado simétrico N,N [bis-(2-hidróxibenzil-5-bromobenzil)]- N,N [bis-(2-hidróxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)]-etilenodiamina ($H_4BBrTBEN$).
- Síntese e caracterização do ligante polidentado simétrico N,N [bis-(2-hidróxibenzil-5-metilbenzil)]- N,N [bis-(2-hidróxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)]-etilenodiamina ($H_4BMTBEN$).
- Síntese e caracterização do ligante polidentado simétrico N,N [bis-(2-hidróxibenzil-5-benzil)]- N,N [bis-(2-hidróxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)]-etilenodiamina (H_4BTBEN).
- Síntese e caracterização de três novos compostos de coordenação mononucleares de V^{IV} não-oxo, empregando os ligantes sintetizados, buscando a unidade estrutural $[V^{IV}(L)]$ (onde L é a forma desprotonada dos ligantes $H_4BBrTBEN$, $H_4BMTBEN$, H_4BTBEN).
- Estudo dos efeitos eletrônicos dos grupos substituintes sobre os potenciais de oxirredução do íon vanádio nos compostos.
- Correlação entre os parâmetros de Hammett e os potenciais redox.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 MATERIAIS

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes empregados nas sínteses e análises foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: Bicarbonato de sódio, ácido clorídrico 37%, sulfato de sódio anidro, argônio 5.0, borohidreto de sódio, clorofórmio deuterado, brometo de potássio grau espectroscópico, cloreto de tionila, 5-bromosalicilaldeído, salicilaldeído, 5-metilsalicilaldeído, etilenodiamina, trietilamina, ferroceno, acetonitrila UV/HPLC, acetonitrila PA, diclorometano PA, isopropanol PA, metanol PA, tetrahydrofurano PA, etanol absoluto, éter etílico PA, acetona PA, acetilacetato de vanádio(IV). Foram purificados antes de utilizados os seguintes reagentes: hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (recristalizado em etanol). O 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol foi sintetizado, purificado e caracterizado de acordo com procedimentos descritos na literatura.¹⁷

3.1.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho - IV

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-2000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr (grau espectroscópico).

3.1.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrofotômetro Varian-FT 400 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os deslocamentos químicos de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm) e clorofórmio deuterado como solvente.

3.1.2.3 Espectroscopia eletrônica – UV/Vis

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-19, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando-se solventes de grau espectroscópicos e cubetas de quartzo com capacidade para 4 mL e 1 cm de caminho óptico.

3.1.2.4 Condutivimetria

As análises de condutividade molar foram efetuadas em um condutímetro Schott-Geräte CG 853, utilizando-se acetonitrila (grau espectroscópico) e concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ das espécies a serem analisadas, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química - UFSC.

As análises foram realizadas após a calibração do equipamento com solução padrão de KCl ($0,01$ mol.L $^{-1}$ - $\Lambda_M = 1408$ ohm $^{-1}$.cm 2 .mol $^{-1}$) a temperatura de 25 °C estabilizada com o auxílio de um banho termostaticado.

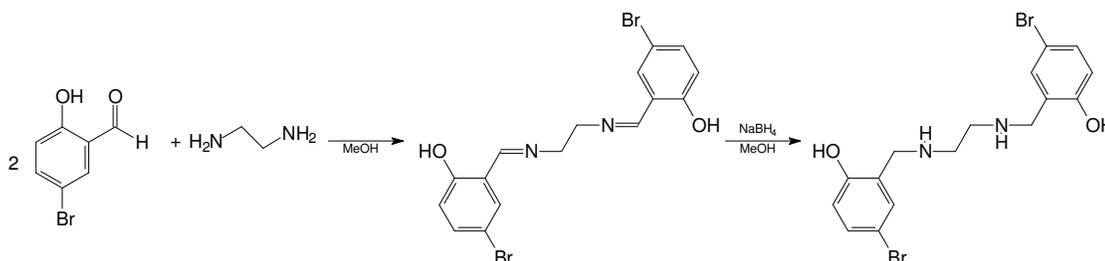
3.1.2.5 Eletroquímica

O comportamento redox dos complexos foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato-galvanostato PAR modelo 273, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. Os

experimentos foram realizados em solução de acetonitrila, sob atmosfera de argônio. Nestes experimentos utilizou-se hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) (0,1 mol.L⁻¹) como eletrólito suporte e uma célula eletrolítica com três eletrodos: eletrodo de trabalho – platina; eletrodo auxiliar – platina; eletrodo de referência – Ag/Ag⁺. Para correção do eletrodo de referência utilizou-se o par redox ferrocínio/ferroceno como padrão interno.

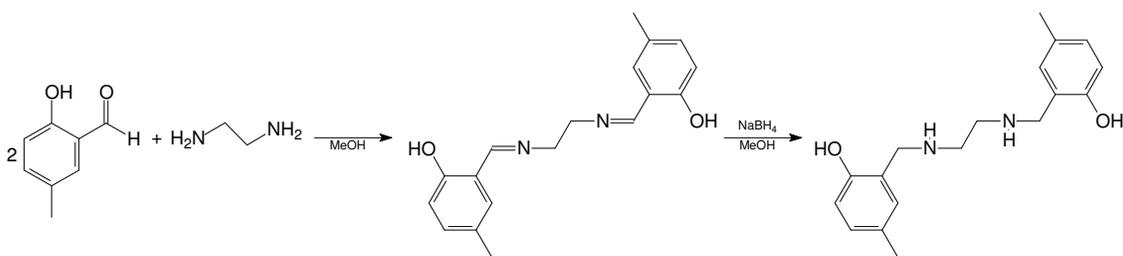
3.2 SÍNTESE DOS PRÓ-LIGANTES

3.2.1 SÍNTESE DO *N,N*-BIS(2-HIDRÓXI-5-BROMOBENZIL)ETILENODIAMINA – H₂BBrBEN



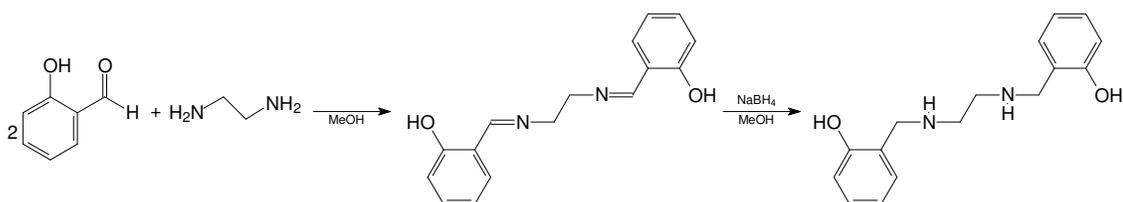
O precursor H₂BBrBEN foi sintetizado baseando-se na literatura.¹⁸ Em 50 mL de tetrahidrofurano foram dissolvidos, à temperatura ambiente e sob agitação magnética, 10,0 g (50 mmol; 167,12 g.mol⁻¹) de 5-bromosalicilaldeído sendo adicionados gota à gota 1,7 mL (25 mmol; 60,10 g.mol⁻¹; 0,890 g.cm⁻³) de etilenodiamina, formando imediatamente um precipitado microcristalino amarelo. Em seguida, sobre o precipitado, foram adicionados em pequenas porções 1,0 g (26,5 mmol; 37,82 g.mol⁻¹) de borohidreto de sódio. A reação permaneceu sob agitação até a solução tornar-se incolor. O solvente foi evaporado sob vácuo, resultando em um sólido amarelo. lavado com metanol gelado e éter etílico. Foram obtidos 8,44 g (16,4 mmol; 430,14 g.mol⁻¹) do produto com rendimento de 67 % em relação ao 5-bromosalicilaldeído. P.F: 158 °C.

