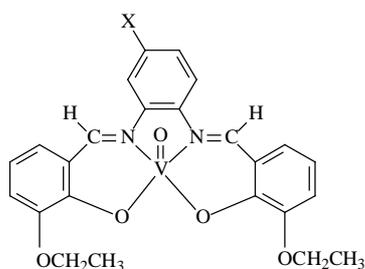
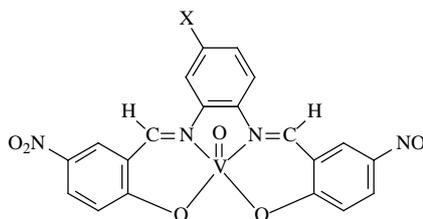


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Eletroquímica e Espectroscopia Paramagnética Eletrônica de Complexos das Séries de Oxo-vanádio com Ligantes Derivados do Salen: $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ ($\text{X} = \text{NO}_2^-$, Cl^- , HOOC^- , CH_3^- , 1,2-fenilen)”



$[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$



$[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$

Mônica Helena Teixeira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA (área QUÍMICA INORGÂNICA)

Orientador: Prof.Dr. Alzir Azevedo Batista

São Carlos
2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

“O homem tem uma visão estática e bonita do mundo, impressa nele por meio de associações condicionadas. E o homem acredita que sua visão é a realidade.”

Timothy Leary

A minha mãe, Santa, pelo amor, dedicação e incentivo, incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pela orientação, amizade e discussões no decorrer da elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal por ceder os complexos estudados neste trabalho. Os quais foram sintetizados, então, pela aluna de doutorado do Departamento de Química, da UFSCar, Dra. Ana Paula de Azevedo Marques, sob orientação do professor Edward R. Dockal, e, posteriormente, alguns compostos, sintetizados pelo mesmo.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento (Instituto de Física – USP/São Carlos) pela resolução de alguns espectros de EPR dos complexos estudados.

Ao Dr. Mário Schultz e ao aluno de doutorado Daniel (Instituto de Química – USP/São Carlos) pelo tempo disponibilizado na obtenção dos espectros de EPR.

Ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

Aos meus pais Antonio (*in memoriam*) e Santa pela oportunidade da vida e pelo apoio oferecido durante a minha vida.

Aos amigos do laboratório: André, Alberth, Andrey, Carol, Eidi, Eliana, Gustavo, Jackson, Letícia, Lincon, Luizão, Makoto, Marcelo, Marcinho, Queite Renata, Rodrigo (Gaúcho), Rose, pela colaboração e pelo companheirismo.

Aos técnicos do DQ – UFSCar Luciana Vizotto, Valdir Vaz e Ademir Sartori, pela amizade e colaboração.

