

Complexo de Oxovanádio(IV) com 3-Hidroxipiridina e Acetilacetato

Rafaela Bernardo Provazi Pesci (IC)¹, Victor Marcelo Deflon (PQ)^{1*}, Alzir Azevedo Batista (PQ)², Otaciro Rangel Nascimento (PQ)³, Javier Ellena (PQ)³, Eduardo Ernesto Castellano (PQ)³

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP).

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP).

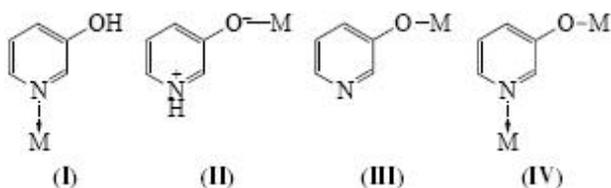
³ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP).

Palavras Chave: oxovanádio(IV), 3-hidroxipiridina, acetilacetato

Introdução

Compostos de vanádio são conhecidos por mimetizarem a ação da insulina. Devido à toxicidade dos seus sais simples, pesquisas estão em andamento no intento de se obter compostos de coordenação com maior eficácia e menor toxicidade¹.

Este trabalho consiste na síntese e na caracterização de um complexo de oxovanádio(IV)



com íon acetilacetato e 3-hidroxipiridina.

Figura 1. Possíveis modos de coordenação esperados para a 3-hidroxipiridina (H3hp).

Resultados e Discussão

O complexo $[VO(acac)_2(H3hp)]$ é obtido como um sólido verde a partir da reação estequiométrica de $[VO(acac)_2]$ com o ligante 3-hidroxipiridina, em metanol. O produto foi caracterizado por IV, análise elementar, voltametria cíclica, medida da susceptibilidade magnética e EPR.

No espectro de IV do complexo aparece uma única banda forte referente à $\nu(V=O)$, em 948 cm^{-1} , com um abaixamento de frequência com relação ao precursor (997 cm^{-1}). O enfraquecimento desta ligação sugere a coordenação de um átomo doador adicional ao átomo de vanádio, ocupando assim a posição *trans* ao grupo oxo. A presença dos ligantes H3hp e $acac^{1-}$ no produto é confirmada pelo aparecimento de suas bandas características no espectro de infravermelho do produto.

A coordenação do ligante H3hp na forma neutra é indicada pela presença da banda $\nu(OH)$ em 3145 cm^{-1} . O deslocamento da banda $\nu(C=N)$, em 1572 cm^{-1} no ligante livre, para 1576 cm^{-1} no complexo e a invariância da banda $\nu(C-O)$, em 1280 cm^{-1} em ambos, sugere a coordenação do ligante através do átomo de nitrogênio (forma I na Fig. 1)

O estado de oxidação (+IV) para o átomo de vanádio (configuração d^1) é confirmada pela medida de susceptibilidade magnética, com $\mu_{\text{exp}} = 1,69\text{ BM}$ à

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$. O espectro de EPR do sólido apresenta um sinal largo, indicando a existência de interações magnéticas de super-troca entre os centros de vanádio(IV).

Análise elementar para o complexo $[VO(acac)_2(H3hp)]$, $C_{15}H_{19}NO_6V$ ($360,26\text{ g mol}^{-1}$): C (enc. 48,04 / calc. 50,01); H (4,85 / 5,32) e N (4,12 / 3,89) %.

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial do complexo apresentam dois processos de oxidação do vanádio de (IV) para (V), sugerindo a existência, em solução, de dois isômeros de coordenação, nos quais o ligante 3-hidroxipiridina poderia, em princípio, estar coordenado ao centro metálico tanto na posição *trans* (A) quanto na posição *cis* (B), em relação ao ligante oxo.

A oxidação lenta do composto em metanol levou à formação de um composto de adição contendo decavanadato e 3-hidroxipiridina, cuja estrutura pode ser determinada por difração de raios X.

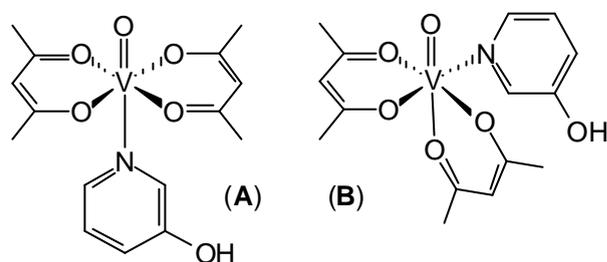


Figura 2. Estruturas sugeridas para o complexo $[VO(acac)_2(H3hp)]$ em solução.

Conclusões

A reação do acetilacetato de oxovanádio(IV) com a 3-hidroxipiridina em metanol leva à formação do complexo $[VO(acac)_2(H3hp)]$. O composto mostra analogia em suas propriedades em comparação com outros complexos de vanádio que apresentam boas propriedades como mimetizadores da insulina.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

¹ B. Ramachandran, D. Sathish Sekar, M. Kandaswamy, V. Narayanan, e S. Subramanian, *Experimental Diabetes Research*, 2004, 5, 137 – 142.