

VITOR CORREA WEISS

**Complexos de Vanádio (IV) não oxo: Estudo dos
efeitos eletrônicos de grupos doadores e
retiradores de elétrons**

Florianópolis

2009

VITOR CORREA WEISS

Complexos de Vanádio (IV) não oxo: Estudo dos efeitos eletrônicos de grupos doadores e retiradores de elétrons

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador - UFSC

Prof. Dr. Augusto Susin Ceccato
Co-orientador - UFSC

Prof. Dr. Gustavo A. Micke
UFSC

Prof. Dr. José Roberto Bertolino
UFSC

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos
UFSC

Florianópolis, 14 de Agosto de 2009

Dedico este trabalho a toda a minha família e amigos que sempre me apoiaram e me ajudaram a chegar até aqui, principalmente a 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 de todos os meus trabalhos.

Ao professor Ademir Neves, pela orientação, 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, Rafael, Fernando, Tiago, Geovana e demais colegas do LABINC, pela amizade, constante apoio na realização deste trabalho e pelos conhecimentos a mim transmitidos.

Aos amigos Junior, Vinicius e Lucas pela constante presença, apoio e amizade em todos os momentos.

“A ignorância gera confiança com mais frequência do que o conhecimento: são aqueles que sabem pouco, e não aqueles que sabem muito, que tão positivamente afirmam que esse ou aquele problema jamais será resolvido pela ciência.”

Charles Darwin

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 btben-Br	<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 btben	<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-CH ₃	<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 btben-NO ₂	<i>N,N</i> [bis-(2-hidróxibenzil-5-nitrobenzil)]- <i>N,N</i> [bis-(2-hidróxi-3,5-di- <i>terc</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 altera a densidade eletrônica sobre os centros metálicos e a estabilidade dos mesmos, afetando os potenciais de oxirredução dos íons metálicos.

Neste sentido, apresenta-se neste trabalho a síntese e caracterização de quatro novos ligantes $H_4btben-Br$, $H_4btben-NO_2$, H_4btben e $H_4btben-CH_3$, que diferem exclusivamente na presença dos grupos substituintes Br, NO_2 , H e CH_3 nas posições *para* aos grupos fenolatos, e seus respectivos complexos de vanádio(IV) não-oxo, com o objetivo de estudar a variação no potencial redox do metal devido a presença desses substituintes

Os complexos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, UV-Vis e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Os complexos $[V(btben-NO_2)]$ e $[V(btben)]$ também foram caracterizados através de suas estruturas cristalinas por difração de raios X.

Para estudar a influência no potencial redox do íon metálico pelos quatro grupos substituintes Br, NO_2 , H e CH_3 , 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, onde se observou uma correlação linear, demonstrando uma influência direta dos grupos nos potenciais redox desses complexos.

ABSTRACT

An important characteristic of transition metals is their diverse oxidation states in biological systems. The redox potential depends not only on the nature of metal ion but the presence of a ligand coordinated to the metal center affecting the electronic density and the stability of these metals.

In this sense, herein is presented the synthesis and characterization of four new ligands H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben and H₄btben-CH₃, that differs in the presence of substituents Br, NO₂, H and CH₃ in the *para*- position at the phenolate groups and their vanadium(IV) non-oxo complexes.

The complexes were characterized by infrared, UV-Vis and EPR spectroscopies. The single-crystal-x-ray analysis of complexes [V(btben-NO₂)] and [V(btben)] were also performed.

The complexes were also characterized by cyclic voltammetry and the effect of the *para* substituent, Br, NO₂, H e CH₃, in the ligand showed a linear dependency on the Hammett constants, showing a direct influence of the substituents in the redox potential of the complexes.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
SUMÁRIO.....	9
ÍNDICE DE TABELAS	12
ÍNDICE DE FIGURAS	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Química Bioinorgânica.....	15
1.2 Vanádio em Sistemas Biológicos	17
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	24
2.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	24
2.1.1 MATERIAIS	24
2.1.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	24
2.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho - IV	24
2.1.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ..	25
2.1.2.3 Espectroscopia eletrônica – UV/Vis.....	25
2.1.2.4 Condutivimetria.....	25
2.1.2.5 Eletroquímica.....	26
2.1.2.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	26
2.1.2.7 Difração de Raios X de Monocristais.....	26
2.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES	27
2.2.1 SÍNTESE DO N,N'-BIS(2-HIDRÓXI-5- BROMOBENZIL)ETILENODIAMINA – H ₂ bben-Br.....	27

2.2.2	SÍNTESE DO N,N' -BIS(2-HIDRÓXI-5-NITROBENZIL)ETILENODIAMINA – $H_2bben-NO_2$	27
2.2.3	SÍNTESE DO N,N' -BIS(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)ETILENODIAMINA – $H_2bben-CH_3$	28
2.2.4	SÍNTESE DO N,N' -BIS(2-HIDRÓXIBENZIL)-ETILENODIAMINA – H_2bben	29
2.2.5	SÍNTESE DO 2-CLOROMETIL-4,6-DI- <i>TERC</i> -BUTILFENOL – $Clmdtbf$	30
2.3	SÍNTESE DOS LIGANTES.....	32
2.3.1	SÍNTESE DO N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-5-BROMOBENZIL)]- N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)] ETILENODIAMINA – $H_4btben-Br$	32
2.3.2	SÍNTESE DO N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-5-NITROBENZIL)]- N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA $H_4btben-NO_2$	34
2.3.3	SÍNTESE DO N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)]- N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – $H_4btben-CH_3$	36
2.3.4	SÍNTESE DO N,N' [BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL)]- N,N' [BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI- <i>TERC</i> -BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H_4btben	38
2.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	40
2.4.1	SÍNTESE GERAL DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	41

3.1.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV.....	41
3.1.2	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO - RMN ¹ H	43
3.1.3	Estrutura Cristalina por Difração de Raios X	44
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	45
3.2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	45
3.2.2	CONDUTIVIMETRIA	46
3.2.3	ELETROQUÍMICA	47
3.2.4	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	54
3.2.5	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)...	57
3.2.6	Estrutura Cristalina por Difração de Raios X	59
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns ³⁷	21
Tabela 2. Rendimentos dos complexos sintetizados.....	40
Tabela 3 Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , do espectro no infravermelho para os ligantes $\text{H}_4\text{btben-Br}$, $\text{H}_4\text{btben-NO}_2$, H_4btben e $\text{H}_4\text{btben-CH}_3$ ¹	41
Tabela 4 Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ^1H em ppm para os compostos $\text{H}_4\text{btben-Br}$, $\text{H}_4\text{btben-NO}_2$, H_4btben e $\text{H}_4\text{btben-CH}_3$...	43
Tabela 5 Principais bandas e atribuições ⁵¹ em cm^{-1} dos espectros no infravermelho para os complexos 1 , 2 , 3 e 4	45
Tabela 6 Potenciais redox para os complexos 1 a 4 . Velocidade de varredura $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	47
Tabela 7 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $\text{V}^{\text{IV}}[\text{btben-Br}]$	50
Tabela 8 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $\text{V}^{\text{IV}}[\text{btben-NO}_2]$	51
Tabela 9 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $\text{V}^{\text{IV}}[\text{btben}]$	51
Tabela 10 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $\text{V}^{\text{IV}}[\text{btben-CH}_3]$	51
Tabela 11 Máximos de Absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e coeficiente de absortividade molar (ϵ) para os complexos 1 , 2 , 3 e 4 em acetonitrila.	56
Tabela 12 Parâmetros A e g (10^{-4} cm^{-1}) dos complexos 1 , 2 , 3 e 4	58
Tabela 13 Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação para os complexos $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{btben-NO}_2)]$ e $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{tben})]$ ¹⁰	62
Tabela 14 Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{btben-NO}_2)]$ e $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{btben})]$	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura cristalina da Amavadina.....	18
Figura 2 Estrutura proposta para a $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$	19
Figura 3 Espectro no IV do ligante $H_4btben-Br$ em pastilha de KBr.	33
Figura 4 Espectro de RMN 1H do ligante $H_4btben-Br$ em $CDCl_3$	33
Figura 5 Espectro no IV do ligante $H_4btben-NO_2$ em pastilha de KBr.	35
Figura 6 Espectro de RMN 1H do ligante $H_4btben-NO_2$ em $CDCl_3$	35
Figura 7 Espectro no IV do ligante $H_4btben-CH_3$ em pastilha de KBr.....	37
Figura 8 Espectro de RMN 1H do ligante $H_4btben-CH_3$ em $CDCl_3$	37
Figura 9 Espectro no IV do ligante H_4btben em pastilha de KBr.	39
Figura 10 Espectro de RMN 1H do ligante H_4btben em $CDCl_3$	39
Figura 11 ORTEP ⁴⁷ do ligante $H_4btben-NO_2$	44
Figura 12 Sobreposição espectral no IV dos ligantes e dos complexos, em pastilhas de KBr.	46
Figura 13 Voltamograma cíclico do complexo 1 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. $^{45}Fc^+/Fc = 385\text{ mV}$	48
Figura 14 Voltamograma cíclico do complexo 2 , com velocidade de varredura variando de 50 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. $^{45}Fc^{0/+} = 362\text{ mV}$	48
Figura 15 Voltamograma cíclico do complexo 3 , 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. $^{45}Fc^{0/+} = 368\text{ mV}$	49
Figura 16 Voltamograma cíclico do complexo 4 , 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. $^{45}Fc^{0/+} = 336\text{ mV}$	50
Figura 17 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{IV}/V^V) vs parâmetros de Hammett para os complexos 1 , 2 , 3 e 4 . $R = 0,99954$. $E_{1/2}$ vs NHE.....	53

Figura 18 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{III}/V^{IV}) vs parâmetros de Hammett para os complexos 1 , 2 , 3 e 4 . $R = 0,99818$. $E_{1/2}$ vs NHE.....	53
Figura 19 Espectro eletrônico de complexo 1 em acetonitrila. [complexo] = 5×10^{-4} mol.L ⁻¹	54
Figura 20 Espectro eletrônico de complexo 2 em acetonitrila. [complexo]= $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	55
Figura 21 Espectro eletrônico de complexo 3 em acetonitrila. [complexo] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	55
Figura 22 Espectro eletrônico de complexo 4 em acetonitrila. [complexo] = $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	56
Figura 23 Espectro de EPR do complexo $[V^{IV}(\text{btben})]$ em diclorometano/acetonitrila 1:1.....	58
Figura 24 Espectro de EPR do complexo $[V^{IV}(\text{btben-CH}_3)]$ em diclorometano/acetonitrila 1:1.....	58
Figura 25 ORTEP ⁴² do complexo $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$	59
Figura 26 Figura da estrutura cristalina parcial do complexo $[V^{IV}(\text{btben})]$	60

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Química Bioinorgânica*

A Química Bioinorgânica é a ciência que estuda o papel das substâncias inorgânicas (especialmente de espécies metálicas) em sistemas biológicos. Este ramo da Ciência tem importância no estudo de proteínas de transferência de elétrons, atividade enzimática de metaloenzimas, transporte e armazenamento de metais em sistemas biológicos, proteínas de transporte e ativação de oxigênio molecular, entre outros.^{1,2}

A primeira metaloenzima a ter sua estrutura de raios X resolvida foi a urease, que possui níquel em seu centro ativo. Dorothy Crowfoot Hodgkin demonstrou a presença de cobalto na vitamina B₁₂, usada no tratamento da anemia perniciosa³

Hoje se sabe que 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.¹

Um grande número de metais de transição está envolvido diretamente em processos bioquímicos essenciais ou estão sendo utilizados como quimioterápicos ou ainda sob a forma de fármacos.¹ Um exemplo é o ferro que está presente na hemoglobina, por isso sua cor avermelhada, um dos responsáveis pelo processo de respiração. Outro exemplo é a platina, presente na cisplatina, agente antineoplásico muito conhecido.

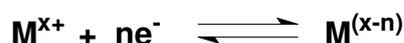
Normalmente, os metais são encontrados como constituintes naturais nas proteínas. As enzimas que contêm centros metálicos e que realizam funções catalíticas são denominadas de metaloenzimas; estas constituem uma classe especial de compostos bioinorgânicos.⁴

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. Assim, o campo de interesse da Química Bioinorgânica é o conhecimento das propriedades e funções dos íons metálicos nos organismos vivos.

De forma geral, os metais de transição podem ter diferentes estados de oxidação nas metaloproteínas, dependendo dos resíduos de aminoácidos aos quais se encontram ligados, ou ainda pela presença de outros metais, conferindo a essas metaloproteínas propriedades únicas.

A conversão de um estado de oxidação em outro, em solução, envolve a transferência de elétrons. Por convenção, este processo é descrito por uma equação de redução como⁵



O potencial de oxirredução de um complexo metálico não depende somente da natureza do íon metálico. A presença de um ligante coordenado ao metal afeta os potenciais de oxirredução dos íons metálicos, já que, dependendo do ligante, a estabilidade dos complexos será afetada.⁵

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 espera-se que a presença de substituintes retiradores de elétrons diminua a densidade eletrônica sobre o íon metálico, facilitando sua redução. Outros fatores, como a extensão da insaturação no ligante, também podem afetar o potencial de oxirredução. Quanto mais insaturações estiverem presentes no ligante, maior será a possibilidade de deslocalização dos elétrons adicionados, facilitando assim a redução do metal.⁵

O conhecimento dos estados de oxidação dos metais presentes nos sistemas biológicos também é muito importante, pois em geral poucos, ou até mesmo apenas um, estado de oxidação de um determinado metal faz com que este seja ativo para sua função.