Às funcionárias da secretaria de pós-graduação, Ariane, Cris e Luciana.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos das séries [VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)] e [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)].....	34
Tabela 2	Valores das voltametrias diferenciais pulsadas das séries.....	35
Tabela 3	Valores dos potenciais anódicos das séries, retirados da voltametria cíclica, das constantes de Hammett (σ_m e σ_p) e Taft (σ^*).....	36
Tabela 4	Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos dos compostos [VO(sal) ₂ (1,2fenilen)] e [VO(salen)] a diferentes velocidades.....	44
Tabela 5	Valores de g_0 e A_0 , , para as séries a temperatura ambiente.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura geral das bases de Schiff deste trabalho.....	6
Figura 2	Estrutura das bases de Schiff das séries estudadas neste trabalho.....	7
Figura 3	Varredura cíclica de potencial.....	11
Figura 4	Parâmetros obtidos de um voltamograma cíclico com linhas de base anódica e catódica definidas para um processo reversível.....	12
Figura 5	Níveis de Zeeman de um elétron livre em um campo magnético aplicado.....	17
Figura 6	Formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas: (a) absorção e (b) primeira derivada.....	18
Figura 7	Definição dos ângulos característicos θ e φ para descrever a orientação do campo magnético B_0 com respeito ao elipsóide g no sistema de eixos x , y e z	20
Figura 8	Estrutura dos complexos $[VO(sal)_2(1,2fenilen)]$ e $[VO(salen)]$	22
Figura 9	Esquema geral de formação do ligante.....	24
Figura 10	Esquema geral para a formação de complexos de VO^{2+}	25
Figura 11	Célula Eletroquímica de vidro utilizada nas medidas eletroquímicas.....	26
Figura 12	Estruturas das séries $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$ e $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$ ($X = NO_2, Cl, HOOC, CH_3, 1,2fenilen$).....	29
Figura 13	Voltametria cíclica das séries $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$ e $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$, velocidade de varredura de 100 mV, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	31
Figura 14	Voltametrias diferenciais pulsadas das séries $[VO(NO_2sal)_2(Clamin)]$ e $[VO(EtOsal)_2(Clamin)]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	32
Figura 15	Correlação entre o potencial de oxidação das séries $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$ e $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$ com os parâmetros de Hammett (σ_m e σ_p) Taft (σ).....	40
Figura 16	Voltamogramas cíclicos dos complexos $[VO(sal)_2(1,2fenilen)]$ e $[VO(salen)]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs	

	Ag/AgCl.....	42
Figura 17	Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	43
Figura 18	Voltamogramas cíclicos em solução 1 mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 1mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	45
Figura 19	Voltametrias de pulso diferencial em solução 1mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 1mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	46
Figura 20	Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	48
Figura 21	Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1 mM dos complexos a) [VO(sal) ₂ (1,2fenilen)] e b)[VO(salen)], em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	49
Figura 22	Ressonância magnética nuclear do complexo [V ^V O(salen) ⁺] obtido da solução 1mM do complexo VO(salen) em presença de solução 1mM de ácido trifluorometanosulfônico (CF ₃ SO ₃ H).Referência: VO ₂ SO ₄	51
Figura 23	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de 1mM do complexo VO(salen) em ausência e em presença de quantidade equimolar de ácido trifluorometanosulfônico.....	53
Figura 24	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de 1mM do complexo [V ^{IV} O(sal) ₂ (1,2fenilen)] em ausência e em presença de quantidade equimolar de ácido trifluorometanosulfônico.....	54
Figura 25	Voltamogramas cíclicos dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2fenilen)] e [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	56
Figura 26	Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2fenilen)] e [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	57
Figura 27	Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(tOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em presença de solução 1 mM de (CF ₃ SO ₃ H), em PTBA 0,1 M em DMF vs	

	Ag/AgCl	58
Figura 28	Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em presença de solução 1mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	59
Figura 29	Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	60
Figura 30	Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1 mM dos complexos a) [VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)] e b) [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)], em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluorometanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	60
Figura 31	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) das séries [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)] e [VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)].....	68
Figura 32	Correlações lineares entre os parâmetros Hamiltonianos (A ₀ e g ₀) e parâmetros de Hammett e Taft para a série [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)].....	71
Figura 33	Correlações lineares entre os parâmetros Hamiltonianos (A ₀ e g ₀) e os parâmetros de Hammett e Taft para a série [VO(NO ₂ sa) ₂ (Xamin)].....	74
Figura 34	Comparação entre as correlações lineares dos parâmetros Hamiltonianos (A ₀ e g ₀) e os parâmetros de Hammett para as séries [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)] e [VO(NO ₂ sa) ₂ (Xamin)].....	76
Figura 35	Espectro de RPE do [VO(EtOsal) ₂ (NO ₂ amin)]: (—) experimental e (—) simulado, solução de DMF à temperatura ambiente.....	85
Figura 36	Espectro de RPE do [VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)]: (—) experimental e (—) simulado, de em solução de DMF à temperatura ambiente.....	85
Figura 37	Espectro de RPE do [VO(EtOsal) ₂ (Clamin)]: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à temperatura ambiente.....	86
Figura 38	Espectro de RPE do [VO(EtOsal) ₂ (CH ₃ amin)]: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à temperatura ambiente.....	86
Figura 39	Espectro de RPE do [VO(EtOsal) ₂ (1,2 fenilen)]: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à	

