

# Complexos metálicos de vanadila(IV) com o cavitando cucurbit[6]urila.

Grégoire J.-F. Demets\* (PQ), Beatriz V. S. Schneider (IC) e Greice de S. Vertuan (IC).

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, S.P. Brasil. Email: greg@usp.br

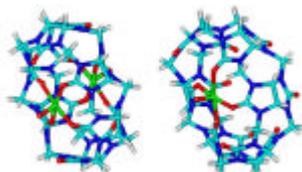
Palavras Chave: Vanadila(IV), cucurbit[6]urila, cavitando, complexos metálicos.

## Introdução

A cucurbit[6]urila, (CB[6]), é um macrocíclico que contém 6 unidades glicolurílicas, unidas por pontes metilênicas entre seus nitrogênios, formando um anel e delimitando uma cavidade. Esta cavidade hidrofóbica é acessível através de 2 opérculos, que contém 6 oxigênios carbonílicos cada um e por isto comportam-se como bases duras frente à química de coordenação. Além do mais, o CB[6] é capaz de formar compostos de inclusão com uma grande variedade de moléculas, sendo muito seletivo quanto a tamanho e carga. O íons vanadila são considerados ácidos duros, podendo formar compostos de coordenação com as cucurbiturilas com potencial atividade catalítica. Estes íons estão presentes em diversas enzimas e catalisadores industriais sendo muito importantes em reações de oxidação principalmente. Unindo as propriedades destes macrocíclicos com as dos íons vanadila, esperamos ser capazes de obter um complexo com número de coordenação 5, capaz de catalisar reações na direção axial, dentro da cavidade, que por si só já é extremamente seletiva. Este trabalho demonstra a viabilidade de formação destes complexos, inéditos até então na literatura.

## Resultados e Discussão

Para a síntese deste novo composto são suspensos 5,5. 10<sup>-4</sup> mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 55 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,8. 10<sup>-3</sup> M e 55 mL de EtOH em refluxo por 1h. Após este período são adicionados 2,7. 10<sup>-4</sup> mol de cucurbit[6]urila e a mistura é mantida por mais 4h em refluxo, agora em menor temperatura. O volume da solução é então reduzido para 30mL e um sólido azul é precipitado com a adição de 100ml de EtOH absoluto, obtendo-se 0,135g do produto. N, 24.4%;C,



33.5%; H, 4.3%; S, 4.4%.

**Figura 1:** Estruturas teóricas do [(VO)<sub>2</sub>(CB[6])]<sup>4+</sup> e do [VO(CB[6])]<sup>2+</sup>

29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A reação de íons vanadila com CB[6] pode em tese produzir complexos mono e binucleares, como mostra a figura 1. As análises centesimal e de massas por jato de elétrons, são consistentes com uma composição do tipo [(VO)<sub>2</sub>(CB[6])]<sup>4+</sup>. O espectro eletrônico do complexo é típico de um metal de configuração d<sup>1</sup>, e apresenta as transições típicas destes metais em conformação piramidal de base quadrada, a saber e\*? b<sub>2</sub> (<sup>2</sup>E? <sup>2</sup>B<sub>2</sub>; 14700 cm<sup>-1</sup>), b\*<sub>1</sub>? b<sub>2</sub> (<sup>2</sup>B<sub>1</sub>? <sup>2</sup>B<sub>2</sub>;18224 cm<sup>-1</sup>) e <sup>1</sup>a\*<sub>1</sub>? b<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>? <sup>2</sup>B<sub>2</sub>; 35075 cm<sup>-1</sup>), o que condiz com ligações pelos oxigênios carbonílicos do cavitando. Os espectros vibracionais não conseguem atestar a formação de um novo composto, sendo que as bandas típicas da vanadila (ex. 900 cm<sup>-1</sup>) além das outras, encontram-se encobertas pelos modos do ligante. De toda forma, nota-se uma pequena diferença na forma das bandas das carbonilas do ligante, que é onde se liga o metal. Os espectros de EPR mostram claramente o sinal de um núcleo de spin 7/2 em ambiente C<sub>2v</sub> ou C<sub>4v</sub>, apresentando um padrão de 8 linhas como é esperado para este sistema (g//:1,935; A//:-170; g. :1,985; A :-66; β<sup>2</sup>:0,882). Estes dados reforçam a tese de uma configuração piramidal de base quadrada ou ainda ligeiramente retangular. Os dados de voltametria cíclica atestam uma onda atribuída ao par V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> em torno de 0,45 V vs Ag/AgCl, ligeiramente acima do que se tem para complexos de vanadila comuns.

## Conclusões

As técnicas de caracterização empregadas até o momento apontam para uma estrutura contendo dois íon vanadila, ligados em ambiente de simetria C<sub>2v</sub>. Ainda existe todavia, alguma ambigüidade na estrutura do complexo, que deve ser resolvida por difração de raios-X. A obtenção de bons cristais deste composto, tem se mostrado bastante difícil atéo momento.

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq proc. Num. 55.5247/2005-8, 400618/2004-4 e FAPESP. Agradecemos os Profs.Drs. Luis A. B. de Moraes, Carlos F. de O. Graeff, da FFCLRP-USP pelos espectros de massas e EPR.