1.2 Vanádio em Sistemas Biológicos

O elemento vanádio está distribuído nos solos e possui um papel muito importante em diversos sistemas biológicos.⁶ Este metal é essencial para o funcionamento da fixação de nitrogênio por bactérias como na *Nitrogenase Catalysis* e o íon vanadato é um grupo prostético nas vanádio haloperoxidasas provenientes de algas e fungos (*dematiaceous hyphomycetes*). Em humanos não está demonstrada a sua essencialidade, mas estudos já comprovaram que as espécies vanadil e vanadato, bem como alguns complexos de vanádio IV e V, são potentes miméticos para a insulina, mostrando-se como uma alternativa no tratamento da diabetes.^{7,8}

Apesar do vanádio possuir quatro estados possíveis de oxidação, os mais comuns de serem encontrados em sistemas biológicos são os estados IV e V. Vanádio III foi detectado em tunicatos e alguns tipos de vermes.⁹

Em pH neutro, o elemento vanádio é, na maioria das vezes, encontrado como vanadato e dependendo da variação do pH e concentração como oligômeros de vanadato incluindo dímeros, tetrâmeros, e até decâmeros. Em baixas concentrações, como na água do mar, somente a espécie monomérica está presente¹⁰. O íon vanadato, por ser um análogo estrutural do fosfato, possui efeitos inibitórios, estimulatórios e regulatórios em processos bioquímicos que na maioria dos casos ocorre devido à formação do intermediário enzima vanadato¹¹.

Sob condições fisiológicas o V^V é facilmente reduzido a V^{IV} por agentes redutores comuns. Em solução aquosa, a maior parte da espécie reduzida é encontrada como íon vanadil (VO²⁺), que forma fortes complexos com uma grande variedade de ligantes, incluindo proteínas.

O primeiro relato da ocorrência do vanádio em sistemas biológicos data de 1931,¹² quando foi encontrado esse íon em altas concentrações no fungo *Amanita muscaria*. Em outras espécies de *Amanita*, como *A. regalis* e *A. velatipes*, e de diversos tipos de cogumelos também foram encontradas altas concentrações do metal (maiores que 400 ppm).¹³ Aparentemente, nestes tipos de cogumelos o vanádio está presente no estado de oxidação IV. O primeiro espectro de EPR reportado de um extrato da cabeça de um cogumelo mostrou claramente um sinal característico de vanádio IV. O composto azul claro

contendo vanádio, que foi mais tarde isolado da *A. muscaria*, foi nomeado Amavadina. A estrutura cristalina da amavadina apresenta uma geometria incomum para o vanádio com um ambiente de coordenação octacoordenado com cinco centros quirais. (Figura 1) ^{13,14}.

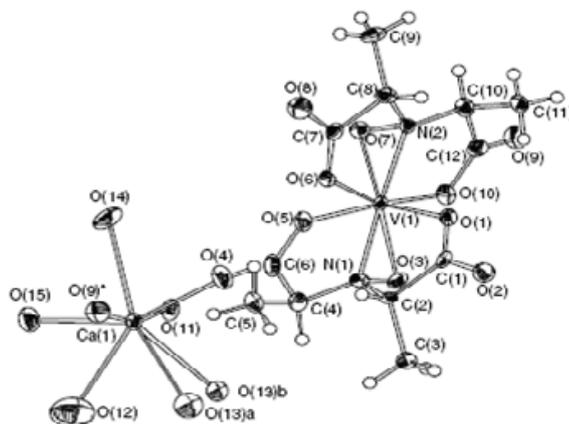


Figura 1 Estrutura cristalina da Amavadina.

Estudos têm demonstrado que a amavadina pode catalisar a oxidação de tióis aos correspondentes dissulfetos, além de possuir alguma atividade como peroxidase. Na presença de peróxido de hidrogênio ela é capaz de oxidar e catalisar a hidroxilação e oxigenação de substratos alquila e aromáticos. ^{11,15}

Estudos recentes mostraram que a amavadina pode converter etano em ácido acético na presença de peroxidodissulfato e ácido trifluoroacético. ¹⁶

A descoberta da importância biológica do vanádio desencadeou um grande interesse nos estudos da química bioinorgânica do metal. Nos organismos superiores o vanádio encontra-se ligado as transferrinas, formando as transferrinas modificadas de vanádio, [V(transferrinas)] (Figura 2), as quais provavelmente são responsáveis pelo transporte do vanádio nesses organismos. ^{1,17,18} 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, fluidos de secreção e leucócitos). ¹⁷

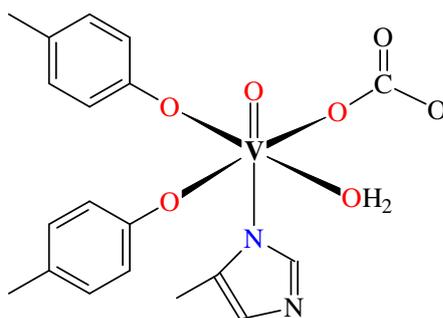


Figura 2 Estrutura proposta para a $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$.

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 à transferrina.^{17,19,20}

Alguns compostos de vanádio apresentam propriedades terapêuticas, seja na diminuição dos níveis de colesterol e açúcar, ou na dilatação dos vasos sanguíneos e propriedades diuréticas.²¹ Estudos com alguns complexos de peroxovanadato demonstraram possuir atividade anti-tumoral em determinadas formas de leucemia.²² A administração de VO^{+2} em dietas de ratos mostrou-se capaz de inibir a formação do câncer de mama.²³

Como já exposto, o elemento vanádio está presente em uma grande variedade de sistemas biológicos^{24,25}. Em sua maioria esse elemento apresenta-se na forma de vanádio oxo nos estados de oxidação IV e V ($V^{IV/V}=\text{O})^{+2/+3}$, como na amavadina e nas vanádio-transferrinas. Assim, a química de coordenação dos compostos contendo oxovanádio já está bem desenvolvida.

Por outro lado, pouco se sabe sobre acerca das propriedades dos compostos de coordenação contendo vanádio não-oxo, em particular propriedades espectroscópicas de ressonância paramagnética eletrônica - EPR. O íon vanadil ($V^{IV/V}=\text{O})^{+2/+3}$ é umas das formas mais estáveis para este metal, dominando assim a química de vanádio^{26,27}. Deste modo, há um grande interesse em desvendar a química que envolve complexos de vanádio não-oxo, uma vez que estes também já apresentaram importantes propriedades em processos de oxidorredução.

Buscando uma melhor compreensão a respeito da química de coordenação dos compostos de vanádio não-oxo tem-se utilizado compostos de baixa massa molar, pois estes costumam apresentar interessantes propriedades espectroscópicas. Complexos de vanádio(III),^{28,29,30} vanádio(IV) não oxo,^{28,31,32,24} vanádio(V) não oxo^{28,32} e vanádio(V) oxo³³ ligado a grupos fenolato ou catecolato^{34,35} descritos na literatura apresentam intensas bandas de transferência de carga do tipo ligante→metal.

Tendo como objetivo o aperfeiçoamento de modelos sintéticos para enzimas de vanádio, uma estratégia utilizada é o estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes eletrodoadores e retiradores sobre o centro metálico.³⁶

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.^{37,38}

Na década de 1930 Louis Plack Hammett estudando a acidez do ácido benzóico observou que a presença de grupos substituintes ligado ao anel aromático afetavam a constante de acidez (K_a) do ácido benzóico. Hammett constatou que para cada substituinte existe uma diferença de energia livre característica que poderia ser expressa matematicamente. Dessa forma Hammett construiu uma relação matemática que correlaciona os efeitos dos grupos substituintes sobre a constante de acidez do ácido benzóico.

A equação de Hammett descreve uma relação de energia linear livre relativas as taxas de reação e constantes de equilíbrio para muitas reações envolvendo ácidos benzóico e derivados do ácido benzóico com *meta* e *para*-substituintes uns aos outros com apenas dois parâmetros constantes: um substituinte constante e uma reação constante.^{39,40} Esta equação foi desenvolvida e publicada por Louis Plack Hammett em 1937^{41,42} sendo denominada equação de Hammett.

A idéia básica é que para quaisquer duas reações com dois reagentes aromáticos apenas diferindo no tipo de substituinte a mudança na energia livre de ativação é proporcional à mudança na energia livre de Gibbs.⁴³

Para um caso onde se tem *m*- e *p* - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$, Hammett estabeleceu as seguintes equações:

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \qquad \log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho.$$

A primeira equação relaciona a constante de equilíbrio, K, para uma reação de equilíbrio dada com um substituinte X em referência a constante K₀, quando X é um átomo de hidrogênio. A constante σ é uma constante que depende apenas substituinte X específico e ρ é a constante para uma reação sob determinadas condições que depende apenas do tipo de reação e não do substituinte utilizado.^{37, 38}

Na segunda equação, bastante semelhante a primeira, k₀ é a constante de velocidade para o hidrogênio e k é a constante de velocidade para um determinado grupo substituinte X.

A equação de Hammett 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.^{37,38} 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 comuns³⁷.

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

A diversidade de empregabilidade do vanádio nos sistemas biológicos, quando comparado com outros metais, é um dos responsáveis pelo crescente aumento no interesse da química de coordenação do vanádio.³⁵

Diante deste contexto, buscando uma melhor compreensão da química de coordenação dos compostos de vanádio não-oxo, o presente trabalho

apresenta uma série de compostos de vanádio não-oxo, como possíveis biomiméticos para algumas enzimas de vanádio.

OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar quatro novos ligantes N,O-doadores hexadentados com braços fenólicos R-substituídos (onde R = bromo, nitro, hidrogênio e metil).
- ✓ Sintetizar e caracterizar através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, complexos mononucleares de vanádio(IV) não-oxo com os ligantes supracitados.
- ✓ Estudar os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes sobre as propriedades do íon vanádio nos complexos sintetizados.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

2.1.1 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, 5-bromosalicilaldeído, salicilaldeído, 5-nitrosalicilaldeído, ferroceno, acetonitrila UV/HPLC, acetonitrila PA, diclorometano PA, isopropanol PA, metanol PA, tetrahidrofurano PA, etanol absoluto, éter etílico PA, acetona PA, acetilacetato de vanádio(IV). Foram purificados antes de utilizados os seguintes reagentes: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (recristalizado em etanol), cloreto de tionila, etilenodiamina e trietilamina foram destiladas sob pressão reduzida. O 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol foi sintetizado, purificado e caracterizado de acordo com procedimentos descritos na literatura.⁴⁴

2.1.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

2.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho - IV

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Varian 3100 FT-IR Excalibur Series, na região de 4000 a 500 cm^{-1} no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais, Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr (grau espectroscópico).

2.1.2.2 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.

2.1.2.3 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.

2.1.2.4 Condutivimetria

As análises de condutividade molar foram efetuadas em um condutímetro Schott-Geräte CG 853, utilizando-se acetonitrila (grau espectroscópico) e concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\Lambda_M = 1408 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ estabilizada com o auxílio de um banho termostatizado.

2.1.2.5 Eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato-galvanostato BAS-Epsilon.

Os experimentos foram realizados em acetonitrila de grau espectroscópico como solvente e concentração dos complexos da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹, sob atmosfera de argônio analítico, utilizando uma célula eletroquímica com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/Ag⁺. Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (0,1 mol.L⁻¹) foi utilizado como eletrólito suporte e ferroceno⁴⁵ como padrão interno.

2.1.2.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram adquiridos em solução do complexo em diclorometano à 77K. Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker ESP 300E X-band, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich.

2.1.2.7 Difração de Raios X de Monocristais

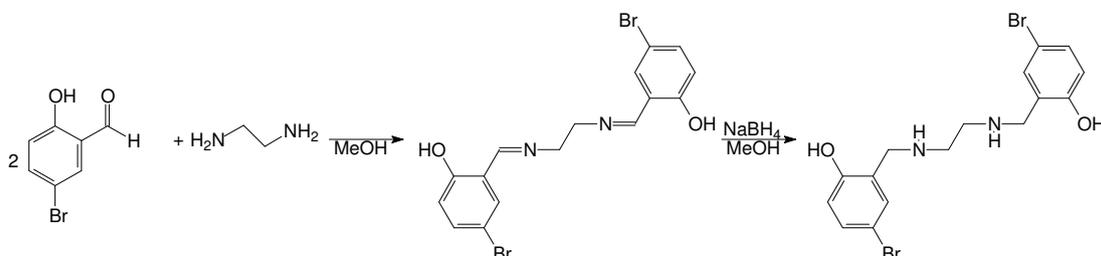
As análises cristalográficas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC pelo Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf Nonius, à temperatura ambiente.

As estruturas foram resolvidas utilizando o programa SHELXS⁴⁶, e refinadas com o SHELXL⁴⁶. As figuras foram criadas com o programa ORTEP.