3.2.2 SÍNTESE DO *N,N*-BIS(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)ETILENODIAMINA – H₂BMBEN



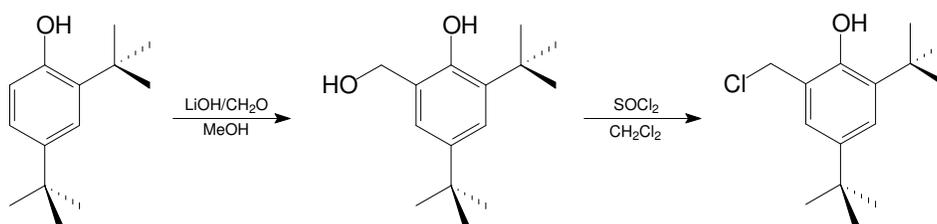
O precursor H₂BMBEN foi sintetizado conforme descrito na literatura.¹⁹ A uma solução do 5-metilsalicilaldeído 6,06 g (45,4 mmol; 136,15 g.mol⁻¹; 1,219 g.cm⁻³) em 30 mL de metanol, adicionou-se 1,7 mL (25 mmol; 60,10 g.mol⁻¹; 0,890 g.cm⁻³) de etilenodiamina gota a gota permanecendo a reação sob agitação a temperatura ambiente até formar um precipitado microcristalino amarelo. Em seguida, sobre o precipitado, foi adicionado em pequenas porções, 1,1 g (28,3 mmol; 37,82 g.mol⁻¹) de borohidreto de sódio. A reação foi mantida sob agitação até a formação de um precipitado amarelo claro que foi posteriormente filtrado e lavado com água e metanol gelado. Foram obtidos 4,60 g (16 mmol; 287,38 g.mol⁻¹) do produto com rendimento de 72 % em relação ao 5-metilsalicilaldeído. P.F: 144-146 °C.

3.2.3 SÍNTESE DO *N,N'*-BIS(2-HIDRÓXIBENZIL)-ETILENODIAMINA – H₂BBEN



O precursor H₂BBEN foi sintetizado conforme descrito na literatura.¹⁹ À uma solução do aldeído salicílico 8,57 mL (80,0 mmol; 122,12 g.mol⁻¹; 1,146 g.cm⁻³) em 50 mL de metanol, foram adicionados 2,78 mL (41 mmol; 60,10 g.mol⁻¹; 0,890 g.cm⁻³) de etilenodiamina, sob agitação e a temperatura ambiente. Formou-se um precipitado amarelo microcristalino. Em seguida, sobre o precipitado, foram adicionados lentamente 1,85 g (42 mmol; 37,82 g.mol⁻¹) de borohidreto de sódio gerando um precipitado branco microcristalino que foi filtrado e lavado com água e metanol gelado. Foram obtidos 8,87 g (32,5 mmol; 272,35 g.mol⁻¹) do produto com rendimento de 81 % em relação ao aldeído salicílico. P.F: 120-122 °C.

3.2.4 SÍNTESE DO 2-CLOROMETIL-4,6-DI-*TERC*-BUTILFENOL - Clmdtbf



O 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol (Clmdtbf) foi preparado em uma reação de duas etapas, conforme descrito na literatura.¹⁷

Á uma solução metanólica contendo 20,63 g de 2,4-di-*terc*-butilfenol (100 mmol; 206,33 g.mol⁻¹) adicionaram-se, sob agitação e banho de gelo, 3 g de paraformaldeído (100 mmol; 30,03 g.mol⁻¹), previamente dissolvidos em 30 mL de metanol. Em seguida, adicionaram-se 0,42 g de LiOH.H₂O (10 mmol; 41,96 g.mol⁻¹) e a mistura reacional foi deixada sob agitação e refluxo por 24 horas obtendo-se uma solução marrom-alaranjada. O solvente foi então removido a pressão reduzida e o resíduo restante foi dissolvido em um mínimo de n-hexano a quente e levado ao freezer para precipitação. O sólido branco foi lavado com n-hexano gelado, filtrado e seco em bomba de vácuo obtendo-se 16,5 g (70 mmol; 236,35 g.mol⁻¹), com rendimento de 70 %. P. F. 100 - 101 °C.

Na segunda etapa reagiram-se 11,8 g do álcool 2-hidróximetil-4,6-di-*terc*-butilfenol (50 mmol; 236,35 g.mol⁻¹) com 7,4 g cloreto de tionila (62,5 mmol; 118,97 g.mol⁻¹; 1,64 g.mL⁻¹) por 3 horas em diclorometano. Após este período o solvente foi evaporado em rotaevaporador e adicionado ao óleo por mais oito vezes até que o excesso de cloreto de tionila fosse retirado. O produto sólido foi deixado sob vácuo (1 mmHg) por 6h e guardado a 0°C. Obtiveram-se 12,1g (47,5 mmol; 254,80 g.mol⁻¹) de um sólido branco com rendimento de 95%. P. F.: 62 – 64 °C. O Clmdtbf foi caracterizado por IV (Figura 2) e RMN ¹H (Figura 3).

IV (KBr) em cm^{-1} : $\nu(\text{OH}_{\text{fenol}})$ 3554; $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}}$ e $\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2996-2866; $\nu(\text{C=C})$ 1604-1444; $\delta(\text{OH})$ 1362; $\nu(\text{C-O})$ 1254; $\nu(\text{C-N})$ 1158; $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$ 766.

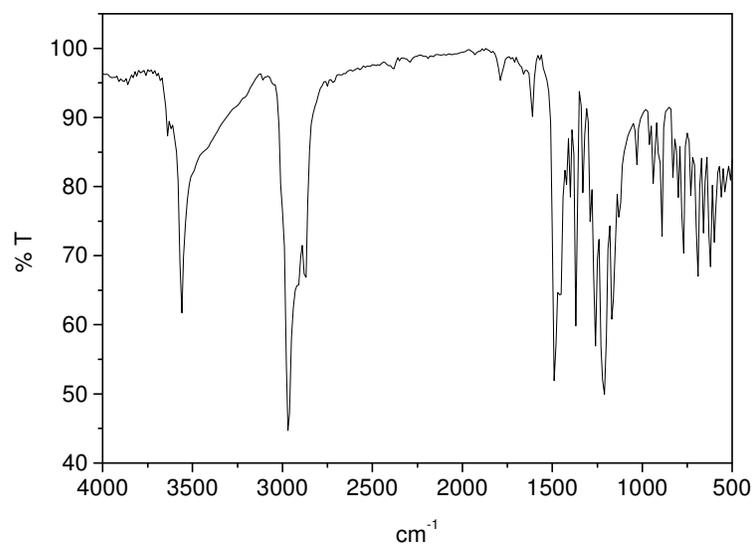


Figura 2 Espectro no IV do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (200 MHz; CDCl_3), em ppm: 1,33 (s, 9H); 1,43 (s, 9 H); 4,70 (s, 2 H); 7,07 (s, 1 H); 7,31 (s, 1 H).

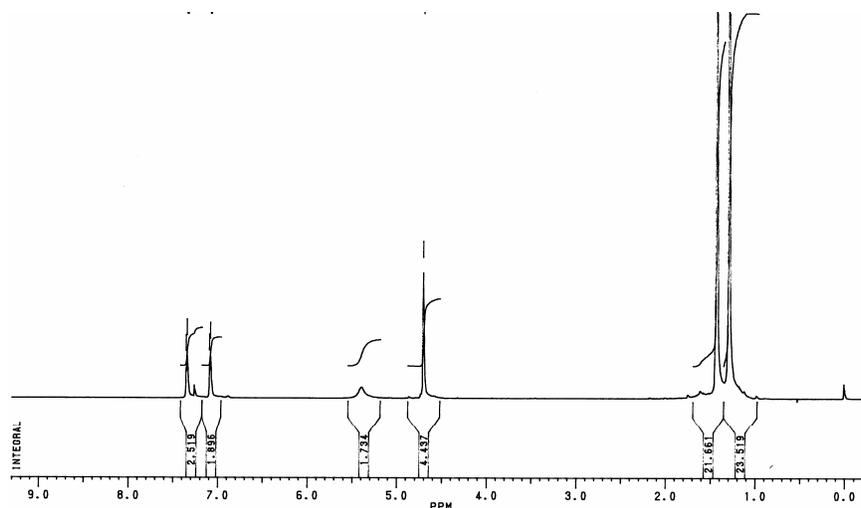
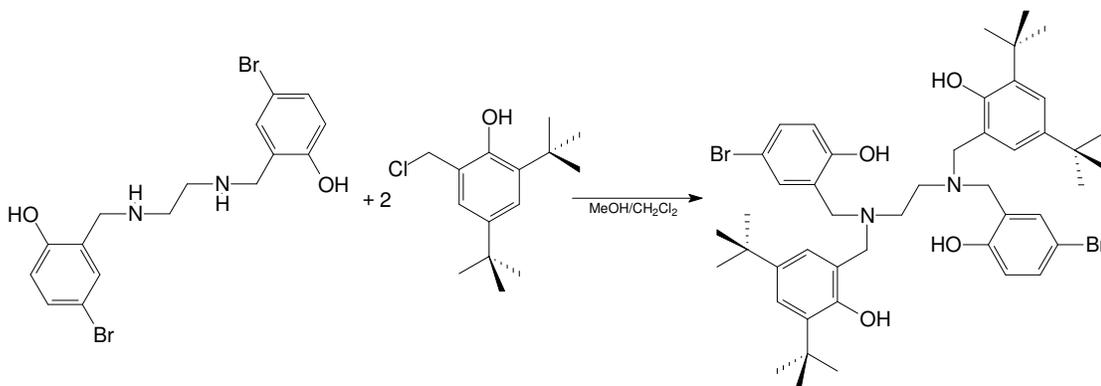


Figura 3 Espectro de RMN ^1H do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em CDCl_3 .

