

# Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Vanádio(IV) e (V) com ligantes contendo grupos carboxilatos e imínicos.

Joelson de Souza<sup>1\*</sup> (PG), Ana Maria da Costa Ferreira<sup>1</sup> (PQ).

\*[joelson@iq.usp.br](mailto:joelson@iq.usp.br)

<sup>1</sup> Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP.

Palavras Chave: vanádio, compostos de coordenação, caracterização espectroscópica.

## Introdução

Em comum com outros metais, o vanádio apresenta vários estados de oxidação, de (-3) a (+5), sendo (+4) e (+5) os mais estáveis, com configuração eletrônica  $d^1$  e  $d^0$ , respectivamente. Estes íons são classificados como ácidos duros, segundo a notação de Pearson, logo têm grande afinidade por ligantes O-doadores. Várias rotas sintéticas têm sido utilizadas para preparar os complexos de vanádio, devido principalmente ao seu comportamento versátil e à influência de diversos fatores como: a natureza dos ligantes, o solvente usado e o pH do meio reacional.

Complexos de Vanádio(IV) e (V) com ligantes imínicos têm sido muito investigados como miméticos da insulina<sup>1</sup>, como agente antileucêmico e antitumoral e como catalisadores na reação de oxidação de hidrocarbonetos<sup>2</sup>.

## Resultados e Discussão

Os complexos  $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ ,  $[V^{IV}O(dbhbal)]_2$ ,  $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$ ,  $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2] \cdot 2H_2O$  e  $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$  foram sintetizados, de acordo com os métodos já descritos na literatura<sup>3,4</sup>, com modificações adequadas e caracterizados por: análise elementar, espectroscopias infravermelho, UV-Vis e EPR, além de medidas de condutividade molar.

Os dados de análise elementar estão próximos dos valores calculados, considerando as fórmulas mínimas esperadas, indicando que as sínteses foram bem sucedidas e os compostos sintetizados correspondem às estruturas propostas.

Para todas as iminas isoladas observaram-se bandas de intensidade média na faixa de 1500-1624 $cm^{-1}$ , atribuídas ao estiramento C=N característico desta classe de ligantes. Essa banda para os complexos de vanádio correspondentes apresenta um pequeno deslocamento para frequências menores ou números de onda maiores, indicando que o nitrogênio imínico é um dos prováveis pontos de coordenação.

Para todos os complexos de vanádio preparados observou-se um estiramento de intensidade média na região de 918-996 $cm^{-1}$ , característico e correspondente à vibração  $\nu(V=O)$ .

No caso dos complexos  $[V^{IV}O(dbhab)]_2$ ,  $(NH_4)_3[V^{IV}O_2(cetoglut)_2]$  e  $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2] \cdot 2H_2O$

observa-se uma banda de estiramento do grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>) na região de 1550 a 1650  $cm^{-1}$ . Uma outra banda mais fraca, observada em torno de 1400  $cm^{-1}$ , provém da deformação axial simétrica deste mesmo grupo.

As bandas de absorção no UV de alta energia estão relacionadas com as transições internas do ligante, IL ( $n \rightarrow \pi$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ ); as bandas que aparecem na região do UV próximo/visível estão relacionadas às transições de transferências de carga do ligante para o metal, LMCT ( $\pi \rightarrow d\pi$ ), e as de menor intensidade, na região do visível em torno de 600 a 800nm, são atribuídas às transições d-d nos complexos de vanádio(IV).

Os complexos  $(NH_4)_3[V^{IV}O(cetoglut)_2]$ ,  $Na_2[V^{IV}O(cetoglut)_2]$  e  $NH_4[V^{IV}O_2(dbhab)]$  apresentaram condutividade molar de 108,1; 104,2 e 86,1 S.Cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir destes valores e dos dados descritos na literature, pode-se inferir que esses complexos são tipicamente eletrólitos do tipo 3:1, 2:1 e 1:1. Por outro lado, os complexos  $[V^{IV}O(dbhab)]_2$  e  $[V^{IV}O(dbhbal)]_2$  são rão eletrólitos, como esperado.

Dados de EPR permitiram confirmar o estado de oxidação do vanádio nos complexos. Os complexos de vanádio(IV) apresentaram um espectro de 16 linhas, enquanto que os de vanádio(V) apresentaram espectro silencioso, uma vez que seus orbitais d estão vazios.

## Conclusões

A rota sintética utilizada nas sínteses, tanto dos ligantes quanto dos complexos, foi eficiente para obtenção dos compostos desejados, conforme atestado pelos altos rendimentos e os dados consistentes obtidos nas caracterizações realizadas, através de várias técnicas.

## Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPESP.

<sup>1</sup> Rehder, D. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 604.

<sup>2</sup> Süß-Fink, G.; Cuervo, G. L.; Therrien, B.; Stoeckli-Evan, H.; Shull'pin, G. B., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 475.

<sup>3</sup> Asgedom, G.; Sreedhara, A.; KiviKoski, J.; Rao, C. P., *Polyhedron*, **1997**, 16, 643.

<sup>4</sup> Williams, M. A. P.; Barrio, A. D.; Etcheverry, B. S.; Baran, J. E., *J.Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 333.