	temperatura ambiente.....	87
Figura 40	Espectro de RPE do $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$: (—) experimental e (—) simulado, de em solução de DMF à temperatura ambiente.....	87
Figura 41	Espectro de RPE do $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{ác-o-diamin})]$: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à temperatura ambiente.....	88
Figura 42	Espectro de RPE do $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Clamin})]$: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à temperatura ambiente.....	88
Figura 43	Espectro de RPE do $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$: (—) experimental e (—) simulado, em solução de DMF à temperatura ambiente.....	89
Figura 44	Espectro de EPR do $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(1,2 \text{ fenilen})]$: (—) experimental e (—) simulado, de em solução de DMF à temperatura ambiente.....	89
Figura 45	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl...	91
Figura 46	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	91
Figura 47	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Clamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	92
Figura 48	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl. .	92
Figura 49	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(1,2 \text{ fenilen})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	93
Figura 50	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	93
Figura 51	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	93
Figura 52	Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Clamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	94

Figura 53	Voltamograma de pulso diferencial do complexo [VO(NO ₂ sal) ₂ (CH ₃ amin)] em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	94
Figura 54	Voltamograma de pulso diferencial do complexo [VO(NO ₂ sal) ₂ (1,2 fenilen)] em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

NO ₂ amina	-4-nitro-1,2-enilenodiamina
Clamina	-4-cloro-1,2-fenilenodiamina
CH ₃ amina	-4-metil-1,2-fenilenodiamina
Ác-o-diamina	-ácido – 3,4-iaminobenzóico
EtOsal	-etoxisalecicaldeído
NO ₂ sal	- nitrosalecicaldeído
1,2 fenilen	- 1,2-fenilenodiamina
[VO(salen)]	-N,N`-etilenobis(salicilidenoaminato) oxovanádio (IV)
DMF	-N,N`- dimetilformamida
CF ₃ SO ₃ H	-ácido trifluormetanosulfônico
CH ₃ CN	-acetronitrila
PTBA	-perclorato de tetrabutílamônio
EPR	-espectroscopia de ressonância paramagnética
RMN	eletrônica
VC	-voltametria cíclica
E _{pa}	-potencial de pico anódico
E _{pc}	-potencial de pico catódico
E _{1/2}	-potencial formal de meia-onda
VO ²⁺	-íon oxovanádio (IV)

RESUMO

Neste trabalho foi feito o estudo eletroquímico das séries $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$, onde $X = (\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{HOOC}, \text{CH}_3, 1,2 \text{ fenilen})$, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD). A VC cíclica permitiu obter a variação do potencial de oxidação/redução do íon metálico, possibilitando o estudo dessas espécies e a reversibilidade desses processos. Assim como, pôde-se observar se os grupos substituintes periféricos ($X = \text{NO}_2^-, \text{Cl}^-, \text{HOOC}^-$, CH_3^- , 1,2-fenilen), interferem nos potenciais redox, através da comparação da influência desses substituintes nas séries, bem como uma comparação entre as séries, avaliando-se as propriedades doadoras/receptoras dos ligantes.

Para obter a informação a respeito da relativa magnitude da densidade eletrônica em torno do centro metálico, realizou-se uma correlação entre os potenciais anódicos (E_{pa}) dos compostos e os valores dos parâmetros dos substituintes de Hammett e Taft, refletindo as afinidades relativas dos íons oxidados e reduzidos pelos ligantes coordenados.