PRECAUÇÕES: O cloreto 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenílico é irritante e deve ser manuseado com luvas e em capela. Na operação de lavagem com diclorometano, o solvente deve ser adicionado em capela, sendo o balão levado e conectado ao rota rapidamente. O cloreto deve ser armazenado em um frasco bem tampado e mantido a 0 °C. Cuidados também devem ser tomados no manuseio do cloreto de tionila (ácido, irritante). **ATENÇÃO:** Aquecer o n-hexano em banho de água e nunca diretamente sobre a chapa de aquecimento, líquido inflamável.

3.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

3.3.1 SÍNTESE DO *N,N*[BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-BROMOBENZIL)]-*N,N'*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H₄BBrTBEN



Em um béquer foram adicionados 1,29 g (3 mmol) da amina em 20 mL de diclorometano, 20 mL de etanol e adicionado 0,85 mL (10 mmol; 59 g.mol⁻¹; 0,7255 g.cm⁻³) de trietilamina, formando uma suspensão de cor creme.

Em um balão de 125 mL foram dissolvidos 1,53 g (6 mmol) do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em 10 mL de diclorometano formando uma solução incolor. O balão foi colocado em banho de gelo e então iniciou-se a adição gradativa da amina sob agitação, formando uma suspensão amarelo claro.

Após a adição da amina, a suspensão permaneceu sob agitação em banho de gelo por 1 h e em seguida por 20 h a temperatura ambiente formando uma solução amarela. Em seguida a solução foi posta sob refluxo por aproximadamente 1 h a 50 °C. A solução foi seca no rotaevaporador formando um sólido amarelo queimado. O sólido foi redissolvido em diclorometano e lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi separada e seca no rotaevaporador resultando um sólido de cor creme.

O produto foi purificado através de recristalização em acetona. Foram obtidos 1,61 g (18 mmol; 866,82 g.mol⁻¹) com rendimento de 61 % de um sólido branco microcristalino que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 4) e RMN ¹H (Figura 5). Ponto de fusão = 114-115°C.

IV (KBr) em cm^{-1} : $\nu(\text{OH}_{\text{fenol}})$ 3286; $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2956; $\nu(\text{C=C})$ 1598-1476; $\delta(\text{OH})$ 1364; $\nu(\text{C-O})$ 1266; $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$ 766.

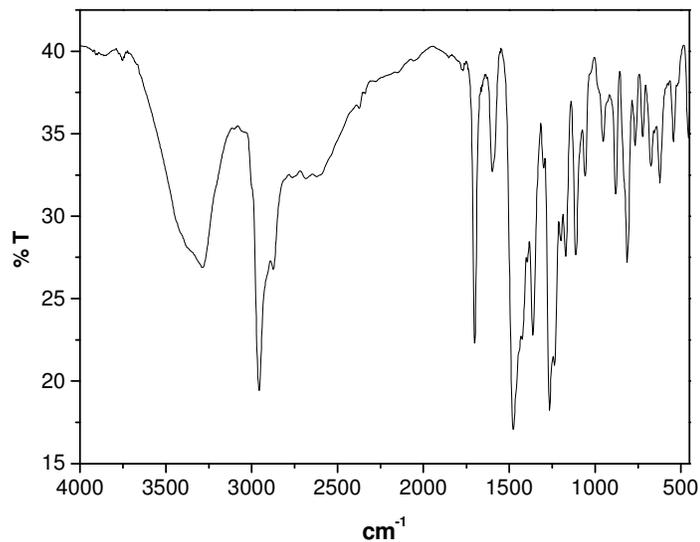


Figura 4 Espectro no IV do ligante $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$ em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (200 MHz; CDCl_3), em ppm: 1,27 (s, 18H); 1,40 (s, 18 H); 2,77 (s, 4 H); 3,57 (s, 4 H); 3,67 (s, 4 H); 6,64 (d, 2H); 6,86 (s, 2H); 7,14 (s, 2H); 7,23(d, 4H).

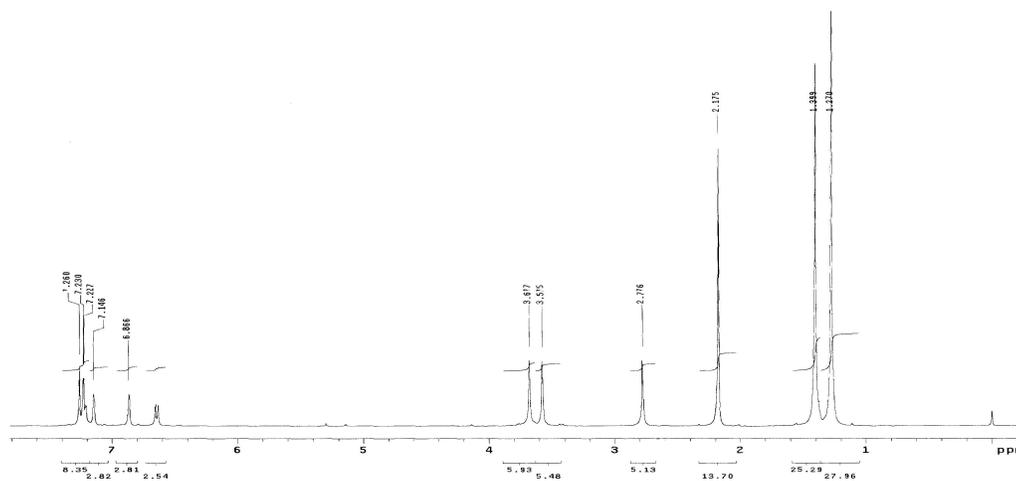
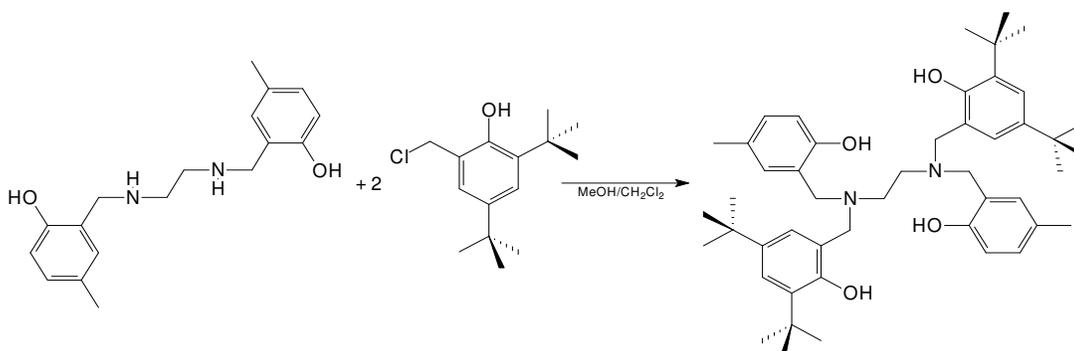


Figura 5 Espectro de RMN ^1H do ligante $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$ em CDCl_3 .

3.3.2 SÍNTESE DO *N,N*[BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-METILBENZIL)]-*N,N*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H₄BMTBEN



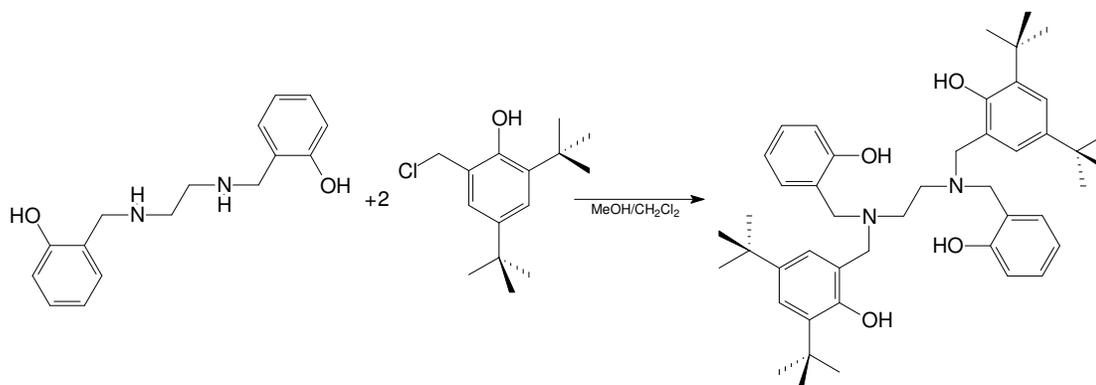
Em um béquer foram adicionados 2,44 g (8,2 mmol) da amina H₂BMBEM em 60 mL de uma solução 1:1 de diclorometano e etanol formando uma suspensão de cor creme. A esta mistura foram adicionados 2,28 mL (28 mmol; 59 g.mol⁻¹; 0,7255 g.cm⁻³) de trietilamina.