47

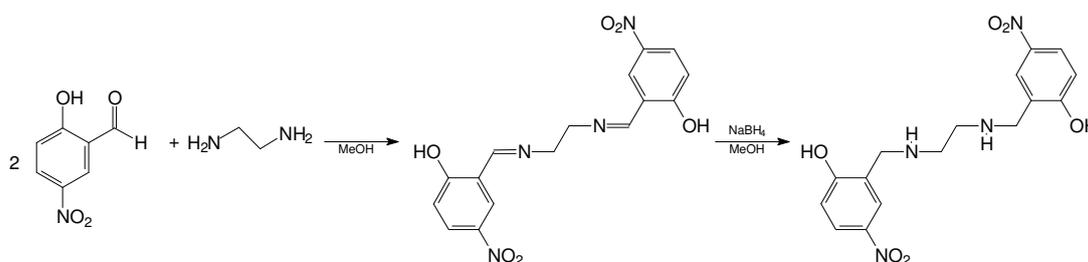
2.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES

2.2.1 SÍNTESE DO N,N' -BIS(2-HIDRÓXI-5-BROMOBENZIL)ETILENODIAMINA – $H_2b\text{ben-Br}$



O precursor $H_2b\text{ben-Br}$ foi sintetizado baseando-se na literatura.⁴⁸ A 50 mL de uma solução em THF, contendo 10,0 g (50 mmol) de 5-bromosalicilaldeído foram adicionados gota a gota e sob agitação, 1,7 mL (25 mmol) de etilenodiamina, formando em seguida um precipitado microcristalino amarelo. Após 5 minutos, 1,0 g (26,5 mmol; $37,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de borohidreto de sódio foi adicionado à suspensão em pequenas porções. A reação permaneceu sob agitação até a solução tornar-se incolor. O solvente foi então evaporado sob vácuo, resultando em um sólido amarelo, que foi lavado com metanol gelado e éter etílico. Foram obtidos 8,44 g (19,6 mmol; $430,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) do produto com rendimento de 67 % em relação ao 5-bromosalicilaldeído. P.F: $158 \text{ }^\circ\text{C}$. Os espectros de infravermelho e RMN ^1H confirmaram a formação do precursor.⁴⁸

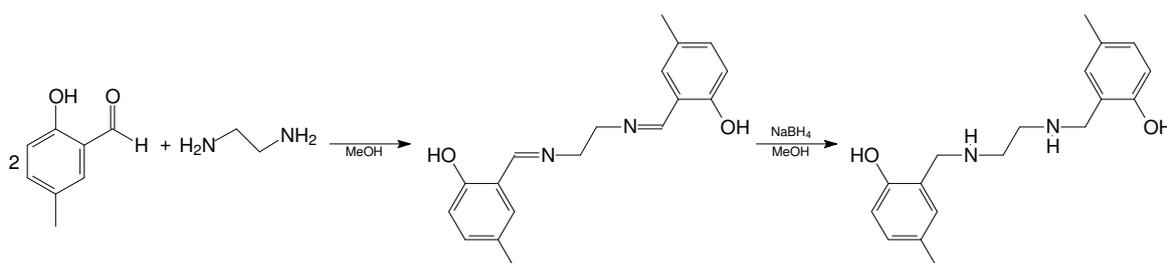
2.2.2 SÍNTESE DO N,N' -BIS(2-HIDRÓXI-5-NITROBENZIL)ETILENODIAMINA – $H_2b\text{ben-NO}_2$



O precursor $H_2b\text{ben-NO}_2$ foi sintetizado baseando-se em método descrito na literatura.⁴³ À 2,5 g (15 mmol; $167,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de

5-nitrosalicilaldeído, previamente dissolvidos em 50 mL de THF, foram adicionados, gota à gota, 0,7 mL (10 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 0,260 g (7,0 mmol; 37,82 g.mol⁻¹) de borohidreto de sódio. Não esperou nada para evaporar o solvente??? O solvente foi evaporado sob vácuo, resultando em um sólido amarelo, que foi lavado com metanol e éter etílico gelados. Foram obtidos 4,39 g (12,1 mmol; 362,34 g.mol⁻¹) do produto com rendimento de 81 % em relação ao 5-nitrosalicilaldeído. P.F: 189-191 °C. Os espectros no infravermelho e RMN ¹H confirmaram a formação do precursor.⁴⁸

2.2.3 SÍNTESE DO *N,N*-BIS(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)ETILENODIAMINA – H₂bben-CH₃

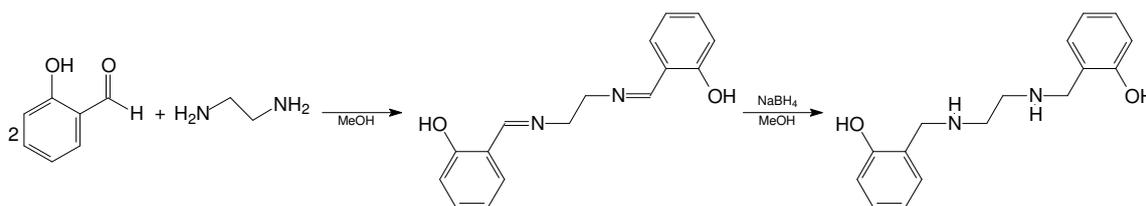


O precursor H₂bben-CH₃ foi sintetizado conforme descrito na literatura.⁴⁹ O 5-metilsalicilaldeído foi obtido através de uma reação de formilação do *p*-cresol baseada no procedimento descrito na literatura para a reação de Reimer-Tiemann.⁵⁰ Em um balão de 5 L, equipado com condensador e agitador mecânico, adicionaram-se 3 L de clorofórmio e 173,71 g de *p*-cresol (1,6 mol, 108,14 g.mol⁻¹, 1,034 g.mL⁻¹). O balão de três bocas foi colocado em um banho com temperatura controlada entre 56 e 60 °C e, sob agitação, adicionaram-se 480 g de NaOH (12 mol, 40 g.mol⁻¹), previamente dissolvidos em 300 mL de água destilada, em pequenas porções durante as 3 primeiras horas de reação. (A adição do NaOH deve ser feita de forma lenta e cuidadosa, pois a reação é muito exotérmica). A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo por mais uma hora e então deixou-se resfriar até a temperatura ambiente. A seguir, adicionou-se cerca de 1,5 L de água destilada e, ainda sob agitação, iniciou-se a acidificação com HCl concentrado até pH = 2. A fase orgânica foi então

separada, lavada com água destilada, seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado à pressão reduzida. O material restante (óleo escuro viscoso) foi destilado à pressão reduzida com auxílio de uma coluna vigreux de 40 cm (55 – 65 °C a 0,1 mmHg). Obteve-se 100,0 g (0,73 mol, 136,15 g.mol⁻¹) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (Hmb) como um sólido branco cristalino com rendimento de 46% em relação ao *p*-cresol. P.F.: 56 °C (Catálogo Aldrich 54-57 °C). O Hmb foi caracterizado por IV e RMN confirmando sua formação.

O H₂bben-CH₃ foi sintetizado adicionando-se 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, 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 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. Os espectros no infravermelho e RMN confirmaram a formação do precursor.

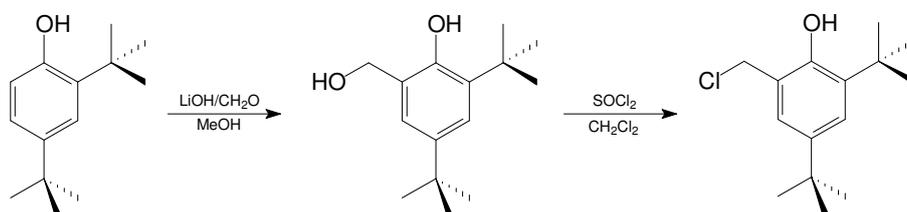
2.2.4 SÍNTESE DO *N,N*-BIS(2-HIDRÓXIBENZIL)-ETILENODIAMINA – H₂bben



O precursor H₂bben foi sintetizado conforme descrito na literatura.⁴⁹ 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, 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. Os espectros no infravermelho e RMN ¹H confirmaram a formação do precursor.⁴⁹

2.2.5 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.⁴⁹

À 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

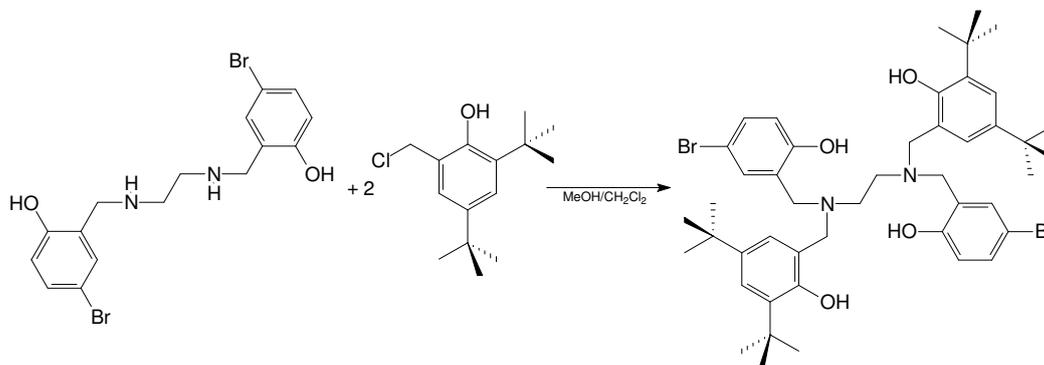
rendimento de 95%. P. F.: 62 – 64 °C. O Clmdtbf foi caracterizado por IV e RMN ¹H.

PRECAUÇÕES: O 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol 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 rotaevaporador 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.

2.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

2.3.1 SÍNTESE DO *N,N*[BIS-(2-HIDRÓXI-5-BROMOBENZIL)]-*N,N*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)] ETILENODIAMINA – H₄btben-Br



Em um béquer 200 mL 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 concentrada 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 concentrada 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 3) e RMN ¹H (Figura 4). 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.

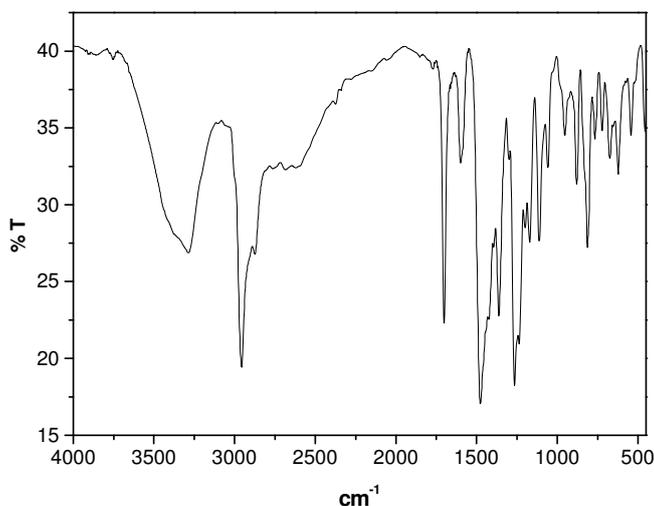


Figura 3 Espectro no IV do ligante H₄btben-Br em pastilha de KBr.

RMN ¹H, δ_{H} (400 MHz; CDCl₃), 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).

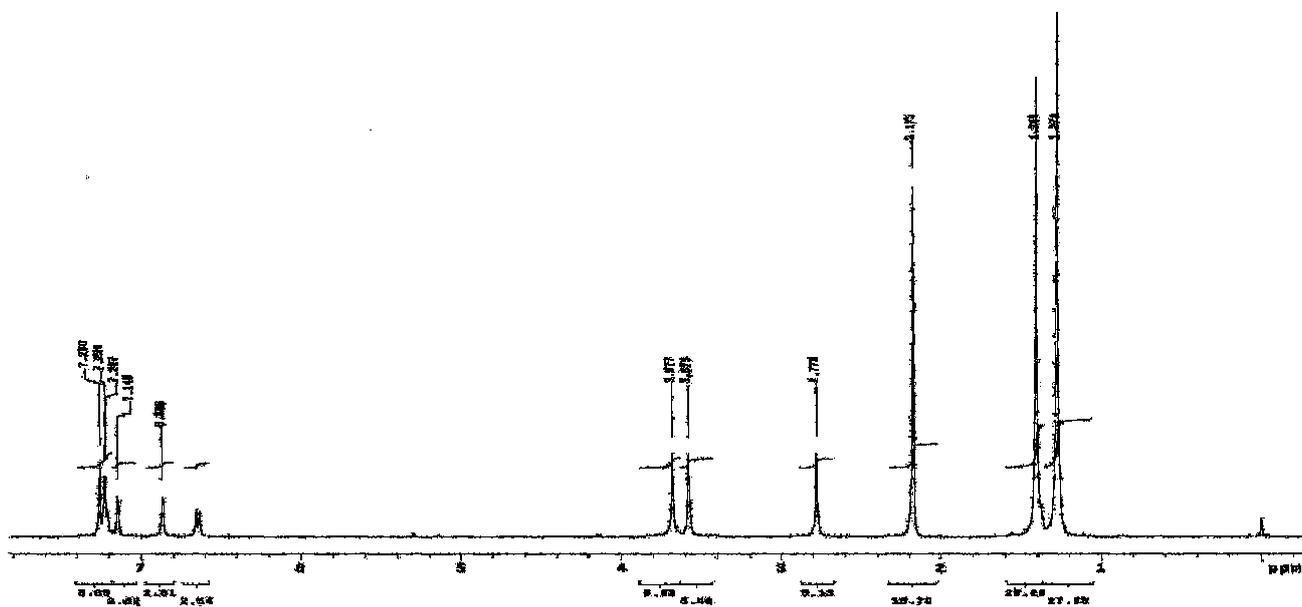
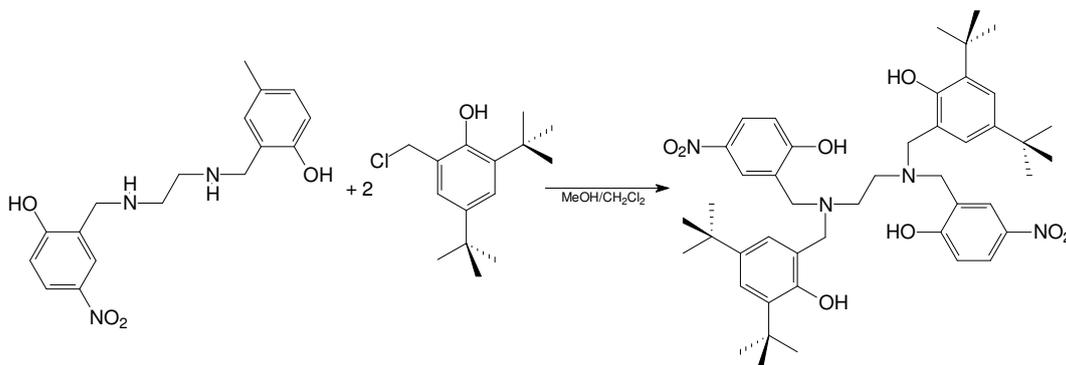


Figura 4 Espectro de RMN ¹H do ligante H₄btben-Br em CDCl₃.

2.3.2 SÍNTESE DO *N,N'*[BIS-(2-HIDRÓXI-5-NITROBENZIL)]-*N,N'*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA $H_4btben-NO_2$



Em um béquer foram adicionados 2,12 g (6 mmol) da amina em 40 mL de diclorometano e 20 mL de etanol foi adicionado 1,70 mL (17 mmol; 101,19 g.mol⁻¹; 0,7255 g.cm⁻³) de trietilamina, formando uma suspensão de cor amarela.

Em um balão de 125 mL foram dissolvidos, sob agitação e banho de gelo, 3,05 g (12 mmol) do 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol em 10 mL de diclorometano formando uma solução incolor. À esta solução foram adicionados, gota a gota, a amina H₂bben-NO₂, formando uma suspensão amarelo claro.

Após o término da adição a suspensão permaneceu sob agitação em banho de gelo por 1 h e 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 concentrada 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 concentrada no rotaevaporador resultando um sólido de cor amarela.