Baseado em estudos eletroquímicos, descritos na literatura sobre o complexo $[\text{VO}(\text{salen})]$, foi feita uma análise comparativa com o complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, em presença do ácido trifluormetanosulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), por VC e VPC. Há referências na literatura, que compostos do tipo $[\text{VO}(\text{salen})]$ reagem com o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, levando a um desproporcionamento ácido-induzido a duas outras espécies, uma de vanádio(V) e outra de vanádio(III)^{14,15}

Após o estudo comparativo entre os complexos $[\text{VO}(\text{salen})]$ e $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, tentou-se estendê-lo à série $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ (Xamin), ($X = \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{HOOC}, \text{CH}_3, 1,2\text{-fenilen}$), para verificação do efeito dos grupos substituintes na estrutura dos complexos.

Neste trabalho, a espectroscopia de EPR foi usada para caracterização dos compostos, principalmente, para a confirmação do estado de oxidação dos vanádios dos complexos das séries $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$. Com esta técnica podemos determinar o estado de oxidação do metal nos compostos estudados.

ABSTRACT

In this work was done an electrochemical study with the series $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ and $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$, where, by cyclic voltammetry and pulse differential voltammetry techniques. The cyclic voltammetry allowed to obtain the oxidation/reduction potential changes of the metallic ion and the analysis of the reversibility of these processes. Thus was possible to observe if the substituted groups $X = (\text{NO}_2^-, \text{Cl}^-, \text{HOOC}^-, \text{CH}_3^-, 1,2\text{-fenilen})$ effects the redox potentials in the series of the studied complexes where the donor/acceptor properties of the ligands where analyzed.

A good correlation plot can be obtained using the Hammett parameters of the outlying constituents of the salen ligands against anodic potentials (E_{pa}) and half-peak potentials of the oxovanadium compounds.

The electrochemical behavior was studied for the $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ compound in the presence of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and did not show electrochemistry responses indicating the formation of the deoxygenated complex, differently from what happened for similar systems described in the literature for the $[\text{VO}(\text{salen})]$. There are in the literature some mentions that the $[\text{VO}(\text{salen})]$ complex, or similar ones, react with the $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ conducting to a disproportioning induced acid to other two species where one of them is of vanadium(V) and the other is of vanadium(III)^{14,15}

The electronic paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) study of the complexes in DMF solutions allowed correlations of A_o and g_o factors, using the Hammett parameters or $E_{1/2}$ vs g_o . This technique was also used to find out the oxidation state of the complexes in the $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ and $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ series.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	xi
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
Capítulo I – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Vanádio, sua química de coordenação e sistemas biológicos.....	2
1.2 - Complexos com base de Schiff tetradentada.....	5
1.3 - Estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes através da relação de Hammett.....	8
1.4 - Voltametria Cíclica.....	10
1.4.1 - Critérios de reversibilidade.....	14
1.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	15
1.5.1 – Princípios de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	15
1.5.1.1 – Momento Magnético Eletrônico.....	15
1.5.1.2 - Efeito Zeeman.....	16
1.5.1.3 - O Fenômeno de Ressonância.....	17
1.5.2 – Interações entre o elétron e sua vizinhança.....	18
1.5.2.1 – O fator g.....	18
1.5.3 – A Estrutura Hiperfina.....	20
1.5.3.1 – Momento Magnético Nuclear e Efeito Zeeman Nuclear.....	20
OBJETIVOS.....	22
1.6 -	22
II - PARTE EXPERIMENTAL	23
Capítulo Obtenção de atmosfera de argônio.....	23
2.1 - Solvente.....	24
2.2 - Ligantes.....	24
2.3 - Síntese dos complexos de oxovanádio.....	24
2.4 - Instrumentação.....	25
2.5 - 2.5.1 – Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial.....	26
2.5.2 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica...	26
	27
III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
Capítulo Voltametria cíclica.....	28
3.1 Correlação linear para as séries [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)] e	29
3.2 - [VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)].....	37
Estudo eletroquímico comparativo dos complexos [VO(salen)] e	37
3.3 - [VO(sal) ₂ (1,2fenilen)].....	41
Estudo eletroquímico na presença do ácido trifluormetanosulfônico	41
3.4 - (CF ₃ SO ₃ H).....	45
Resultados da ressonância magnética nuclear (RMN) e da	45
3.5 - ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para verificação da ocorrência do desproporcionamento ácido-induzido.....	50
Eletroquímica da série [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)] (X=NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , HOOC ⁻ ,	50