Em um balão de 125 mL foram dissolvidos 4,17 g (16,4 mmol) do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em 20 mL de diclorometano. Iniciou-se então a adição gradativa da amina formando uma solução amarelo claro.

Esta solução ficou sob agitação por 20 h sendo em seguida permaneceu sob refluxo por mais 3h. A solução resultante foi seca no rotaevaporador resultando um sólido amarelo. O sólido foi redissolvido em diclorometano e lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi separada e seca no rotaevaporador resultando um sólido de cor creme.

O produto foi recristalizado em acetona obtendo-se 3,83 g (5,2 mmol; 737,08 g.mol⁻¹) como um precipitado branco microcristalino, que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 6), e RMN ¹H (Figura 7). Rendimento 64 %. PF= 93-95 °C.

3.3.3 SÍNTESE DO N,N [BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL-5-BENZIL)]- N,N [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H₄BTBEN



Em um béquer foram dissolvidos 1,09 g (4 mmol) da amina H₂BBEN em 30 mL de uma solução 1:1 de diclorometano e etanol e 1 mL (12,3 mmol; 59 g.mol⁻¹, 0,7255 g.cm⁻³) de trietilamina.

Em um balão de 125 mL foram dissolvidos 2,04 g (8 mmol) do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em 10 mL de diclorometano.

O balão foi mantido em banho de gelo iniciando-se a adição gradativa da amina, formando uma solução amarelo claro. Terminada a adição, a solução permaneceu sob agitação em banho de gelo por 1h e mais 20 h a temperatura ambiente. Em seguida a solução permaneceu sob refluxo por mais 45 min. A solução resultante foi seca em rotaevaporador resultando um sólido amarelo claro. Este sólido foi redissolvido em diclorometano e lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi separada e seca em rotaevaporador resultando um sólido de cor creme.

O produto foi recristalizado em acetona obtendo-se 1,70 g (2,4 mmol, 709,03 g.mol⁻¹) de um precipitado branco microcristalino que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 8) e RMN 1H (Figura 9). Rendimento 60 %. PF = 182-184 °C.

IV (KBr) em cm^{-1} : $\nu(\text{OH}_{\text{fenol}})$ 3350; $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2958; $\nu(\text{C=C})$ 1600-1458; $\delta(\text{OH})$ 1350; $\nu(\text{C-O})$ 1236; $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$ 754.

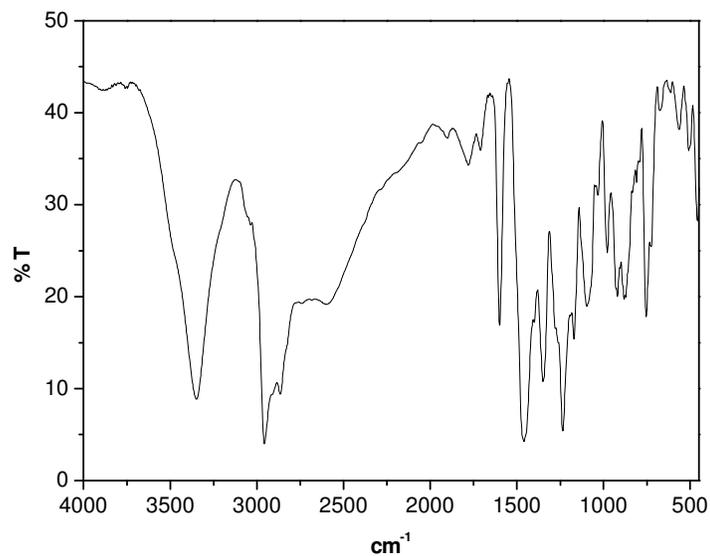


Figura 8 Espectro no IV do ligante H_4BTBEN em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (200 MHz; CDCl_3), em ppm: 1,32 (s, 18H); 1,38 (s, 18 H); 2,86 (s, 4 H); 3,69 (s, 4 H); 3,74 (s, 4H); 6,81 (s, 4H); 6,84 (s, 2H); 7,00 (d, 4H); 7,16(d, 2H).

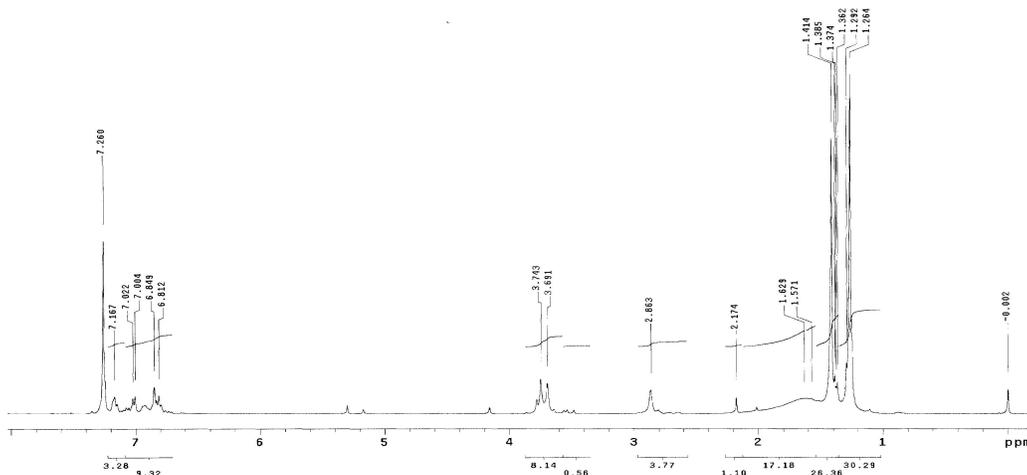
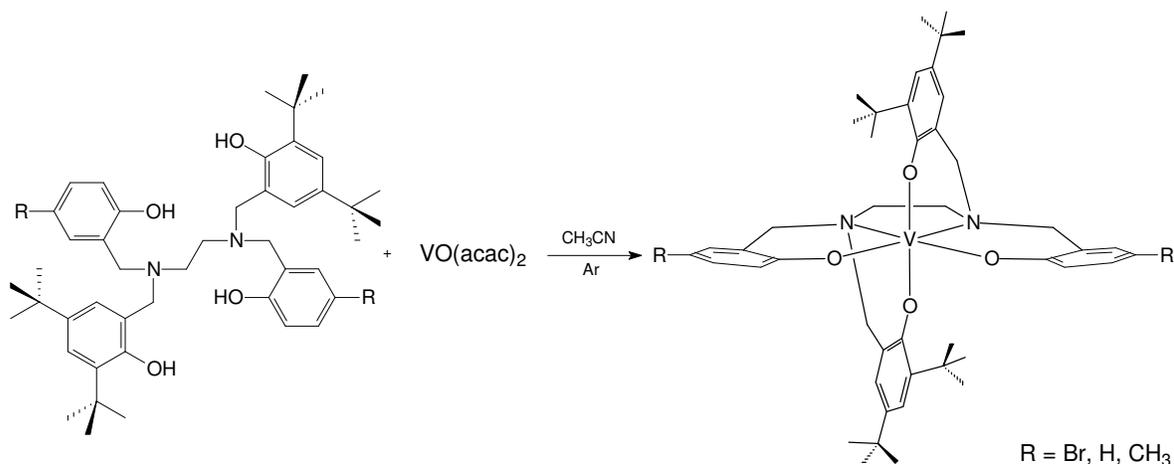


Figura 9 Espectro de RMN ^1H do ligante H_4BTBEN em CDCl_3 .