O produto foi purificado através de recristalização em isopropanol formando monocristais susceptíveis a resolução por técnica de difratometria de raios X. Foram obtidos 3,13 g (4 mmol; 799,02g.mol⁻¹) com rendimento de 67 % de um sólido amarelo microcristalino que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 5), RMN ¹H (Figura 6) e difratometria de raios X (Figura 11). Ponto de fusão = 131-133°C.

IV (KBr) em cm^{-1} : 3510 ($\nu\text{O-H}_{\text{fenol}}$), 2960 ($\nu\text{C-H}_{\text{alif}}$), 1590 e 1340 (νNO_2), 1480 ($\nu\text{C=C}$) e 1290 ($\nu\text{C-O}_{\text{fenol}}$).

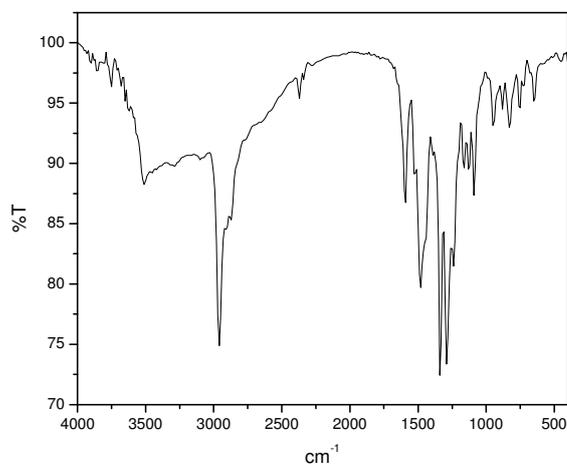


Figura 5 Espectro no IV do ligante $\text{H}_4\text{btben-NO}_2$ em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (400 MHz; CDCl_3), em ppm: 1,25 (s, 18H); 1,36 (s, 18H); 2,82 (s, 4H); 3,70 (d, 8H); 6,83 (m, 4H); 7,22 (d, 2H); 7,93 (d, 2H); 8,01 (d, 2H).

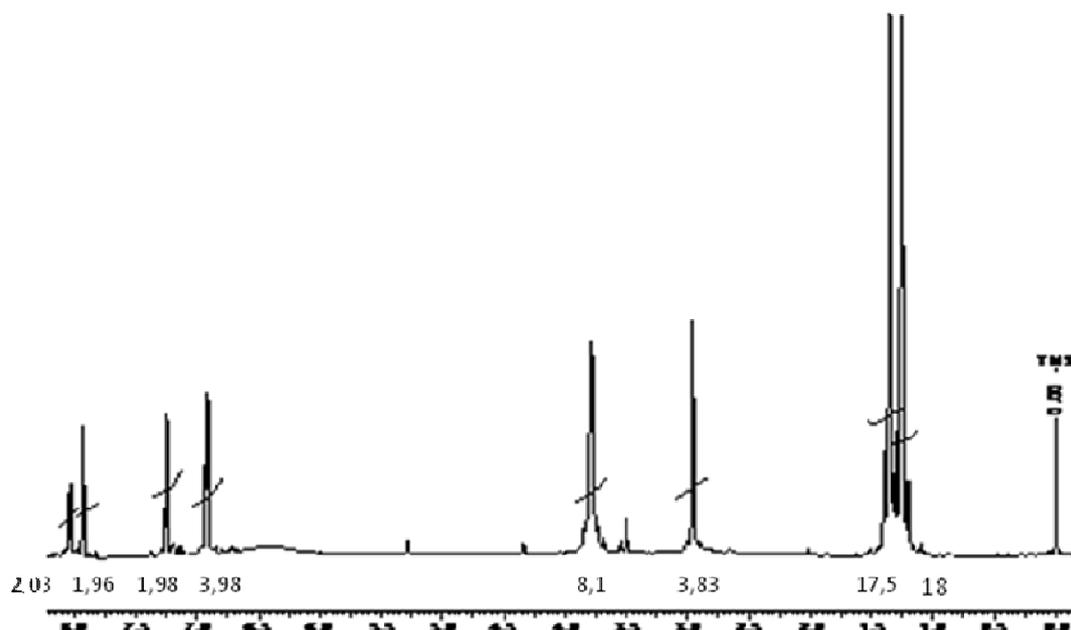
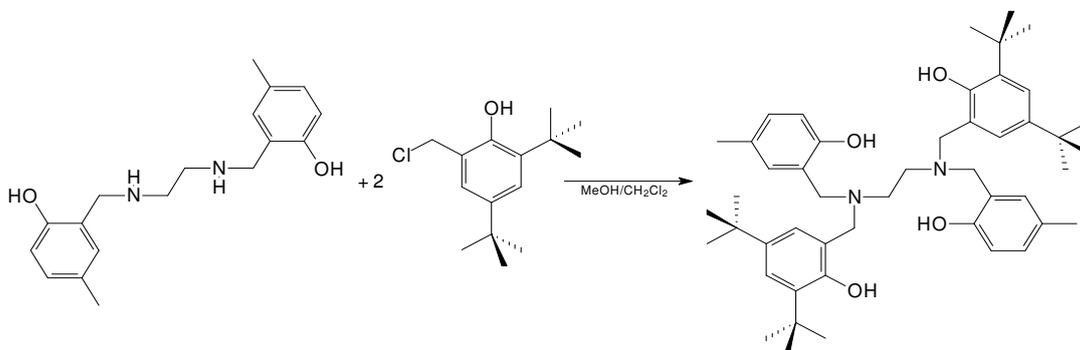


Figura 6 Espectro de RMN ^1H do ligante $\text{H}_4\text{btben-NO}_2$ em CDCl_3 .

2.3.3 SÍNTESE DO *N,N'*[BIS-(2-HIDRÓXI-5-METILBENZIL)]-*N,N'*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-TERC-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – $H_4btben-CH_3$



Em um béquer foram adicionados 2,44 g (8,2 mmol) da amina $H_2btben-CH_3$ 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} ; $0,7255 \text{ g.cm}^{-3}$) 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 amina $H_2bten-CH_3$ 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 concentrada 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 concentrada no rotaevaporador resultando um sólido de cor creme.

O produto foi recristalizado em acetona obtendo-se 3,83 g (5,2 mmol; $737,08 \text{ g.mol}^{-1}$) como um precipitado branco microcristalino, que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 7), e RMN ¹H (Figura 8). Rendimento 64 %. PF= 93-95 °C.

IV (KBr) em cm^{-1} : $\nu(\text{OH}_{\text{fenol}})$ 3322; $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2958; $\nu(\text{C=C})$ 1606-1472; $\delta(\text{OH})$ 1364; $\nu(\text{C-O})$ 1252; $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$ 770.

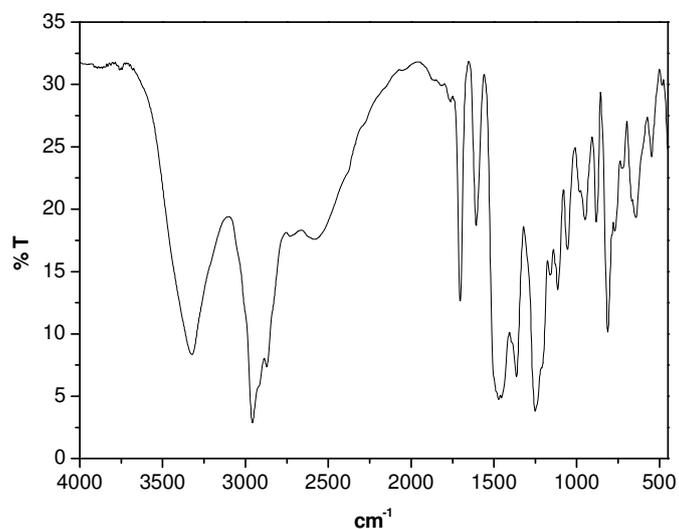


Figura 7 Espectro no IV do ligante $\text{H}_4\text{btben-CH}_3$ em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (400 MHz; CDCl_3), em ppm: 1,26 (s, 21H); 1,40 (s, 21 H); 2,76 (s, 4 H); 3,56 (s, 4H); 3,67 (s, 4H); 6,60 (d, 2H); 6,86 (d, 2H); 6,91 (d, 2H); 7,21(s, 4H).

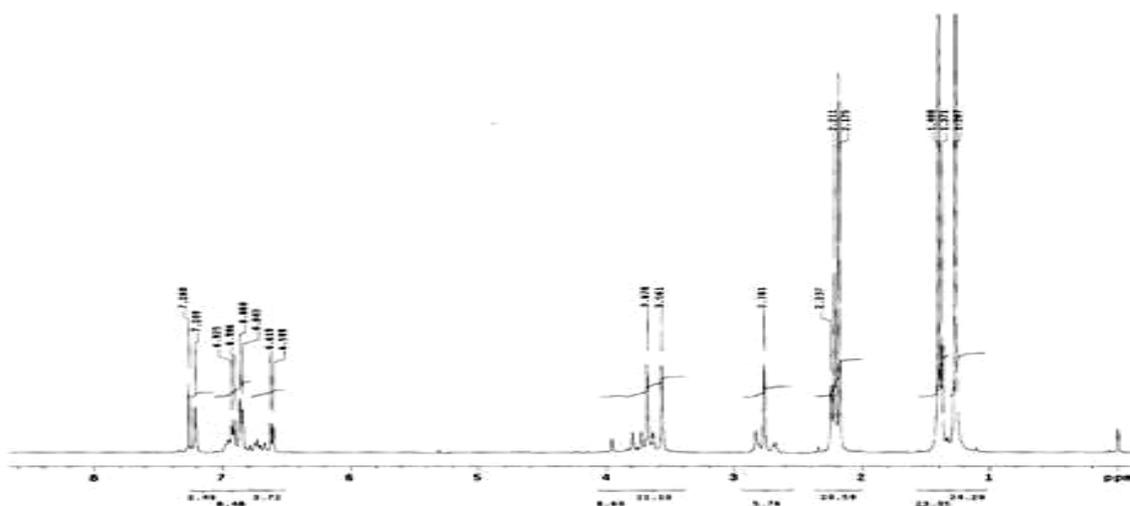
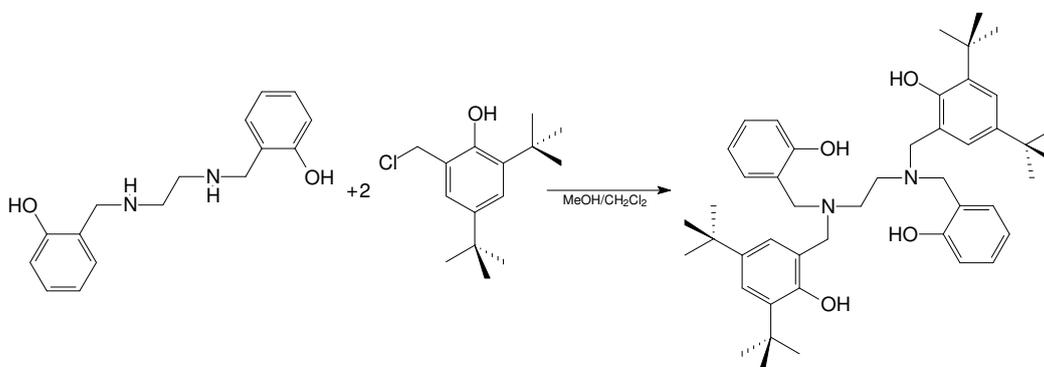


Figura 8 Espectro de RMN ^1H do ligante $\text{H}_4\text{btben-CH}_3$ em CDCl_3 .

2.3.4 SÍNTESE DO *N,N*[BIS-(2-HIDRÓXIBENZIL)]-*N,N*[BIS-(2-HIDRÓXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)]-ETILENODIAMINA – H_4btben



Em um béquer foram dissolvidos 1,09 g (4 mmol) da amina H_2btben em 30 mL de uma solução 1:1 de diclorometano e etanol e 1 mL (12,3 mmol; 59 $g \cdot mol^{-1}$, $0,7255 g \cdot cm^{-3}$) 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 solução contida no béquer, 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 concentrada 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 concentrada em rataevaporador resultando um sólido de cor creme.

O produto foi recristalizado em acetona obtendo-se 1,70 g (2,4 mmol, $709,03 g \cdot mol^{-1}$) de um precipitado branco microcristalino que foi caracterizado através de espectroscopia de IV (Figura 9) e RMN 1H (Figura 10). 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.

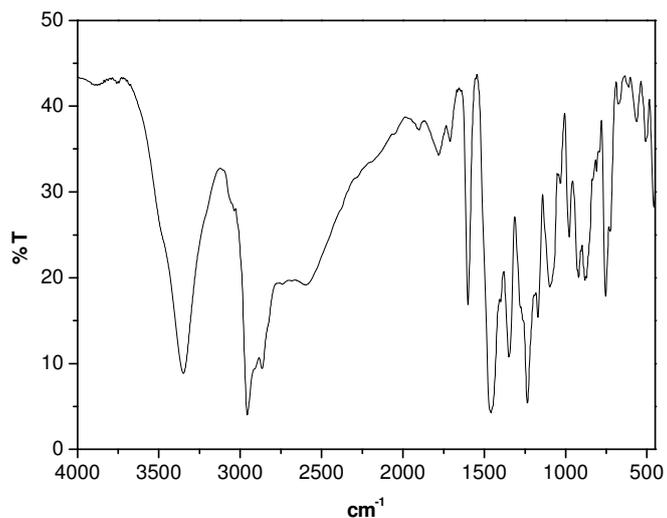


Figura 9 Espectro no IV do ligante H_4btben em pastilha de KBr.

RMN ^1H , δ_{H} (400 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).