3.6 - CH ₃ , 1,2-fenilen).....	56
3.6.1 - Estudo eletroquímico na presença do ácido trifluormetanosulfônico (CF ₃ SO ₃ H).....	58
Caracterização dos compostos das séries [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)] e [VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)] através da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	62
IV – CONCLUSÕES.....	62
Capítulo V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
Capítulo A.....	80
B.....	80
Apêndice	84
Apêndice	90

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Vanádio, sua química de coordenação e sistemas biológicos

O Vanádio, elemento de transição de número atômico 23, ocorre com abundância de 0,014% na crosta terrestre, sendo tão comum quanto o zinco, embora se apresente amplamente mais disperso.

A configuração eletrônica do vanádio é $[\text{Ar}]3d^34s^2$. É o quinto metal de transição mais abundante da crosta terrestre, e encontra-se amplamente espalhado, sendo que os oceanos são os locais de maior concentração do metal. Ocorre em minérios de urânio, como carnotita, $\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e em alguns petróleos da Venezuela e Canadá¹.

O vanádio encontra-se localizado no grupo VB da primeira série de transição. Foi inequivocamente descoberto em 1830 por Sefström na Suécia, e foi batizado assim por causa da deusa escandinava da beleza, Vanadis, devido às ricas cores de seus derivados². Está normalmente presente em concentrações bastante pequenas ($<10^{-8}$ M), nas células de plantas e animais. Em estados de oxidação III, IV e V, o vanádio forma facilmente ligações V—O, assim como se liga também confortavelmente com nitrogênio e enxofre, para formar compostos de coordenação bastante diversificados³⁻⁵. O vanádio é um dos elementos mais interessantes e reativos, com uma rica química em todos os seus estados formais de oxidação de -1 a +5, sendo que seu estado de oxidação mais estável é o V^{4+} ^{1,2,6,7}.

Compostos de vanádio no estado de oxidação V, em particular, apresentam uma estereoquímica bastante flexível. Geometrias de coordenação, variando de tetraédrica e octaédrica para piramidal trigonal e bipiramidal pentagonal, são termodinamicamente plausíveis. Os potenciais para processo redox, tanto V(V)/V(IV) quanto V(IV)/V(III), aumentam a versatilidade deste elemento de transição em meio biológico³.

Os primeiros registros de complexos organovanádios são anteriores aos da descoberta do ferroceno nos anos de 1950, entretanto, o progresso de seu estudo a partir daí, foi lento.

O desenvolvimento da química do vanádio iluminou algumas descobertas nos anos de 1990 na área da química de coordenação deste elemento⁶. Nos sistemas biológicos, encontra-se ligado a grupos como -SH, -SS, -OH, -N⁻, -COO⁻ e fosfato, nos estados de oxidação 3+, 4+ e 5+². A importância biológica do vanádio foi reconhecida em 1904 devido ao seu efeito fungostático em leveduras. Entretanto, o

vanádio passou a ser aceito como biometal apenas em 1977, quando se descobriu que era capaz de inibir a *ATPase* de Na, K ^{8,9,10}

Atualmente, o vanádio é considerado um elemento essencial em muitos processos biológicos. É encontrado nas haloperoxidases presentes em algas marinhas e líquens, e nas nitrogenases presentes nas bactérias fixadoras de nitrogênio, *Agobacter Chroococcum* e *A. Vinelandii* ^{8,9,10}.