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

3.4.1 SÍNTESE GERAL DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO



Em um béquer contendo 50 mL de acetonitrila de grau espectroscópico sob atmosfera inerte de argônio dissolveu-se 1 mmol do ligante, sob agitação e aquecimento moderado. Esta solução foi adicionada a um balão de 250 mL contendo 0,265 g (1 mmol, 265,16 g.mol⁻¹) de VO(acac)₂ em 20 mL de acetonitrila, sob atmosfera inerte de argônio, formando uma solução violeta escuro. Após 1h e 30 min em refluxo a solução foi resfriada e filtrada, sendo um precipitado microcristalino de coloração púrpura isolado e lavado com acetonitrila. Os rendimentos mostrados na Tabela 2 foram calculados com base nos ligantes.

Tabela 2 Rendimentos dos complexos sintetizados

| Ligante | Complexo | Rendimento |
|------------------------|--------------------|------------|
| H ₄ BBrTBEN | [V(BBrTBEN)] – (1) | 72 % |
| H ₄ BTBEN | [V(BTBEN)] – (2) | 69 % |
| H ₄ BMTBEN | [V(BMTBEN)] – (3) | 77 % |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações e respectivas discussões relativas às sínteses dos ligantes e complexos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTES

Os ligantes H₄BBrTBEN, H₄BMTBEN e H₄BTBEN foram obtidos com bons rendimentos de acordo com as rotas sintéticas descritas na seção experimental. Esses compostos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio apresentando um grau de pureza adequado para a utilização nas sínteses dos complexos.

4.1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV

Todos os ligantes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e as principais bandas foram atribuídas²⁰ de modo a serem utilizadas para acompanhar a formação dos compostos em cada etapa da reação. A Tabela 3 apresenta as principais bandas e atribuições para os ligantes H₄BBrTBEN, H₄BMTBEN e H₄BTBEN.

Tabela 3 Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , do espectro no infravermelho para os ligantes $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$, H_4BMTBEN e H_4BTBEN .²⁰

| Atribuições | $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$ | H_4BMTBEN | H_4BTBEN |
|----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ | 2956 | 2958 | 2958 |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$ | 1598 – 1476 | 1606 – 1472 | 1600 – 1458 |
| $\delta(\text{O-H})$ | 1364 | 1364 | 1350 |
| $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$ | 1266 | 1252 | 1236 |
| $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$ | 766 | 770 | 754 |

Como pode ser observado na Tabela 3, destacam-se para todos os ligantes as bandas referentes aos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis fenólicos, bem como uma banda em 1266, 1252, 1236 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações C-O dos fenóis para os ligantes $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$, H_4BMTBEN e H_4BTBEN , respectivamente. Modos vibracionais das deformações angulares fora do plano C-H_{Ar} também podem ser distintamente assinaladas em 766, 770 e 754, além dos modos vibracionais das deformações angulares no plano $\delta(\text{O-H})$ em 1364, 1364 e 1350 cm^{-1} , para os ligantes $\text{H}_4\text{BBrTBEN}$, H_4BMTBEN e H_4BTBEN , respectivamente.²⁰

4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO - RMN ^1H

A espectroscopia de RMN ^1H também foi uma ferramenta bastante útil para a caracterização de cada composto orgânico sintetizado. Os deslocamentos químicos e as integrações dos sinais observados nos espectros de RMN ^1H permitiram determinar o número de átomos de hidrogênio presentes em cada

composto. Os valores de deslocamento químico (δ_H em ppm), o número de átomos de hidrogênio correspondentes e as atribuições²⁰ dos sinais dos ligantes H₄BBrTBEN, H₄BMTBEN e H₄BTBEN estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹H em ppm para os compostos H₄BBrTBEN, H₄BMTBEN e H₄BTBEN.

| H ₄ BBrTBEN | H ₄ BMTBEN | H ₄ BTBEN |
|------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1,27 (s, 18H) | 1,26 (s, 21H) | 1,32 (s, 18H) |
| 1,40 (s, 18H) | 1,40 (s, 21H) | 1,38 (s, 18H) |
| 2,77 (s, 4H) | 2,76 (s, 4H) | 2,86 (s, 4H) |
| 3,57 (s, 4H) | 3,56 (s, 4H) | 3,69 (s, 4H) |
| 3,67 (s, 4H) | 3,67 (s, 4H) | 3,74 (s, 4H) |
| 6,64 (d, 2H) | 6,60 (d, 2H) | 6,81 (s, 4H) |
| 6,86 (s, 4H) | 6,86 (d, 4H) | 6,84 (s, 2H) |
| 7,14 (s, 2H) | 6,91 (d, 2H) | 7,00 (d, 4H) |
| 7,23 (d, 2H) | 7,21 (s, 2H) | 7,16 (d, 2H) |

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados via condutividade, IV, Uv-Vis e eletroquímica.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no IV é geralmente utilizada como uma análise preliminar uma vez que a formação dos mesmos pôde ser acompanhada pela presença das bandas características do ligante, indicando a presença do mesmo nos

compostos isolados. Na Tabela 5 estão apresentadas as principais bandas e atribuições²⁰ para os complexos **1**, **2** e **3**.

Tabela 5 Principais bandas e atribuições²⁰ em cm^{-1} dos espectros no infravermelho para os complexos **1**, **2** e **3**.

| Atribuições | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| $\nu (\text{C-H}_{\text{alif}})$ | 2948 | 2950 | 2954 |
| $\nu (\text{C=C})$ | 1588 | 1594 | 1606 |
| $\nu (\text{C-O})$ | 1248 | 1262 | 1266 |
| $\delta (\text{C-H}_{\text{ar}})$ | 756 | 754 | 756 |

A maior evidência da complexação dos ligantes ao centro metálico é a ausência da banda em torno de 1364 e 1350 nos espectros dos complexos referente a deformação angular no plano da ligação O-H dos fenóis que estavam presentes nos espectros dos ligantes livres, o que indica a desprotonação de todos os grupos fenólicos e sua conseqüente coordenação ao metal. Também é importante observar a ausência da banda de média intensidade entre 900 e 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação V=O, o que indica a formação de complexos não oxo. As Figuras 10, 11 e 12 mostram a sobreposição espectral no IV para os ligantes e seus respectivos complexos.

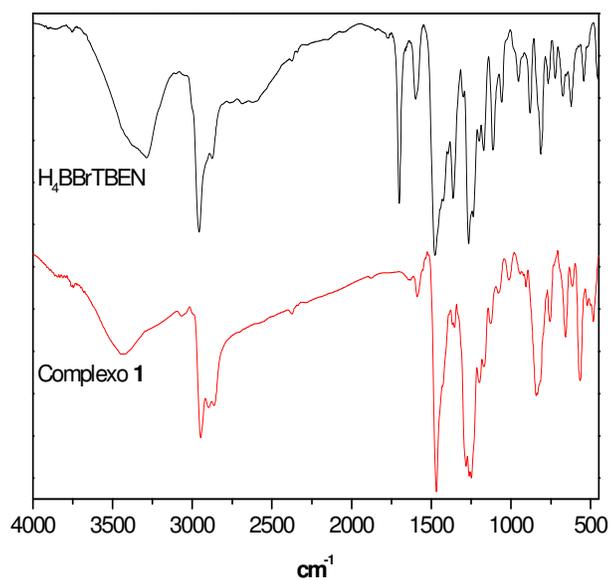


Figura 10 Sobreposição espectral no IV: ligante $H_4BBrTBEN$ e complexo **1**, em pastilhas de KBr.

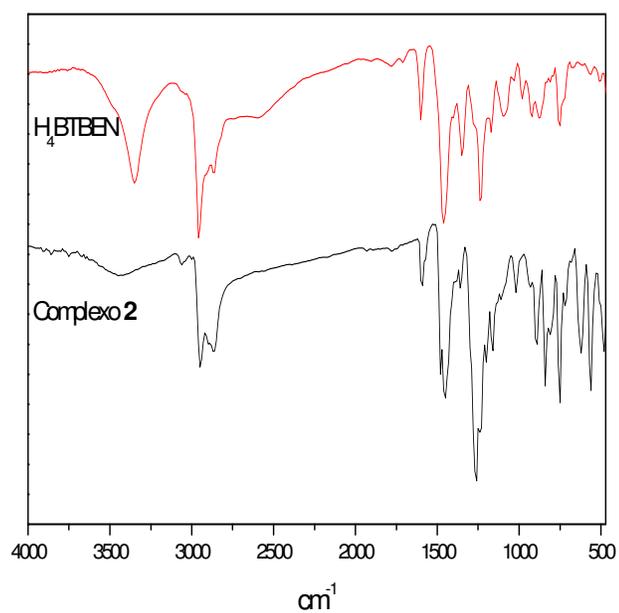


Figura 11 Sobreposição espectral no IV: ligante H_4BTBEN e complexo **2** em pastilhas de KBr.