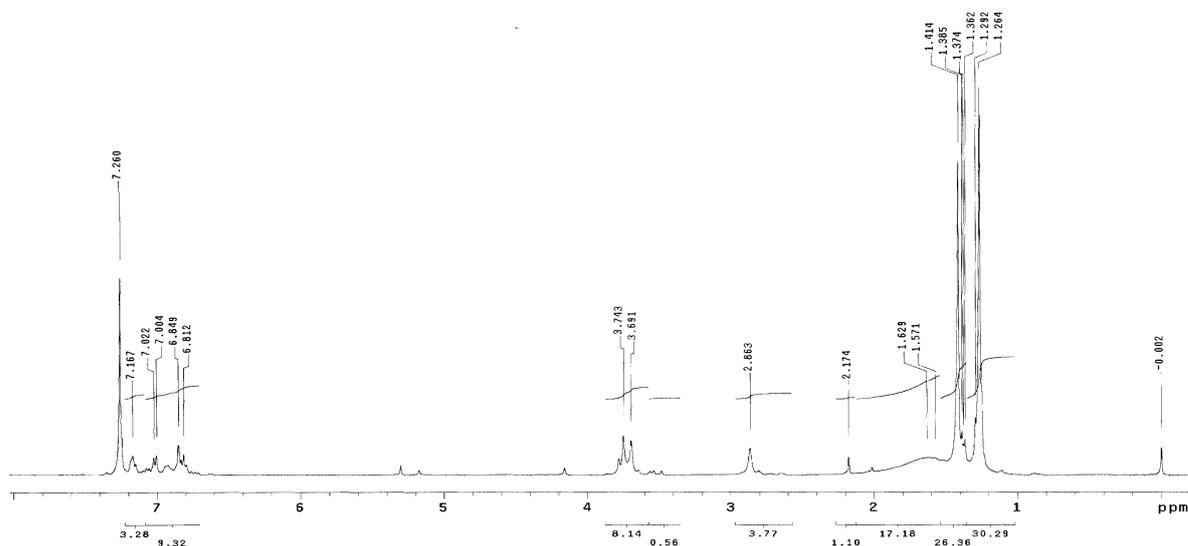
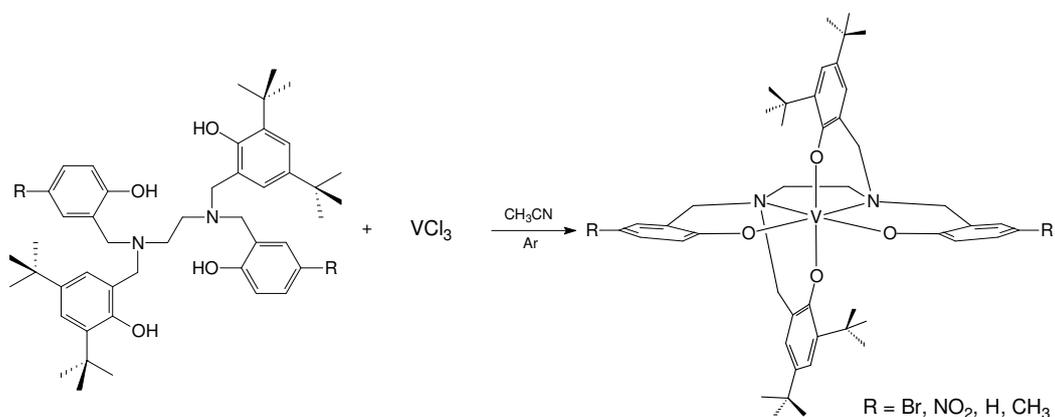


Figura 10 Espectro de RMN ^1H do ligante H_4btben em CDCl_3 .

2.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

2.4.1 SÍNTESE GERAL DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO



Em um béquer, contendo 50 mL de acetonitrila de grau espectroscópico previamente seca e sob atmosfera inerte de argônio, dissolveu-se 1 mmol do ligante e 3 mmol de trietilamina, sob agitação e aquecimento moderado. Esta solução foi adicionada a um balão de 250 mL contendo 0,157g (1 mmol, 157,30 g.mol⁻¹) de VCl₃ em 20 mL de acetonitrila seca, 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.

Monocristais susceptíveis a resolução da estrutura pela técnica de espectroscopia de difração de raios X foram obtidos a partir da solução mãe para os complexos [V(btben-NO₂)] e [V(btben)]. Os rendimentos mostrados na Tabela 2 foram calculados com base nos ligantes.

Tabela 2. Rendimentos dos complexos sintetizados

Ligante	Complexo	Rendimento
H ₄ btben-Br	[V(btben-Br)] – (1)	72 %
H ₄ btben-NO ₂	[V(btben-NO ₂)] – (2)	71 %
H ₄ btben	[V(btben)] – (3)	69 %
H ₄ btben-CH ₃	[V(btben-CH ₃)] – (4)	77 %

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Os ligantes H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben e H₄btben-CH₃ 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.

3.1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV

Todos os ligantes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e as principais bandas foram atribuídas⁵¹ 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 H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben e H₄btben-CH₃.

Tabela 3 Principais bandas e atribuições, em cm⁻¹, do espectro no infravermelho para os ligantes H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben e H₄btben-CH₃¹.

Atribuições	H ₄ btben-Br	H ₄ btben-NO ₂	H ₄ btben	H ₄ btben-CH ₃
v(O-H)	3286	3510	3510	3322
v(C-H _{alif})	2956	2960	2958	2958
v(C=C) e v(C=N)	1598 – 1476	1590 – 1480	1600 – 1458	1606 – 1472
δ(O-H)	1364	1340	1350	1364
v(C-O _{fenol})	1266	1290	1236	1252
δ(C-H _{ar})	766	761	754	770

Como pode ser observado na

Tabela 3, destacam-se para todos os ligantes as bandas referentes aos estiramentos das ligações C=C dos anéis fenólicos, bem como uma banda na região de 1236 a 1290 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações C-O dos fenóis para todos os ligantes. Modos vibracionais das deformações angulares fora do plano C-H_{Ar} também podem ser distintamente assinaladas na região de 700 - 800 cm^{-1} , além dos modos vibracionais das deformações angulares no plano $\delta(\text{O-H})$ na região de 1364 a 1340 cm^{-1} . Também é importante salientar as fortes bandas na região de 3286 a 3510 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações OH dos fenóis. Pela grande intensidade dessa banda e como demonstrado na estrutura cristalina do ligante H₄btben-NO₂, pode-se observar que estes grupos possuem uma forte interação de hidrogênio.⁵¹

3.1.2 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 confirmando o bom grau de pureza para cada um dos ligantes. Os valores de deslocamento químico (δ_H em ppm), o número de átomos de hidrogênio correspondentes e as atribuições⁵¹ dos sinais dos ligantes H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben e H₄btben-CH₃ estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹H em ppm para os compostos H₄btben-Br, H₄btben-NO₂, H₄btben e H₄btben-CH₃.

H ₄ btben-Br	H ₄ btben-NO ₂	H ₄ btben	H ₄ btben-CH ₃
1,27 (s, 18H)	1,25 (s, 18H)	1,32 (s, 18H)	1,26 (s, 21H)
1,40 (s, 18H)	1,36 (s, 18H)	1,38 (s, 18H)	1,40 (s, 21H)
2,77 (s, 4H)	2,82 (s, 4H)	2,86 (s, 4H)	2,76 (s, 4H)
3,57 (s, 4H)	3,70 (d, 8H)	3,69 (s, 4H)	3,56 (s, 4H)
3,67 (s, 4H)		3,74 (s, 4H)	3,67 (s, 4H)
6,64 (d, 2H)	6,83 (m, 4H)	6,81 (s, 4H)	6,60 (d, 2H)
6,86 (s, 4H)	7,22 (d, 2H)	6,84 (s, 2H)	6,86 (d, 4H)
7,14 (s, 2H)	7,93 (d, 2H)	7,00 (d, 4H)	6,91 (d, 2H)
7,23 (d, 2H)	8,01 (d, 2H)	7,16 (d, 2H)	7,21 (s, 2H)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos **1**, **2**, **3** e **4** foram caracterizados via condutividade, IV, UV-Vis, eletroquímica e EPR. Além destas técnicas, os complexos **2** e **3** foram caracterizados por difratometria de raios X.

3.2.1 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 atribuições¹ para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**, e na Figura 12 são apresentadas as sobreposições dos infravermelhos dos complexos e dos respectivos ligantes.

Tabela 5 Principais bandas e atribuições⁵¹ em cm^{-1} dos espectros no infravermelho para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**.

Atribuições	1	2	3	4
ν (C–Halif)	2948	2953	2954	2950
ν (C=C)	1588	1597	1606	1594
ν (C–O)	1248	1236	1266	1262
δ (C–H _{ar})	756	761	756	754

A maior evidência da complexação dos ligantes ao centro metálico é o grande decréscimo da banda bandas na região de 3286 a 3510 referente aos estiramentos das ligações OH dos fenóis e a ausência da banda em torno de 1372 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 consequente 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 $\text{V}=\text{O}$, o que indica a formação de complexos não oxo.

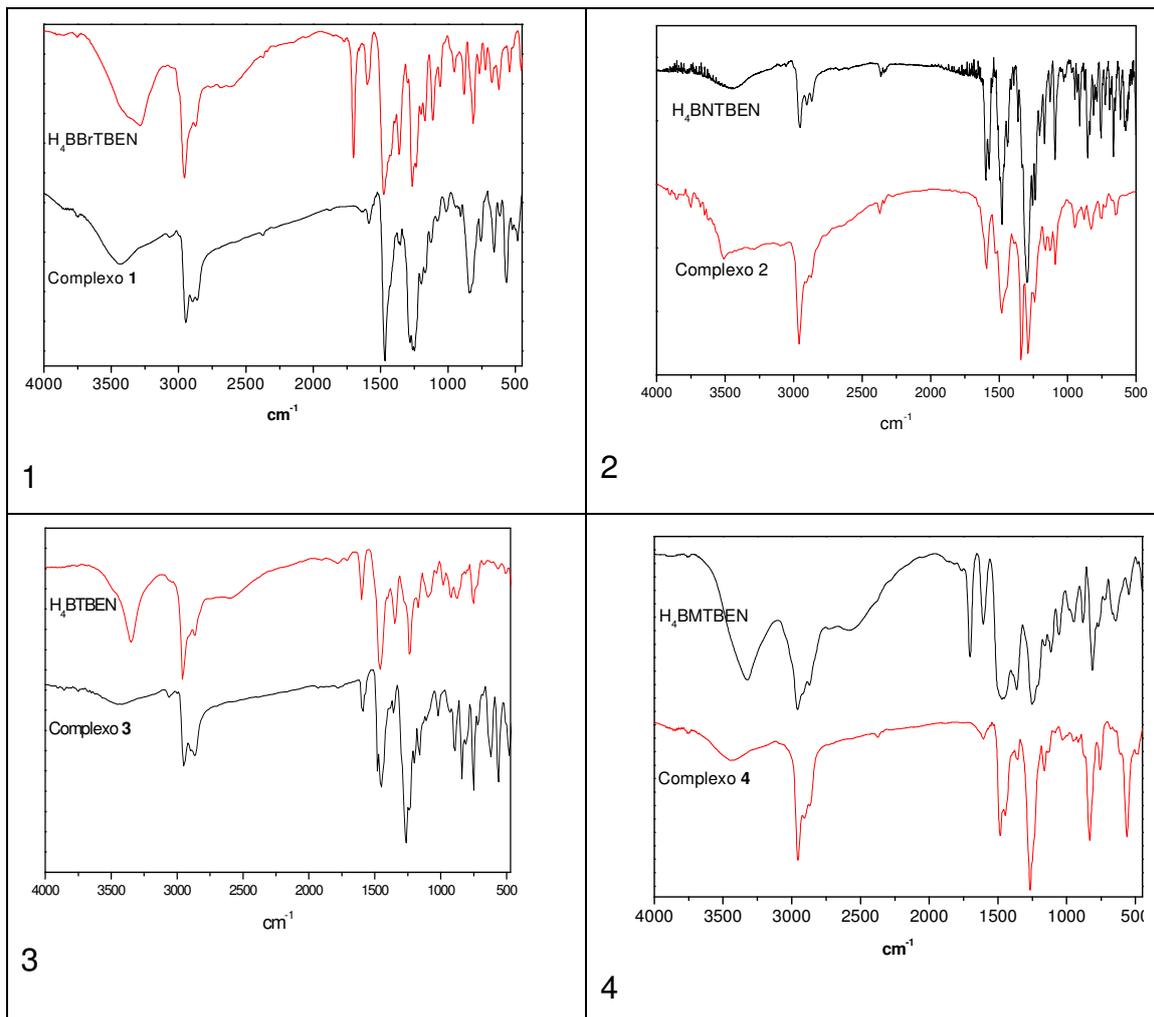


Figura 12 Sobreposição espectral no IV dos ligantes e dos complexos, em pastilhas de KBr.

3.2.2 CONDUTIVIMETRIA

Todos os complexos tiveram sua condutividade medida em solução de acetonitrila com concentrações de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 25°C . Os complexos não apresentaram condutividade, característica de soluções de não eletrólitos.⁵² Portanto nestas condições, estes compostos de vanádio IV apresentam carga formal zero.

3.2.3 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 de oxirredução foram referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) através do padrão interno ferroceno, conforme resumido na tabela 6.

Tabela 6 Potenciais redox para os complexos **1** a **4**. Velocidade de varredura 200mV.s⁻¹.

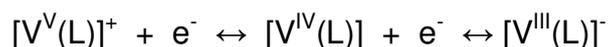
Complexo	Substituinte	σ_p	$E_{1/2} V^{IV}/V^V$ (mV vs ENH)	$E_{1/2} V^{III}/V^{IV}$ (mV vs ENH)
V[btben-Br](1)	Br	0,26	491	-485
V[btben-NO ₂](2)	NO ₂	0,81	711	-268
V[btben](3)	H	0,00	419	-571
V[btben-CH ₃](4)	CH ₃	-0,14	370	-627

Utilizaram-se os parâmetros ΔE_p e i_{pa}/i_{pc} como critérios de reversibilidade do sistema, sendo:

ΔE_p : diferença de potencial entre os picos catódico e anódico; deve ser de 0,059/n para processos reversíveis.

i_{pa}/i_{pc} : relação entre as correntes de pico anódico e catódico, que deve ser $i_{pa}/i_{pc} \cong 1$ para sistemas reversíveis.

Os voltamogramas cíclicos dos quatro complexos (Figuras 13, 14, 15 e 16) apresentaram duas ondas atribuídas aos processos de transferência de um elétron referente aos pares redox V^{V/IV} e V^{IV/III} como demonstrado no esquema abaixo.