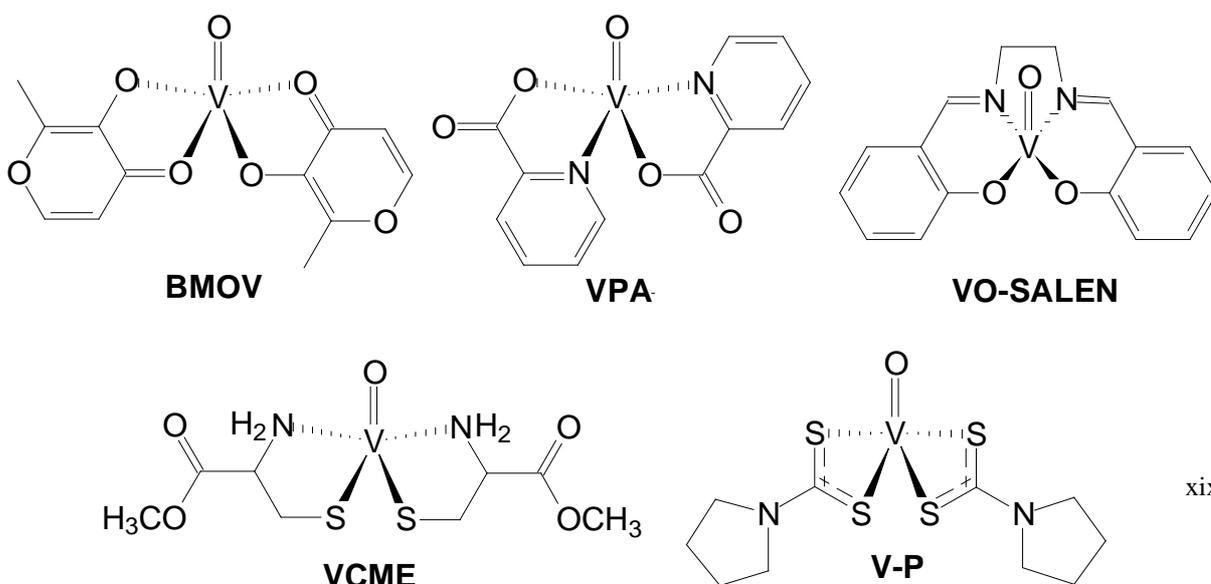
Para o metabolismo de mamíferos, o vanádio pode ou não ser de importância essencial. Entretanto, em aplicações farmacológicas, o vanádio vem atraindo crescente atenção, como potente agente terapêutico ^{3,11}.

Em organismos superiores, o vanádio, nos estados de oxidação 3+, 4+ e 5+, encontra-se fortemente ligado às transferrinas, formando as transferrinas modificadas de vanádio, [V(transferrina)], as quais representam a provável forma de transporte do vanádio nesses organismos, sendo que transferrina é a denominação genérica de uma classe de proteínas não-heme, relacionadas com o transporte e a regulação dos níveis de ferro em vertebrados².

Três classes gerais de compostos de vanádio são de interesse para o uso no mimetismo da insulina:

- 1) sais inorgânicos aniônicos, vanadatos $[VO_4]^{3-}$, e catiônicos, compostos de vanadilo, VO^{2+} ;
- 2) peroxocomplexos de vanádio(V), mono- e diperoxovanadatos, $[VO(O_2)(H_2O)_2(L-L')]^{n-}$ ($n = 0, 1$) e $[VO(O_2)_2(L-L')]^{n-}$ ($n = 1, 2, 3$);
- 3) quelato-complexos de vanádio(IV).

Dentro desta terceira classe, vários modos de coordenação são possíveis. Alguns complexos conhecidos e testados satisfatoriamente como mimetizadores da insulina são apresentados no Esquema 1.