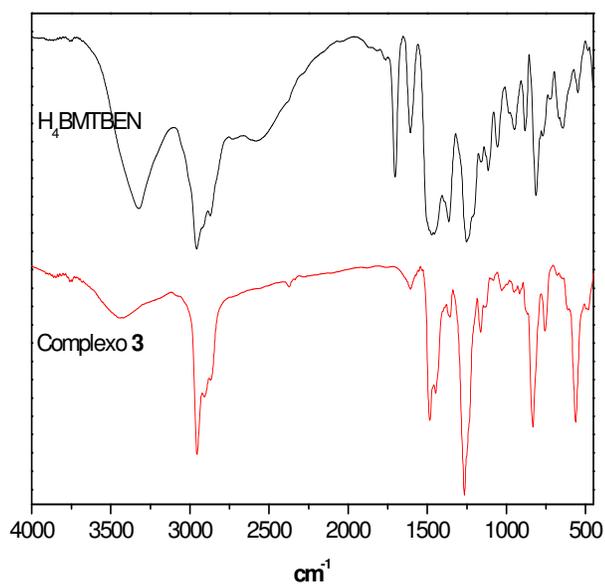


Figura 12 Sobreposição espectral no IV: ligante H₄BMTBEN e complexo **3** em pastilhas de KBr.

4.2.2 CONDUTIVIMETRIA

Os complexos **1**, **2** e **3**, em acetonitrila, 25 °C e concentrações 1×10^{-3} mol.L⁻¹, não apresentaram condutividade, característica de soluções de não eletrólitos.²⁵ Portanto nessas condições, estes compostos de vanádio(IV) apresentam carga formal zero.

4.2.3 ELETROQUÍMICA

O estudo eletroquímico dos complexos sintetizados foi realizado através de voltametria cíclica em acetonitrila, na faixa de potencial de 2,0 a -2,0 volts. Todos os potenciais redox foram referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) através do padrão interno ferroceno, conforme resumido na Tabela 6.

Os voltamogramas cíclicos dos três complexos (Figuras 13, 14 e 15) apresentaram duas ondas *quasi-reversíveis* atribuídas aos processos de transferência de um elétron referente aos pares redox $V^{V/IV}$ e $V^{IV/III}$ como demonstrado no esquema abaixo.

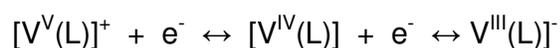


Tabela 6 $E_{1/2}$ x NHE e σ_p para os grupos substituintes. Velocidade de varredura $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

| Complexo | Substituinte | σ_p | $E_{1/2}$ (mV vs NHE) | |
|---------------|------------------|------------|-----------------------|------------------|
| | | | V^{IV}/V^V | V^{IV}/V^{III} |
| V[BBrTBEN](1) | -Br | 0,26 | 444 | -505 |
| V[BTBEN] (2) | -H | 0,00 | 315 | -663 |
| V[BMTBEN] (3) | -CH ₃ | -0,14 | 238 | -730 |

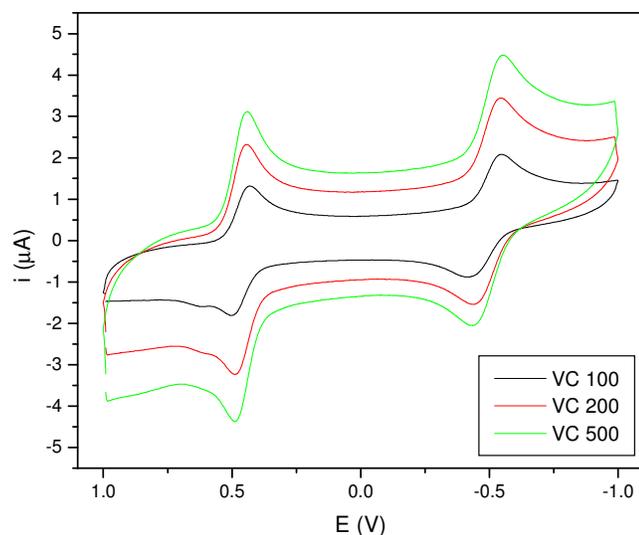


Figura 13 Voltamograma cíclico do complexos V[BBrTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF₆; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.

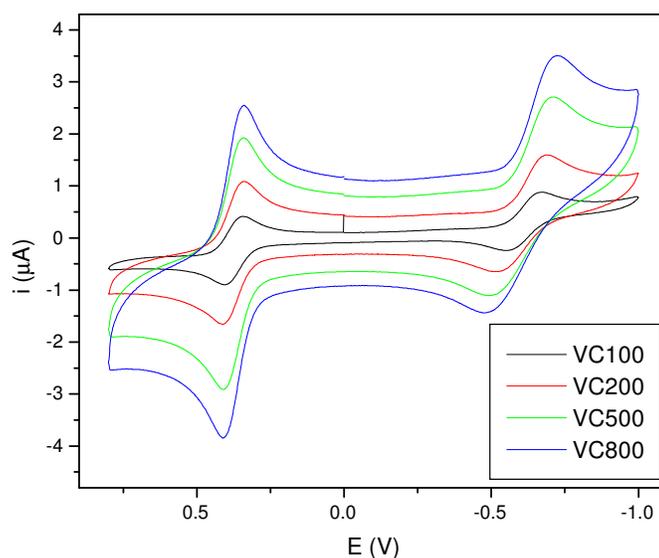


Figura 14 Voltamograma cíclico do complexo V[BTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF₆; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.

De acordo com os dados obtidos através dos voltamogramas para os complexos sintetizados, pode-se observar que o efeito do grupo substituinte bromo ligado aos fenolatos dos complexos, deslocou o potencial redox para valores menos negativos, ou seja, um deslocamento anódico dos $E_{1/2}$ dos complexos.

Já quando o grupo substituinte é o metil foi possível observar um deslocamento do potencial redox para valores mais negativos, deslocamento catódico. Estes fatos estão de acordo com uma variação de densidade eletrônica dos grupos fenolatos sobre o vanádio, provocada pelos grupos substituintes na posição *para* aos átomos de oxigênio fenólicos. O grupo bromo é um grupo que retira a densidade eletrônica sobre o metal tornando mais fácil a sua redução.

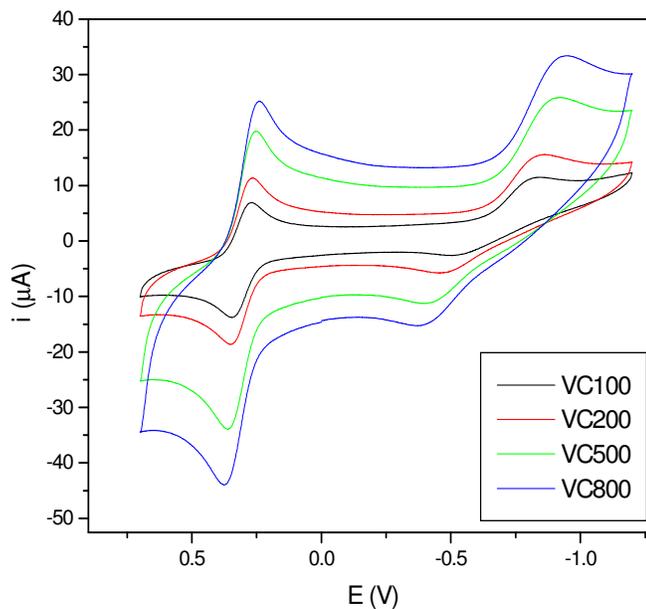


Figura 15 Voltamograma cíclico do complexo V[BMTBEN], com velocidade de varredura variando de 100 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF_6 ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.

As correlações lineares obtidas a partir dos gráficos entre os potenciais redox ($V^{IV/V}$; $V^{III/IV}$) vs parâmetro de Hammett para os complexos **1**, **2** e **3** (Figura 16 e Figura 17) comprovaram que as propriedades eletroquímicas dos centros metálicos estão de acordo com a série de Hammett considerando-se os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes Br, H, e CH_3 nas posições *para* ao grupo fenolato.