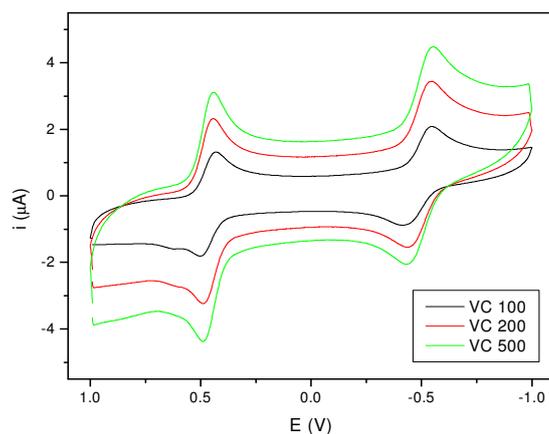


Figura 13 Voltamograma cíclico do complexo **1** com velocidade de varredura variando de 100 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF_6 ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl ; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.⁴⁵ $\text{Fc}^+/\text{Fc} = 385 \text{ mV}$.

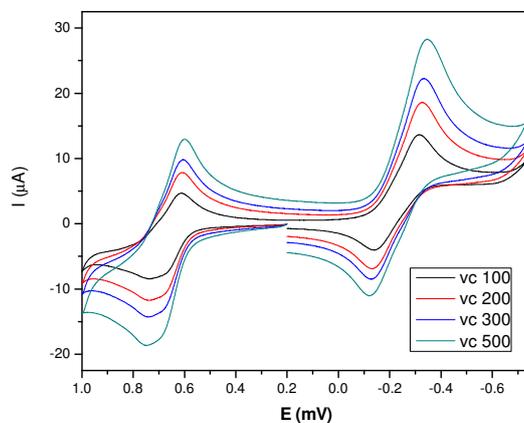


Figura 14 Voltamograma cíclico do complexo **2**, com velocidade de varredura variando de 50 a 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF_6 ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl ; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.⁴⁵ $\text{Fc}^{0/+} = 362 \text{ mV}$.

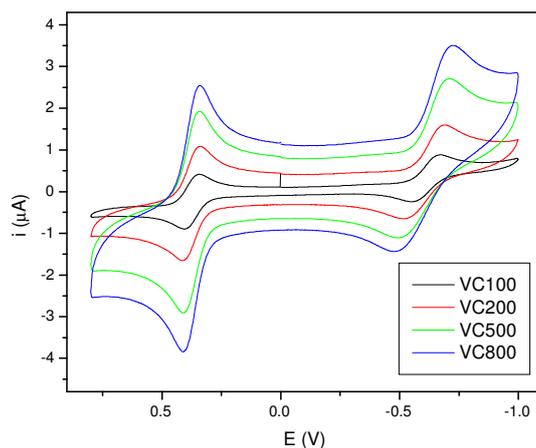


Figura 15 Voltamograma cíclico do complexo **3**, com velocidade de varredura variando de 100 a 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF_6 ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl ; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.⁴⁵ $E_{\text{Fc}^{0/+}} = 368 \text{ mV}$.

De acordo com os dados obtidos através dos voltamogramas para os complexos sintetizados (Tabelas 7, 8, 9 e 10), a onda referente ao par redox $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ refere-se a um processo reversível enquanto que a onda referente ao par $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ constitui um processo *quasi-reversível* para os complexos **1** e **2** e irreversíveis para os complexos **3** e **4**.

Analisando-se os potenciais dos complexos mostrados na Tabela 6, pode-se observar que o efeito dos grupos substituintes bromo e nitro ligados aos fenolatos dos complexos, deslocou os potenciais redox para valores mais positivos, 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 doadores e retiradores de elétrons sobre o vanádio, provocada pelos grupos substituintes ligados na posição *para* aos átomos de oxigênio fenólicos.

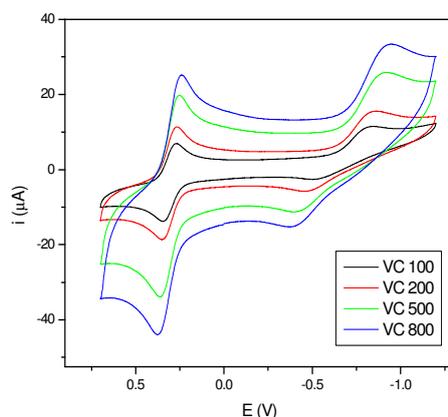


Figura 16 Voltamograma cíclico do complexo **4**, com velocidade de varredura variando de 100 a 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBAPF_6 ; eletrodo de trabalho: platina; referência Ag/AgCl ; contraeletrodo: fio de platina; padrão interno: ferroceno.⁴⁵ $E_{\text{Fc}^{0/+}} = 336 \text{ mV}$.

Tabela 7 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $\text{V}^{\text{IV}}[\text{btben-Br}]$.

Par Redox	Veloc. ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	$E_{\text{pc}} (\text{V})$	$E_{\text{pa}} (\text{V})$	$E_{1/2} (\text{V})$	$\Delta E_p (\text{V})$	$I_{\text{pc}} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$
$\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$	100	0,457	0,529	0,493	0,072	1,25	-1,11	0,89
	200	0,468	0,514	0,491	0,046	1,95	-1,77	0,91
	500	0,465	0,516	0,490	0,051	2,41	-2,34	0,97
$\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{IV}}$	100	-0,561	-0,432	-0,496	0,129	1,02	-0,93	0,91
	200	-0,556	-0,452	-0,504	0,104	1,88	-1,75	0,93
	500	-0,562	-0,443	-0,502	0,119	2,10	-1,82	0,87

Tabela 8 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $V^{IV}[btben-NO_2]$.

Par Redox	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pc} (μA)	I _{pa} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
V^{IV}/V^V	50	0,611	0,735	0,673	0,124	0,89	-0,85	0,95
	300	0,605	0,741	0,673	0,136	1,96	-1,80	0,92
	500	0,606	0,744	0,675	0,138	2,35	-2,26	0,96
	800	0,598	0,746	0,672	0,148	5,96	-5,96	1,0
V^{III}/V^{IV}	50	-0,137	-0,317	-0,227	0,180	0,95	-0,71	0,75
	300	-0,131	-0,329	-0,230	0,198	1,92	-1,32	0,68
	500	-0,127	-0,332	-0,229	0,205	2,03	-1,7	0,84
	800	-0,122	-0,346	-0,234	0,224	6,13	-4,97	0,81

Tabela 9 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $V^{IV}[btben]$.

Par Redox	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pc} (μA)	I _{pa} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
V^{IV}/V^V	100	0,389	0,450	0,419	0,061	0,71	-0,69	0,97
	200	0,388	0,457	0,420	0,073	1,12	-1,11	0,99
	500	0,388	0,455	0,419	0,071	1,91	-1,93	1,01
	800	0,385	0,455	0,420	0,070	2,43	-2,52	1,04
V^{III}/V^{IV}	100	-0,670	-0,543	-0,605	0,124	0,55	-0,36	0,65
	200	-0,690	-0,521	-0,605	0,169	0,95	-0,64	0,67
	500	-0,710	-0,495	-0,602	0,215	1,47	-0,97	0,66
	800	-0,728	-0,477	-0,602	0,251	1,70	-1,15	0,68

Tabela 10 Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $V^{IV}[btben-CH_3]$.

Par Redox	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pc} (μA)	I _{pa} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
V^{IV}/V^V	100	0,336	0,409	0,372	0,073	8,57	-8,41	0,98
	200	0,329	0,411	0,370	0,082	11,81	-11,36	0,96
	500	0,313	0,423	0,368	0,110	18,54	-17,5	0,94
	800	0,303	0,440	0,371	0,137	21,36	-20,10	0,94
V^{III}/V^{IV}	100	-0,524	-0,874	-0,699	0,350	4,92	-1,61	0,33
	200	-0,488	0,891	-0,689	0,403	7,06	-2,15	0,30
	500	-0,428	-0,954	-0,691	0,526	11,66	-3,86	0,33
	800	-0,403	-0,973	-0,688	0,570	14,59	-5,75	0,39

Os efeitos desses grupos em relação ao centro metálico podem ser estimados através de uma correlação entre os parâmetros de Hammet para os grupos *para*-substituintes (σ_p)³⁷ e os potenciais redox dos complexos.

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**, **3** e **4** (Figura 22 e Figura 23) 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, NO₂, H, e CH₃ nas posições *para* ao grupo fenolato. O maior deslocamento anódico do potencial pôde ser observado para o complexo **2** (Vbtben-NO₂) devido a uma maior capacidade retiradora de elétrons dos grupos substituintes NO₂, o que provoca uma diminuição na capacidade doadora σ dos grupos fenólicos. A principal consequência deste efeito é uma maior dificuldade na estabilização de altos estados de oxidação, pois são necessários potenciais cada vez mais positivos para alcançar esses estados de oxidação. De modo contrário, esses efeitos retiradores de elétrons facilitam a obtenção de baixos estados de oxidação uma vez que são necessários potenciais menos negativos para atingi-los favorecendo sempre o processo de redução do centro metálico.

Já quando se tem grupos doadores de elétrons como o grupo metila um efeito contrário na estabilização do centro metálico é observado. Estados de oxidação mais altos são favorecidos, pois potenciais menos positivos são necessários, sendo a oxidação o processo mais facilitado.

Levando-se em consideração os baixos potenciais redox dos pares $V^{IV/III}$ e moderados potenciais redox para os pares $V^{V/IV}$, e a grande acidez dos ligantes que liberam facilmente seus quatro prótons dos grupos fenolatos adquirindo carga formal -4 justifica-se a estabilização do estado de oxidação +4 do vanádio nesses complexos.

Complexos de ferro com os ligantes H₂bbpen-x publicados por Lanznaster⁴⁸ apresentando os mesmos substituintes (x = NO₂, Br, H e CH₃), apresentaram comportamento semelhante ao demonstrado pelos complexos de vanádio aqui sintetizados, obtendo-se também uma correlação linear entre os parâmetros de Hammett σ_p e potenciais de oxirredução do metal, sendo mais uma comprovação dos efeitos eletrônicos desses grupos sobre os íons metálicos.

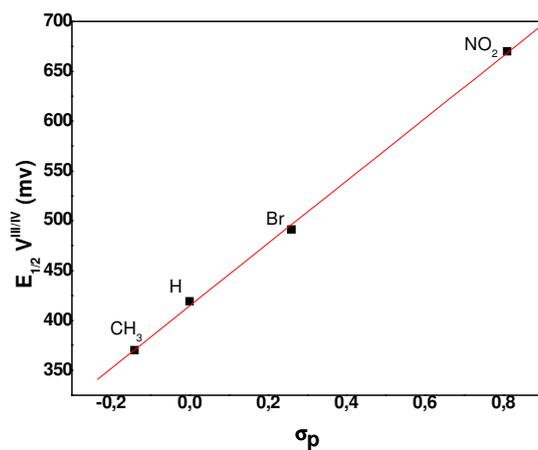


Figura 17 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{IV}/V^V) vs parâmetros de Hammett para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**. $R = 0,99954$. $E_{1/2}$ vs NHE.

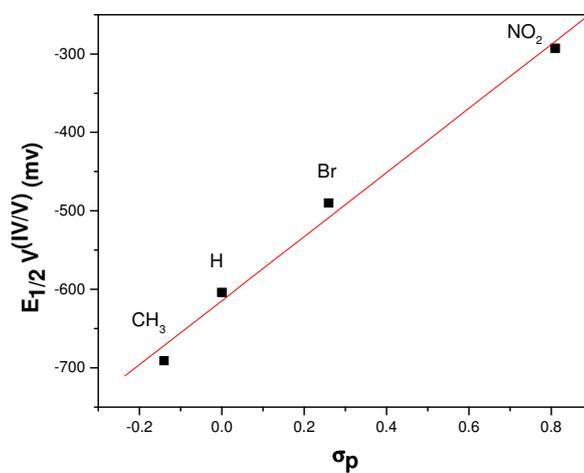


Figura 18 Gráfico dos potenciais de meia onda (V^{III}/V^{IV}) vs parâmetros de Hammett para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**. $R = 0,99818$. $E_{1/2}$ vs NHE.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** foram investigados na região entre 300 e 800 nm, utilizando-se como solvente acetonitrila (CH₃CN) de grau espectroscópico.

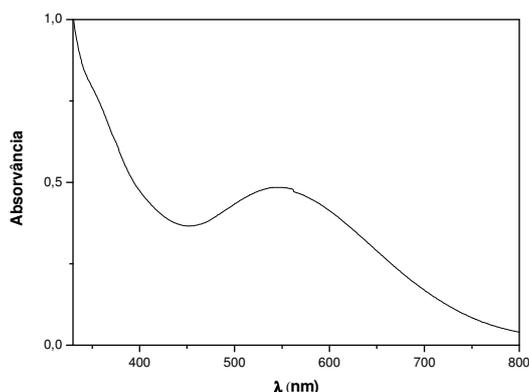


Figura 19 Espectro eletrônico de complexo **1** em acetonitrila. [complexo] = 5×10^{-4} mol.L⁻¹

Nesses espectros foi possível observar a presença de uma banda intensa e um ombro referentes a transferências de carga na região de 400 a 700 nm. Essas bandas estão associadas a duas transições de carga (TCLM) do tipo ligante → metal ($\pi_{\text{fenolato}} \rightarrow V^{IV}$)^{35, 30} que originam-se dos diferentes comprimentos de ligação V-O dos fenolatos coordenados axialmente e equatorialmente ao centro metálico. Os quatro complexos possuem camada de valência com configuração eletrônica 4d¹ o que possibilita transições eletrônicas do tipo d → d, mas essas transições dificilmente são observadas por estarem freqüentemente encobertas pelas intensas transições de transferência de carga dos ligantes.^{53, 54} O composto **2**, VBNTBEN, apresenta uma banda inexistente nos demais compostos em 348 nm com ϵ de 26491 L.mol⁻¹.cm⁻¹ que deve-se possivelmente, a banda referente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis fenólicos que apresentam os grupos cromóforos *p*-NO₂.

Nas figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam-se os espectros eletrônicos dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**, respectivamente e na Tabela 11 são apresentados os comprimentos de onda e os coeficientes de absorvidade molar para os mesmos.