Esquema 1: Alguns quelato-complexos de oxo-vanádio(IV) com propriedades mimetizadoras da insulina [1]. BMOV: bis(maltolato)-oxovanádio(IV); VPA: bis(picolinato)oxovanádio(IV); VO-salen: (N,N'-disalicilidenoetilenodiamina)-oxovanádio(IV); VCME: bis(cisteinato de metila)-oxovanádio(IV); V-P: bis(pirrolidina-N-carboditiolato) oxovanádio(IV).

Desde 1980, vários laboratórios têm registrado as propriedades de vanadatos e vanadilos como mimetizadores de insulina, *in vitro* e *in vivo*^{9,10}. Vários tipos desses complexos mostram-se ativos em ratos quando administrados por via oral. O íon vanadilo é menos tóxico que o íon vanadato. O bis-(maltolato) oxovanádio(IV), BMOV ou [VO(ma)₂], foi o primeiro agente mimetizador da insulina desenvolvido em laboratório (em 1992). Este composto foi administrado em ratos, por via oral, durante 6 meses e mostrou-se ativo e pouco tóxico^{9,12,13}.

A química do vanádio IV é caracterizada pela estabilidade do cátion oxovanádio (VO²⁺), o qual permanece intacto em muitas reações^{3,5}. Em seus complexos, derivados do salen podem se coordenar via átomos de oxigênio e nitrogênio, formando possíveis compostos solúveis em água.

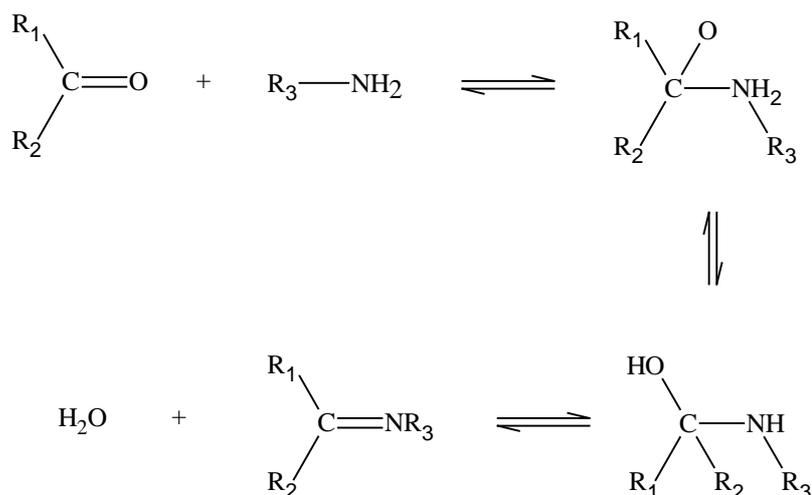
Os potenciais para processo redox, tanto V(V)/V(IV) quanto V(IV)/V(III), aumentam a versatilidade deste elemento de transição em meio biológico³.

Há referências na literatura, que compostos do tipo [VO(salen)] reagem com o ácido trifluorometanosulfônico (CF₃SO₃H), levando a um desproporcionamento ácido-induzido a duas outras espécies, uma de vanádio(V) e outra de vanádio(III)^{14,15,16}.

1.2 - Complexos com base de Schiff tetradentada

Base de Schiff são compostos contendo um grupo imina ou grupo azometano (-RC=N-) e são usualmente formadas por condensação de uma amina primária com um grupo carbonil ativo. Foi assim nomeada, pois Hugo Schiff foi o primeiro a publicar sobre o assunto em 1864.

A reação geral de obtenção da base de Schiff é:¹⁷



Esquema 2 : reação geral de obtenção da base de Schiff

É bem conhecido que complexos oxovanádio (IV) e oxovanádio (V) com ligantes de base de Schiff, tetradentados, são estáveis e podem ser facilmente isolados como cristais e, que exibem uma resposta reversível para o par redox (V^{IV}/V^V) com eletrodos em várias soluções eletrolíticas. Em particular, as estruturas dos complexos com ligantes das bases de Schiff derivados do α,ω -alquilenodiaminos têm sido freqüentemente caracterizados. O exemplo típico é o oxovanádio [VO(salen)] ((N,N'-disalicilidenoetilenodiamina)-oxovanádio(IV)), o qual é penta coordenado com uma geometria pirâmide de base quadrada, sendo estável ao ar, no estado sólido e em solução¹⁸.