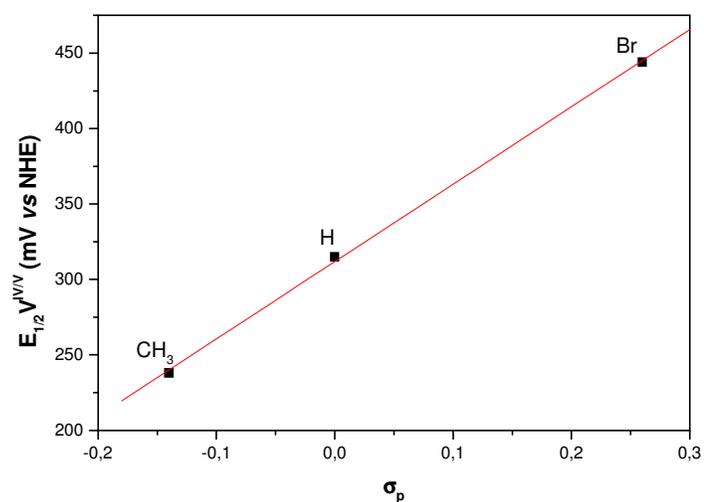


Figura 16 Gráfico dos potenciais de meia onda ($V^{IV/V}$) vs parâmetros de Hammett para os complexos **1**, **2** e **3**. $R = 0,99964$.

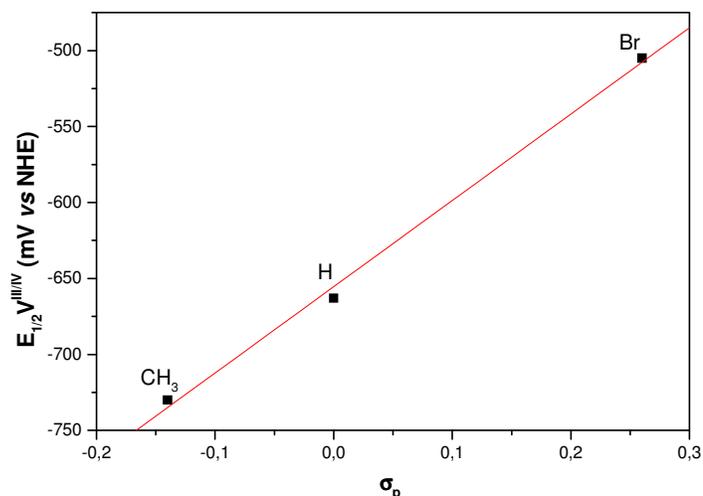


Figura 17 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{III}/V^{IV}) vs parâmetros de Hammett para os complexos **1**, **2** e **3**. $R = 0,99832$.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2** e **3** foram investigados na região entre 350 e 800 nm, utilizando-se como solvente acetonitrila (CH_3CN) de grau espectroscópico. No espectro do complexo **1** foi possível distinguir uma banda de transferência de carga e nos espectros dos complexos **2** e **3** foi possível observar duas bandas de transferência de carga, na região de 400 a 700 nm. Essas bandas estão associadas a duas transições de carga (TCLM) do tipo ligante \rightarrow metal que se originam dos diferentes comprimentos de ligação V-O dos fenolatos coordenados axialmente e equatorialmente ao centro metálico.

Os diferentes comprimentos das ligações V-O são resultado de uma distorção da estrutura regular octaédrica do complexo, onde ocorre um alongamento das ligações axiais e um encurtamento das ligações equatoriais. Este é um exemplo do efeito Jahn-Teller.

Nas Figura , 19 e 20 apresentam-se os espectros eletrônicos dos compostos **1**, **2** e **3** e na Tabela 7 são apresentados os comprimentos de onda e os coeficientes de absorvidade molar para os mesmos.

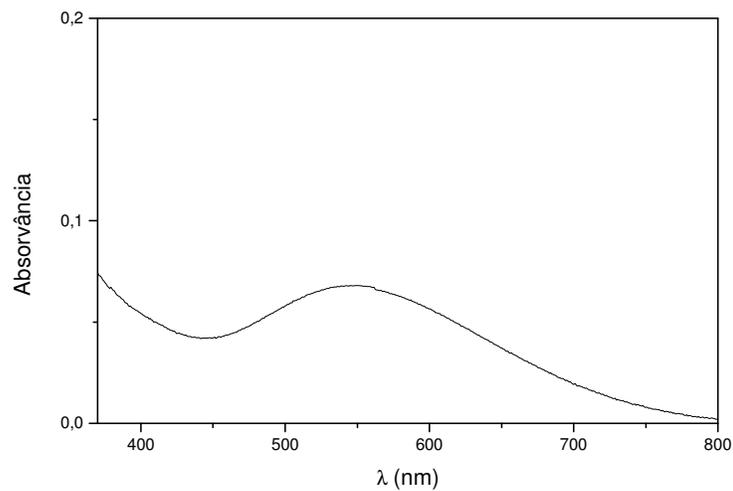


Figura 18 Espectro eletrônico de complexo **1** em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

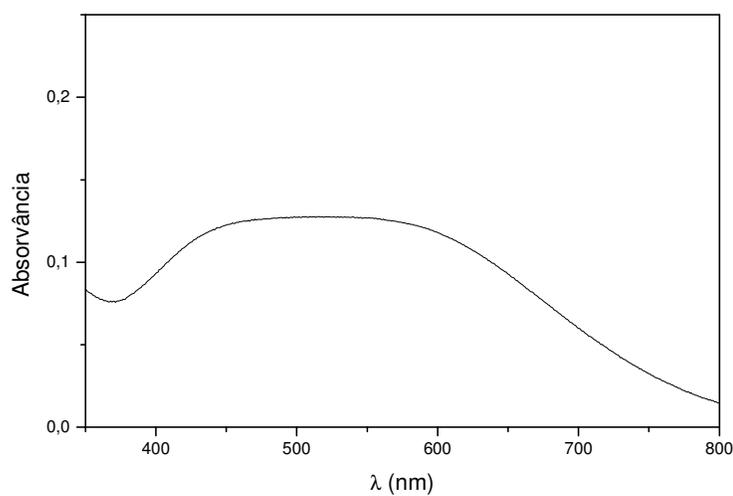


Figura 19 Espectro eletrônico de complexo **2** em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

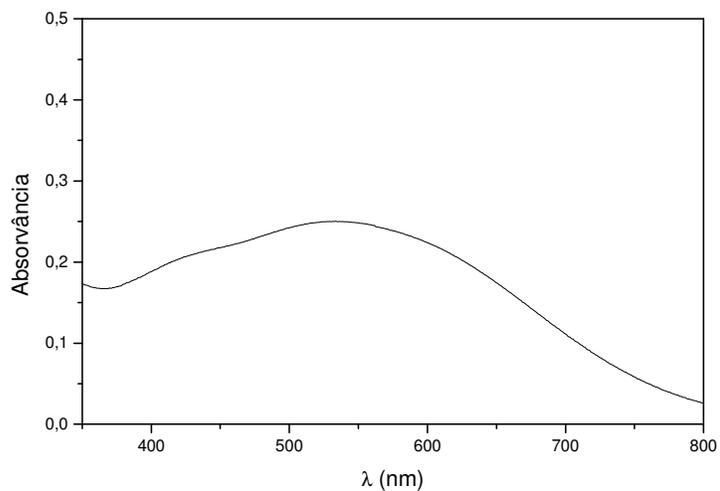


Figura 20 Espectro eletrônico de complexo **3** em acetonitrila. $[\text{complexo}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Tabela 7 Máximos de Absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para os complexos **1**, **2** e **3**, em acetonitrila.

| Complexo | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)/ $[\epsilon]$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)/ $[\epsilon]$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | - | 546(4140) |
| 2 | 463(7720) | 555(7720) |
| 3 | 440(8560) | 560(9760) |

4.2.5 PROPOSIÇÃO PARA AS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS **1**, **2** e **3**

Considerando-se os dados experimentais obtidos tais como: ausência da deformação angular no plano $\delta(\text{O-H})$; condutividade; presença de dois processos redox; presença de duas bandas de transferência de carga atribuídas a diferentes comprimentos da ligação V-O dos fenolatos coordenados equatorialmente e axialmente¹⁹, sugere-se que o vanádio apresenta uma coordenação pseudo octaédrica, para os compostos **1**, **2** e **3**, na qual uma das duas metades simétricas dos ligantes ocupa uma das faces do octaedro (Figura 21). Os nitrogênios amínicos e dois oxigênios fenólicos, *cis* entre si, formam o plano equatorial da molécula. Os átomos de oxigênio fenólicos remanescentes, mutuamente *trans*, completam a esfera de coordenação, similarmente ao $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{TBEN})]$ publicado por Ceccato.¹⁹