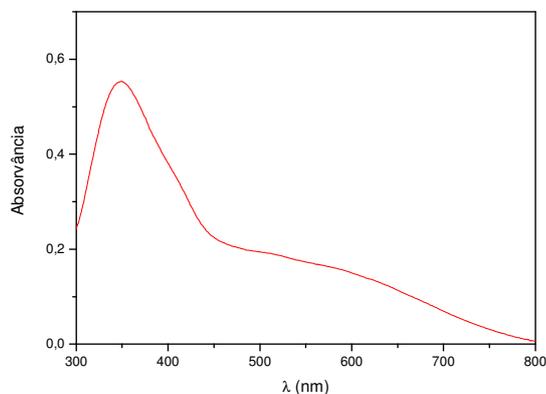


Figura 20 Espectro eletrônico de complexo **2** em acetonitrila. [complexo]= $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹

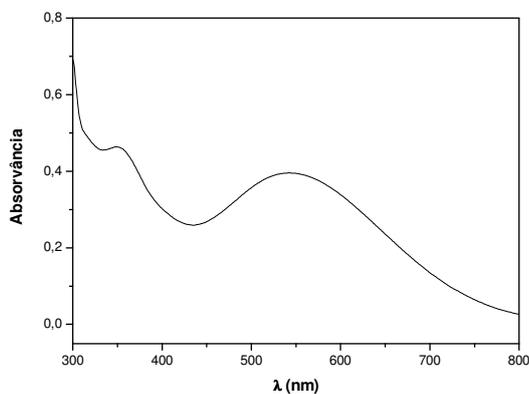


Figura 21 Espectro eletrônico de complexo **3** em acetonitrila. [complexo] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹

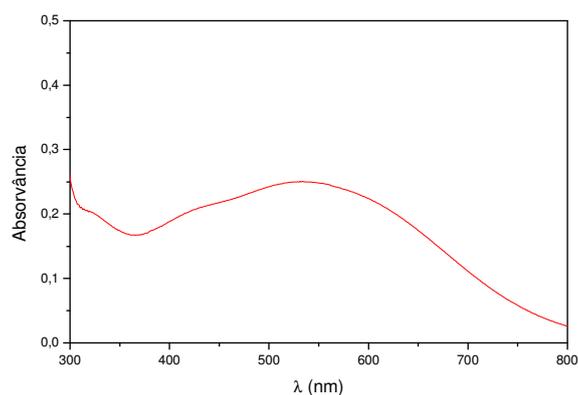


Figura 22 Espectro eletrônico de complexo **4** em acetonitrila. [complexo] = $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Tabela 11 Máximos de Absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para os complexos **1**, **2**, **3** e **4** em acetonitrila.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)/ $[\epsilon]$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) - (ombro)
1	546(4140)	620
2	504(10588)	574
3	463(7720)	640
4	540(9760)	635

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR em banda X dos complexos $[V^{IV}(\text{btben})]$ e $[V^{IV}(\text{btben-CH}_3)]$ foram obtidos em solução de diclorometano e acetonitrila 1:1 a 77K (Figuras 23 e 24).

Complexos de vanádio(IV) exibem um espectro de oito linhas largamente espaçadas devido ao acoplamento do elétron desemparelhado com momento nuclear do ^{51}V ($I=7/2$).⁵⁵

Estudos preliminares de EPR de complexos de vanádio IV hexacoordenados têm mostrado que estes complexos podem pertencer a duas classes. Uma em que apresenta configuração $(d_{xy})^1$, apresentando todos os parâmetros g menores que 2 e um grande A_z . A outra classe apresenta configuração $(d_z^2)^1$ com $g_z \sim 2$, g_x, g_y menores que 2 e A_z menor que A_x e A_y .⁵⁶ O último parâmetro pode ser associado com a geometria que é distorcida do octaedro rumo ao prisma trigonal, na qual requer uma reorganização das ligações axiais. Este último tipo de configuração é observado somente em complexos que apresentam anéis de cinco membros incorporando o centro metálico. A distorção extra do anel de cinco membros, quando comparado com o anel de seis membros, possui um efeito muito grande sobre a estrutura eletrônica do metal com conseqüente reordenação dos níveis de energia.⁵⁷

Os parâmetros de EPR apresentados pelos complexos **1**, **2**, **3** e **4** mostram que estes, quando em solução, possuem configuração $(d_{xy})^1$ e simetria do tipo rômica.

È importante mencionar que são raros os exemplos de espectros de RPR de vanádio IV não-oxo publicados na literatura e que a simulação dos mesmos é bastante complicada devido a simetria desses complexos e o grande número de linhas que estes espectros apresentam.

Tabela 12 Parâmetros **A** e **g** (10^{-4} cm^{-1}) dos complexos **1**, **2**, **3** e **4**

Complexo	A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z	Simetria
[V^{IV}(btben)]	90,5	32,0	134,0	1,983	1,986	1,956	Rômbica
[V^{IV}(btben-CH₃)]	91,8	33,5	135	1,981	1,984	1,953	Rômbica

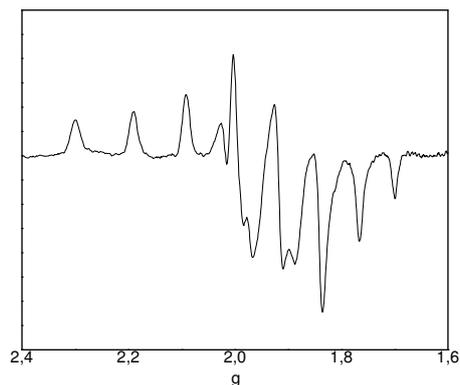


Figura 23 Espectro de EPR do complexo **[V^{IV}(btben)]** em diclorometano/acetonitrila 1:1

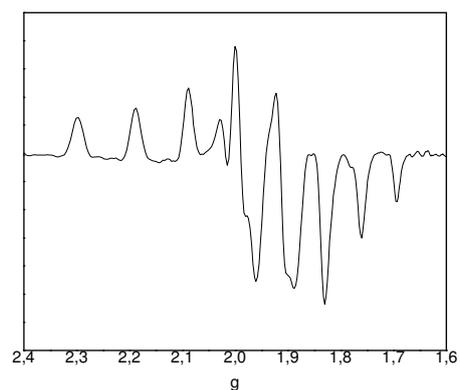


Figura 24 Espectro de EPR do complexo **[V^{IV}(btben-CH₃)]** em diclorometano/acetonitrila 1:1

3.2.6 Estrutura Cristalina por Difração de Raios X

Ainda são poucas as estruturas cristalinas de complexos de vanádio IV não-oxo reportadas na literatura. As estruturas cristalinas dos complexos $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$ e $[V^{IV}(\text{btben})]$ são semelhantes à estrutura do complexo $[V^{IV}(\text{TBEN})]$ publicado por Ceccato¹⁰. As diferenças entre os compostos $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$, $[V^{IV}(\text{btben})]$ e o composto $[V^{IV}(\text{btben})]$ ficam por conta dos grupos NO_2 e *terc-butil*, no primeiro e H e *terc-butil* no segundo, sendo que no terceiro estão presentes apenas quatro fenolatos não substituídos. Essas diferenças resultam em significativas variações de comprimentos e ângulos de ligações provocadas por esses grupos.

Para o complexo $[V^{IV}(\text{btben})]$ foi obtida apenas a estrutura parcial (Figura 26) já para o complexo $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$ foi obtida resolução completa da estrutura (Figura 25). Os principais comprimentos e ângulos de ligação deste composto e do $[V^{IV}(\text{tben})]$ ¹⁰ são apresentados na Tabela 13.

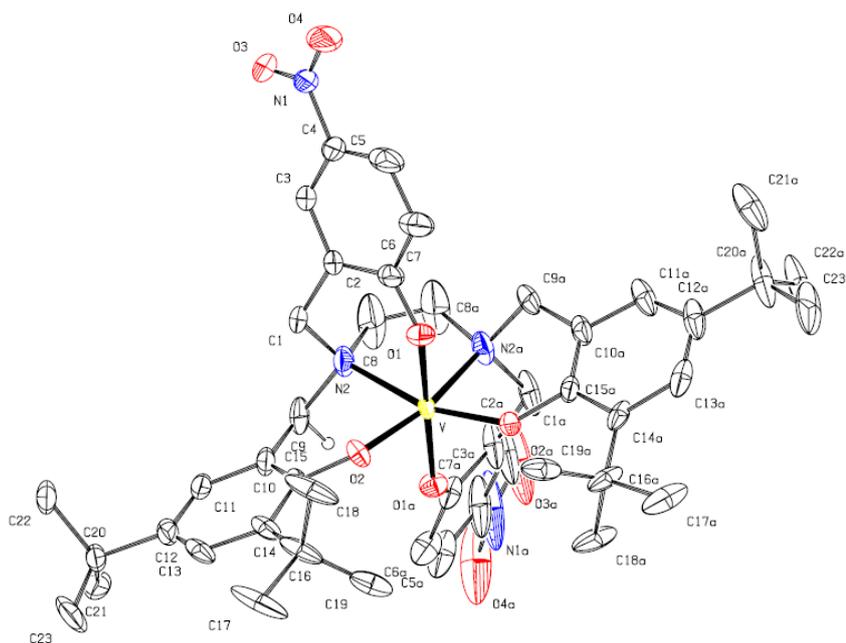


Figura 25 ORTEP⁴² do complexo $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$

Nas estruturas destes complexos o íon V(IV) encontra-se coordenado em um ambiente octaédrico levemente distorcido, na qual uma das duas

metades simétricas do ligante ocupa uma das faces do octaedro. Os nitrogênios amínicos e dois oxigênios fenólicos com ligantes *tert*-butil, *cis* entre si formam o plano equatorial da molécula. Os átomos de oxigênio fenólicos com substituintes NO₂ e H remanescentes, mutuamente *trans*, completam a esfera de coordenação.

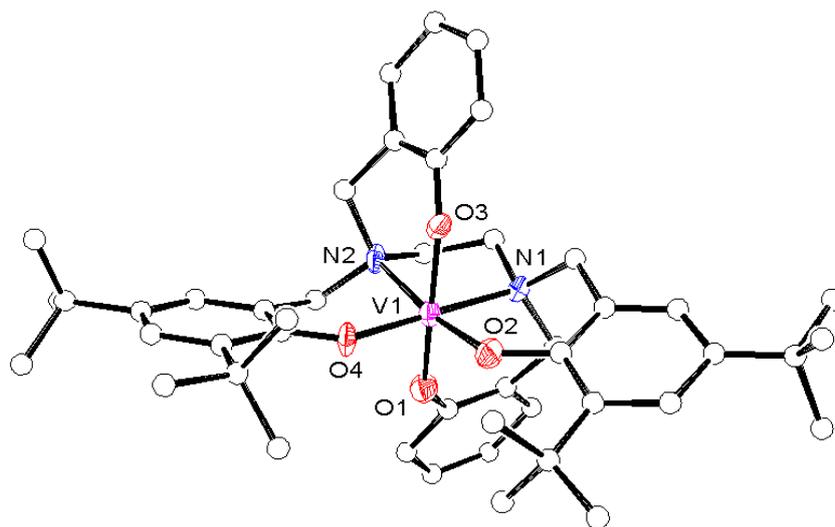


Figura 26 Figura da estrutura cristalina parcial do complexo [V^{IV}(btben)]

Comparando-se os comprimentos de ligação dos complexos [V^{IV}(TBEN)]¹⁰ e [V^{IV}(btben-NO₂)] é possível observar uma relação direta dos efeitos eletrônicos dos grupos substituintes sobre os comprimentos e ângulos de ligação das estruturas. Para o complexo [V^{IV}(btben-NO₂)] é observado um aumento nos comprimentos das ligações dos fenolatos axiais substituídos pelos ligantes -NO₂ de 1,848 Å no complexo [V^{IV}(tben)]¹⁰ para 1,950 Å. Este aumento no comprimento dessas ligações já era esperado devido a diminuição da densidade eletrônica sobre os grupamentos fenólicos, provocada pelo aumento do efeito retirador de elétrons dos grupos substituintes. Desse modo esses oxigênios fenólicos são menos atraídos eletrostaticamente pelo centro metálico acarretando o aumento do comprimento das ligações. De forma contrária, os comprimentos das ligações dos fenolatos equatoriais substituídos pelos grupos *tert*-butil são mais curtos quando comparados com os fenolatos correspondentes no complexo [V^{IV}(TBEN)]¹⁰. Este recuo nos comprimentos dessas ligações também está de

acordo com os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes *terc*-butil. Estes são grupos doadores de elétrons, portanto aumentam a densidade eletrônica dos fenolatos o que faz com que os mesmos sejam mais atraídos eletrostaticamente pelo centro metálico acarretando no encurtamento das ligações.

A estrutura do complexo $V^{IV}(\text{btben-NO}_2)$ apresenta uma diferença muito interessante quando comparado com outros complexos de vanádio IV não-oxo contendo ligantes fenolatos/catecolatos. A diferença de 0,158 Å entre os comprimentos de ligação V-O fenolato equatorial (1,792 Å) e das ligações V-O dos fenolatos axiais (1,950 Å) é a maior diferença entre comprimentos de ligações axiais e equatoriais em complexos de vanádio IV já publicados com esse tipo de ligante.

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 bandas de transferência de carga atribuídas a diferentes comprimentos da ligação V-O dos fenolatos coordenados equatorialmente e axialmente¹⁹ para todos os complexos e a linearidade apresentada no gráfico de potenciais de meia onda vs parâmetros de Hammett, sugere-se que todos os compostos de vanádio apresentados neste trabalho apresentam estruturas semelhantes a apresentada pelo composto $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$, ou seja, uma coordenação pseudo octaédrica com os átomos de oxigênio fenólicos com substituintes Br e CH_3 nas posições axiais e os demais fenolatos e nitrogênios imínicos formando o plano equatorial.

Tabela 13 Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos $[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$ e $[V^{IV}(\text{tben})]^{10}$.

Comprimento/Ângulo	$[V^{IV}(\text{btben-NO}_2)]$	$[V^{IV}(\text{tben})]^{10}$
V- O(2)'	1,792(3)	1,877
V- O(2)	1,792(3)	1,872
V- O(1)'	1,950(3)	1,848
V- O(1)	1,950(3)	1,853
V- N(2)'	2,173(4)	2,192
V- N(2)	2,173(4)	2,171
O(2)' -V-O(2)	114,6(2)	96,6
O(2)' -V-O(1)'	92,10(13)	91,1
O(2)-V-O(1)'	86,05(13)	90,3
O(2)'-V-O(1)	86,05(13)	84,8
O(2)-V-O(1)	92,10(13)	88,0
O(1)'-V-O(1)	176,58(18)	168,0
O(2)' -V-N(2)'	83,78(14)	98,3
O(2)-V-N(2)'	161,10(15)	173,0
O(1)' -V-N(2)'	88,92(17)	83,8
O(1)-V-N(2)'	93,74(16)	94,4
O(2)' -V-N(2)	161,10(15)	173,9
O(2)-V-N(2)	83,78(14)	85,9
O(1)' -V-N(2)	93,74(16)	91,1
O(1)-V-N(2)	88,92(17)	89,6
N(2)' -V-N(2)	78,4(2)	85,2

Tabela 14 Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos [V^{IV}(btben-NO₂)] e [V^{IV}(btben)].

Fórmula mínima	C ₄₆ H ₅₈ N ₄ O ₈ V	C ₅₀ H ₇₂ N ₂ O ₆ V
Peso molecular	845,90	848,04
Temperatura	100(2) K	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å	0,71069 Å
Sistema cristalino	Trigonal	Monoclinic
Grupo espacial	P-3c1 – No 165	P 21/c
Dimensões da célula unitária	a = 28,8031(7) Å b = 28,8031(7) Å c = 11,3619(2) Å	a = 13,5932(13) Å b = 18,4573(14) Å c = 19,3030(16) Å
Volume	8163,2(3) Å ³	4837,0(7) Å ³
Z	6	4
Densidade calculada	1,032 Mg/m ³	1,165 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,228 mm ⁻¹	0,253 mm ⁻¹
F(000)	2694	
Tamanho do cristal	0,478 x 0,196 x 0,181 mm ³	
Faixa de ângulo para coleta de dados	2,81 a 25,67°.	
Faixa de índices	-35 ≤ h ≤ 30, -24 ≤ k ≤ 35, -13 ≤ l ≤ 10	
Reflexões coletadas	39127	
Reflexões únicas	5160 [R(int) = 0,0844]	
Método de refinamento	Mínimos quadrados/ matriz completa F ²	
Data / restraints / parameters	5160 / 0 / 273	
Fator de concordância em F ²	1,054	
Índices finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0970, wR2 = 0,2635	
Índices (todos os dados)	R1 = 0,1284, wR2 = 0,3043	
Picos máximos e mínimos	0,918 and -0,546 e.Å ⁻³	

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os ligantes apresentados neste trabalho 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. O ligante $\text{H}_4\text{btben-NO}_2$ também foi caracterizado por difratometria de raios X.

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.

Os espectros no infravermelho dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** 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. A estrutura de raios X do complexo **2** comprovou essa evidência e mostrou a formação de um complexo de vanádio IV não-oxo, sendo muito importante, pois poucos complexos de vanádio deste tipo estão reportados na literatura.

Os ligantes quelantes do tipo N_2O_4 contendo quatro grupos fenólicos, nos complexos, estabilizaram o estado de oxidação +4 do vanádio, que é um estado de oxidação muito difícil de ser estabilizado sem a presença do grupo vanadila devido ao seu alto estado de oxidação.

Através dos estudos eletroquímicos observou-se uma influência dos grupos substituintes ligados a posição *para* aos grupos fenólicos coordenados ao metal nos potenciais redox do íon metálico. O substituinte bromo e nitro deslocaram 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 $V^{\text{IV/IV}}$ e $V^{\text{III/IV}}$ vs parâmetros de Hammett para os complexos foram obtidas correlações lineares, comprovando os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes sobre o centro metálico.

Além disso, as correlações lineares acima citadas juntamente com as demais caracterizações são um forte indício de que todos os complexos sintetizados possuem estruturas cristalinas semelhantes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIPPARD, S. J., BERG, J. M. ***Principles of Bioinorganic Chemistry***. Califórnia: University Scienc Books (1994).
2. ROSETTE, M. MALONE, ROAT. ***Bioinorganic Chemistry : A Short Course***, Wiley-Interscience, 2002.
3. Silva, J. R. F. Williams R. J. P. ***The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life***, 2a Edição, Oxford University Press, 2001.
4. NEVES, A. ***Química Bioinorgânica***. LED/UFSC. Florianópolis: EdUFSC, 2001.
5. JONES, C. J. ***A Química dos Elementos dos Blocos d e f***. Porto Alegre, Bookman: 92 – 95 (2001).
6. . BERTRAND, D. ***Bull. Am. Mus. Nat. Hist.***, 1950, 94, 403.
7. SHECHTER, Y. GOLDWASSER, I. MIRONCHIK, M. FRIDKIN, M. AND GEFEL, D. ***Coord. Chem. Rev.***, 2003, 237, 3.
8. REHDER, D. SANTONIN, G. LICINI, G. M. SCHULZKE, C. AND MEIER, B. ***Coord. Chem. Rev.***, 2003, 237, 53.
9. MICHIBATA, H. YAMAGUCHI, N. UYAMA, T. AND UEKI, T. ***Coord. Chem. Rev.***, 2003, 237, 41.
10. MIRA, P. FOWLER, S. W. ***Adv. Environ. Sci. Technol.***, 1998, 30, 167.

- 11.. CRANS, D. C. SMEE, J. J. GAIDAMAUSKAS, E. AND YANG, L. Q. **Chem. Rev.**, 2004, 104, 849.
- 12..TER MEULEN, H. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas**, 1931, 50, 491.
- 13.BAYER, E. and KNEIFEL, H. **Z. Naturforsch.**, 1972, 39b, 207.
- 14.BERRY, R. E. AMSTRONG, E. M. BEDDDOES, R. L. COLLISON, D. ERTOK, S. N. HELLIWELL, M. AND GARNER, C. D. **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl., 1999, 38, 795.
- 15.GUEDES DA SILVA, M. F. C. DA SILVA, J. A. L. FRAUSTO DA SILVA, J. J. R. POMBEIRO, A. J. L. AMATORE, C. AND VERPEAUX, J. N **J. Am. Chem. Soc.**, 1996, 118, 7568.
- 16.REIS, P. M. SILVA, J. A. L. PALAVRE, A. F. FRAUSTO DA SILVA, J. J. R. KITAMOURA, T. FUJIWARA, Y. AND POMBEIRO, A. J. L. **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl., 2003, 42, 821.
- 17.REHDER, D. **The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. Angew. Chem.** 30: 148 – 167 (1991).
- 18.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).
- 19.BUTLER, A. CARRANO, C. J. **Coordenation chemistry of vanadium in biological systems.** Coord. Chem. Rev., v. 109, p. 61-105,1991.
- 20.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.

21. 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.
22. DJORDJEVIC, C. and WAMPLER, G. L. J. ***Inorg. Biochem.***, 25: 51 (1985).
23. THOMPSON, H. J., CHASTEEN, N. D. and MEEKER, L. D. ***Dietary Vanadyl (IV) sulfate inhibits chemically – induced mammary carcinogenesis.***, 5 : 849 – 851 (1984).
24. D. REHDER, *Coord. Chem. Rev.* 1999, 182, 297. [3d] ***Metal Ions in Biological Systems***, vol. 31 (“Vanadium and its Role in Live”) (Eds.: H. Sigel, A. Sigel), Marcel Dekker, New York, 1995.
25. *J. Inorg. Biochem.* 2000, 80 (***special issue dedicated to biological aspects of vanadium***).
26. AUERBACH, U. DELLA VEDOVA, B. P. C. WIEGHARDT, K. NUBER, B. WEISS, J. ***J. Chem. Soc., Chem. Commun.***
27. NEVES, A. CECCATO, A. S. VENCATO, I. MASCARENHAS, Y. P. ERASMUS-BUHR, C. ***J. Chem. Soc., Chem. Commun.*** 1992, 652.
28. AUERBACH, U., DELLA VEDOVA, B. S. P. C., WIEGHARDT, K., NUBER, B. and WEISS, J. ***Syntheses and characterization of stable pseudo-octahedral tris-phenolato complexes of vanadium-(III), -(IV) and -(V).*** *J Chem. Soc. Chem. Comm.:* 1004-1006 (1990).
29. COOPER, S. R., KOH, Y. B. and RAYMOND, K. N. ***Synthetic, structural and physical studies of bis(triethylammonium)tris(catecholato)vanadate(IV), potassium bis(catecholato)oxovanadate(IV) and potassium***

- tris(catecholato)oxovanadate(III)***. J. Am. Chem. Soc., 104: 5092-5102 (1982).
30. NEVES, A., CECCATO, A. S., NUBER, B. and WEISS, J. ***A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex***. *Inorg. Chim. Acta*, 187: 119-121 (1991).
31. HAWKINS, C. J. and KABANOS, T. A. ***Synthesis and characterization of (catecholato)bis(β -diketonato)vanadium(IV)***. *Inorg. Chem.*, 28: 1084-1087 (1989).
32. KABANOS, T. A., SLAWIN, A., M., Z., WILLIAMS, D. J. and WOOLINS, J. D. ***New non-oxo vanadium-(IV) and -(V) complexes***. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*: 1423-1427 (1992).
33. BUTLER, A. and CARRANO, C. J. ***Coordination chemistry of vanadium in biological systems***. *Coordination Chemistry Reviews*, 109: 61-105 (1991).
34. BERTINI, IVANO, LUCHINAT, C and MESSORI, L., ***Spectral Characterization of vanadium-transferrin systems***. *J. Inorg. Biochemistry*, 25: 57-60 (1985).
35. HARRIS, W. R. and CARRANO, C. J. ***Binding of vanadate to human serum transferrin***. *J. Inorg. Bioch.*, 22:201-218 (1984).
36. NEVES, A., CECCATO, A, S., VENCATO, I., MASCARENHAS, Y. P. AND ERASMUS-BUHR, C. ***Synthesis, structure and electrochemical characterization of a new non-oxo vanadium(IV) complex***. *J. Chem. Soc.*, 8: 652 – 654. (1992)
37. MARCH, J. ***Advanced Organic chemistry. Reactions, Mecanisms, and Structure***. 4th Edition : 273 – 286 (1992).

38. MORRISOM, R and. BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Caloust Gulbenkian, 10^a edição : 954 – 955 (1993).
39. Hammett, L. P. **Some Relations between Reactions Rates and Equilibrium Constants**. American Chemical Society; 17 (1); 125-136 (1935).
40. Keenan, S. L.; Peterson, K. P.; Peterson, K; Jacobson, K. **Hammett em laboratório: Determinação da Equação de Hammett e constante Rho para a hidrólise de p-nitrofenil Benzoate Esteres**. Jounal. Chemical. Education. 85, 558 (2008).
41. Hammett, L. P. **O efeito da estrutura sobre as reações dos compostos orgânicos Derivados de Benzeno**. Journal. American. Chemical. Education. 59 (1), 96-103 (1937).
42. Hammett, L. P. **Algumas relações entre velocidades de reações e constantes de equilíbrio**. Chemical. Review. 17 (1); 125-136 (1935)
43. CAREY, F. A. SUNDBERG, R, J. **Advanced Organic Chemistry**. NY and London Plenum Press, 1996.
44. 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.
45. GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. **Ferrocene as na internal standard for electrochemical measurements**. Inorganic Chemistry. 19: 2854 – 2855 (1980).
46. SHELDRIK, G. M. **SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures**; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1997.

47. FARRUGIA, L. J. **ORTEP3 for Windows. Journal of applied Crystallography.** 30: 565 (1997)
48. LANZMASTER, M. NEVES, A. BORTOLUZZI, A. J. ASSUMPCÃO, A. M. C. VENCATO, I. MACHADO, S. P. DRECHESEL, A. M. **Electronic Effects of Electron-Donating and -Withdrawing Groups in Model Complexes for Iron-Tyrosine-Containing Metalloenzymes.** Inorganic Chemistry, 45: 1005 – 1011 (2006).
49. NEVES, A. ERTHAL, S. M. D. VENCATO, I. CECCATO, A. S. MASCARENHAS, Y. P. NASCIMENTO, O. R. HORNER, M. BATISTA, A. A. **Synthesis, crystal structure, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the new manganese(III) complex [MnIII(BBPEN)][PF6] [H2BBPEN] = N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine].** Inorg. Chem., 31: 4749 - 4755 (1992).
50. THOER, A.; DENIS, M.; DELMAS, M and GASET, A. **The Reimer – Tiemann reaction in slightly hydrated solid-liquid medium: a new method for the synthesis of formyl and diformyl phenols.** Synthetic Communications, 337: 2095-2101 (2002).
51. 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.
52. GEARY, W. J. **Characterization of Coordination Compounds.** Coordination Chemistry Review, v. 7, p.81-122,1971.
53. BERTINI, I., CANTI, G. and LUCHINAT, C. **Preparation and Characterization of the vanadium-(III) derivative of transferrin.** Inorg. Chim. Acta, 67: L21-L23 (1982).

54. LEVER, A. B. P. ***Inorganic Electronic Spectroscopy***. Elsevier, 2nd Ed., (1984).
55. CHASTEEN, N. D. ***Vanadyl(IV) EPR Spin Probes. Inorganic and Biochemical Aspects***. Biol. Magn. Reson., 3: 53-119 (1981).
56. JEZIERSKI, A., RAYNOR, B. J. ***Electron Spin Resonance Spectra of Dibromo- and Dichloro-complexes of Vanadium(iv)***. J. Chemical Society. Dalton Trans, 1 (1981).
57. PAINE, T. K., WEYHERMULLER, T., SLEP, L. D., NEESE, F., BILL, E., BOTHE, E., WIEGHARDT, K., CHAUDHURI, P. ***Nonoxovanadium(IV) and Oxovanadium(V) Complexes with Mixed O, X, O-Donor Ligands (X) S, Se, P, or PO***. Inorganic Chemistry. 43, 7324-7338 (2004).