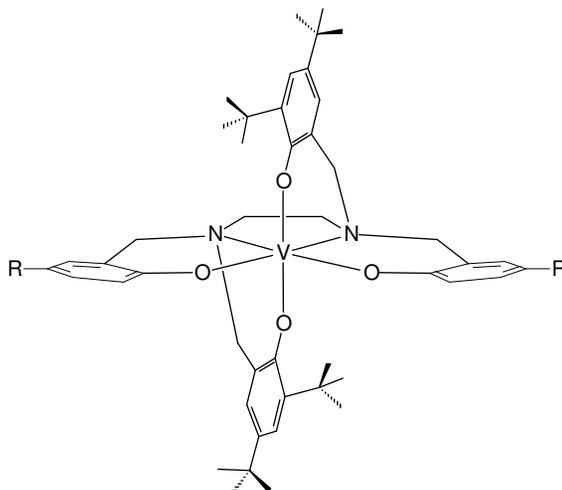


Figura 21 Representação esquemática da estrutura proposta para os complexos **1**, **2** e **3**, onde R = Br, H e CH₃ respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Os ligantes H₄BBrTBEN, H₄BTBEN, H₄BMTBEM, foram sintetizados com sucesso, apresentando grau de pureza e rendimentos adequados para a síntese de compostos de coordenação sendo caracterizados por RMN ¹H e infravermelho.

A partir destes ligantes foram sintetizados novos complexos mononucleares de vanádio(IV) não-oxo que foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, eletroquímica (voltametria cíclica), espectroscopia eletrônica e condutivimetria.

O espectro de infravermelho dos complexos **1**, **2** e **3** demonstraram o desaparecimento da deformação angular no plano do OH dos grupos fenólicos $\delta(\text{O-H})$ dos ligantes livres na faixa de 1350 a 1364 cm⁻¹, sendo uma evidência da coordenação dos grupos fenólicos.

Os ligantes quelatos do tipo N₂O₄ contendo quatro grupamentos fenólicos estabilizam o estado de oxidação +4 do vanádio.

Os estudos eletroquímicos dos complexos demonstraram os efeitos dos grupos substituintes ligados a posições *para* aos grupos fenólicos coordenados ao metal, onde o substituinte bromo deslocou os potenciais redox para valores mais positivos e o substituinte metila deslocou os potenciais redox para valores mais negativos conforme demonstrado na Tabela 6.

Através do gráfico entre os potenciais de meia onda V^{IV/V} e V^{III/IV} vs parâmetros de Hammett para os complexos **1**, **2** e **3** foram obtidas correlações lineares de 0,99964 e 0,99832 respectivamente, comprovando os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes sobre o centro metálico.

6 PERSPECTIVAS

Apesar de todos os esforços não foi possível isolar monocristais adequados para a resolução de suas estruturas cristalinas por difratometria de raios X. Outras tentativas de isolar monocristais adequados à resolução da estrutura por difratometria de raios X desses complexos devem ser realizadas.

Para uma melhor compreensão dos efeitos dos substituintes ligados a posições *para* aos grupos fenolatos é possível sintetizar novos ligantes e seus respectivos complexos de vanádio(IV) não-oxo contendo outros grupos substituintes, como os grupos nitro (NO₂) e metóxi (-OCH₃) e associa-los aos parâmetros de Hammett.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NEVES, A. **Química Bioinorgânica**. LED/UFSC. Florianópolis: EdUFSC, 2001.
- 2 COWAN, J. A. **Inorganic Biochemistry – an introduction**. 2^a Ed. New York: 2Ed. Wiley – VCH, 1993.
- 3 LIPPARD, S. J., BERG, J. M. **Principles of Bioinorganic Chemistry**. Califórnia: University Scienc Books (1994).
- 4 STOECKER, B. J, HOPKINS, L. L. **Vanadium Biochemistry of the Essencial Ultrance Elements**, Earl Trieden NY: 239 – 255 (1984).
- 5 REHDER, D. **The Bioinorganic Chemistry of Vanadium**. *Angew. Chem.* 30: 148 – 167 (1991).
- 6 BUTLER, A. CARRANO, C. J. **Coordenation chemistry of vanadium in biological systems**. *Coord. Chem. Rev.*, v. 109, p. 61-105,1991.
- 7 WEVER, R. KUSTIN, K. **Vanadium: A biologically relevant element**. *Adv. Inorg. Chem.*, v. 35, p. 81- 115, 1990
- 8 4A – KUSTIN, K. McLEOD, G. C. **Vanadium and other metal ions in the physiological ecology of marine organisms**. *Structure and Bonding*, v. 53, p. 139 -160, 1983.
- 9 VOGEL, H. J., ARAMINI, J. M., SAPONJA, J. A. **Spectroscopy Studies of the Interaction of Aluminum(III) With Transferrins**. *Coordination Chemistry Reviews*, 149: 193 – 229 (1996).
- 10 SHARMA, R. P., FLORA, S. J. S., DROW, D. B. **Persistence of vanadium compounds in lungs after intratacheal instillation in rats**. *Toxicology and Idustrial Health.*, v.3, n.3, 1987.
- 11 MEYEROVITCH, J., SHECHTER, Y., AMIR, S. **Vanadate stimulates in vivo glucose uptake in brain and arrests food intake and body weight gain in rats**. *Physiol. Behav.*, v.45, p.1113 – 1116, 1989.
- 12 DJORDJEVIC, C. and WAMPLER, G. L. J. *Inorg. Biochem.*, 25: 51 (1985).
- 13 THOMPSON, H. J., CHASTEEN, N. D. and MEEKER, L. D. **Dietary Vanadyl (IV) sulfate inhibits chemically – induced mammary carcinogenesis.**, 5 : 849 – 851 (1984).

- 14 JONES, C. J. ***A Química dos Elementos dos Blocos d e f.*** Porto Alegre, Bookman : 92 – 95 (2001).
- 15 MARCH, J. ***Advanced Organic chemistry. Reactions, Mecanisms, and Structure.*** 4th Edition : 273 – 286 (1992).
- 16 MORRISOM, R and. BOYD, R. ***Química Orgânica.*** Fundação Caloust Gulbenkian, 10^a edição : 954 – 955 (1993).
- 17 SOKOLOWSKI, A., MULLER, J., WEYHERMULLER, T., SCHNEPF, R., HILDENBRANT, K. BOTHE, E., WIEGHARDT, K. Phenoxy Radical Complexes of Zinc(II), ***Journal of the American Chemical Society***, v.119, p.8889-8900, 1997.
- 18 LANZMASTER, M., Estudo da influência de grupos retiradores de elétrons em novos complexos de vanádio(III) e (IV) como Modelos para as Vanádio-Transferrinas, ***Dissertação de mestrado***, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999, 106p.
- 19 CECCATO, A. S., Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos complexos de vanádio de importância bioinorgânica, ***Tese de doutorado***, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993, 206p.
- 20 SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., ***Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos***, Editora LTC, Traduzido por ALENCASTRO, R. B, WIRCKER, L., GIL, R. A. S., 5^a ed, 1994. 387p.
- 21 CANTLEY, L. C. Jr., AISEN, P. ***The fate of cytoplasmic vanadium: Implications on (Na, K) – ATPase inhibition.*** J. Biol. Chem., v. 254, n.6, p. 1781 – 1784, 1979.
- 22 FARREL, J. R., HIGHAM, C. S., DOWLING, P. D., SHAW, D. J., CETIN, A., ZIEGLER, C. J. ***Multidentate aminophenol ligands prepared with Mannich condensations.*** Tetrahedron Letters, v.47, p.4419 - 4423, 2006.
- 23 TSUCHIMOTO, M., ISHII, T., IMAKOA. T., YAMAMOTO, K. ***Synthesis and Electrochemical Propreties of Oxovanadium Complexes with a Pentadentate Schiff Base Ligands.*** The Chemical Society of Japan, v.77, p.1849 – 1854, 2004.
- 24 CHAUHURI, P., PAINE, T. K., WEYHERMULLER, T., SLEP, L. D., NEESE, F., BILL, E., BOTHE, E., WIEGHADT, K. ***Nonoxovanadium(IV) and***

Oxovanadium(V) Complexes with Mixed O, X, O-Donor Ligands (X = S, Se, P, or PO). Inorganic Chemistry, v.43, p.7324 - 7338.

25 GEARY, W. J. Characterization of Coordination Compounds. **Coordination Chemistry Review**, v. 7, p.81-122,1971.