As bases de Schiff possuem um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação, pois formam complexos estáveis com vários metais de transição. A química bioinorgânica interessa-se por complexos com base de Schiff, uma vez que estes podem fornecer modelos de metalo-enzimas e metalo-proteínas¹⁷.

A estrutura geral das bases de Schiff utilizadas neste trabalho é mostrada abaixo (Figura 1), em que X e Y variam de ligante para ligante:

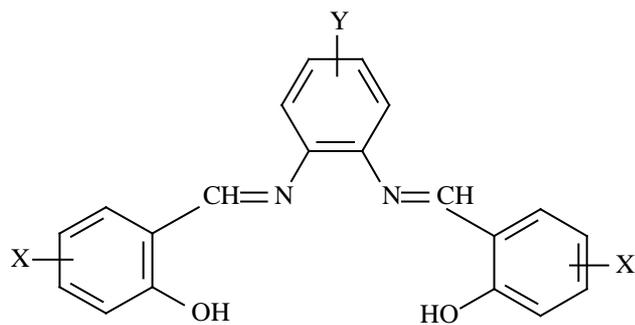
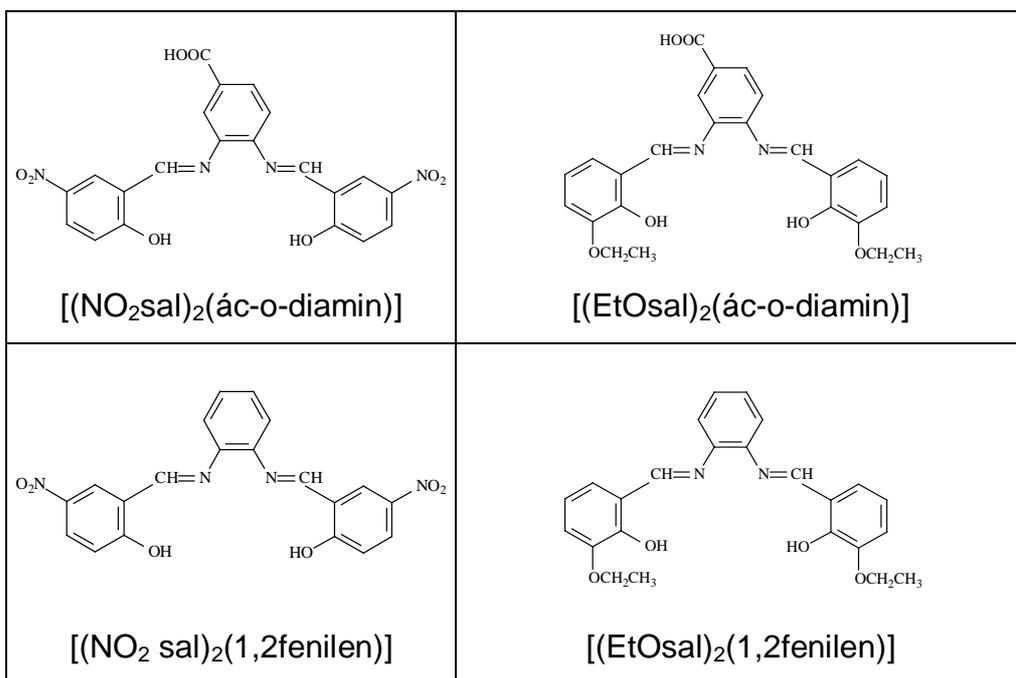


Figura 1: Estrutura geral das bases de Schiff deste trabalho.

Abaixo são apresentadas as estruturas das bases de Schiff (ligantes) estudadas neste trabalho:



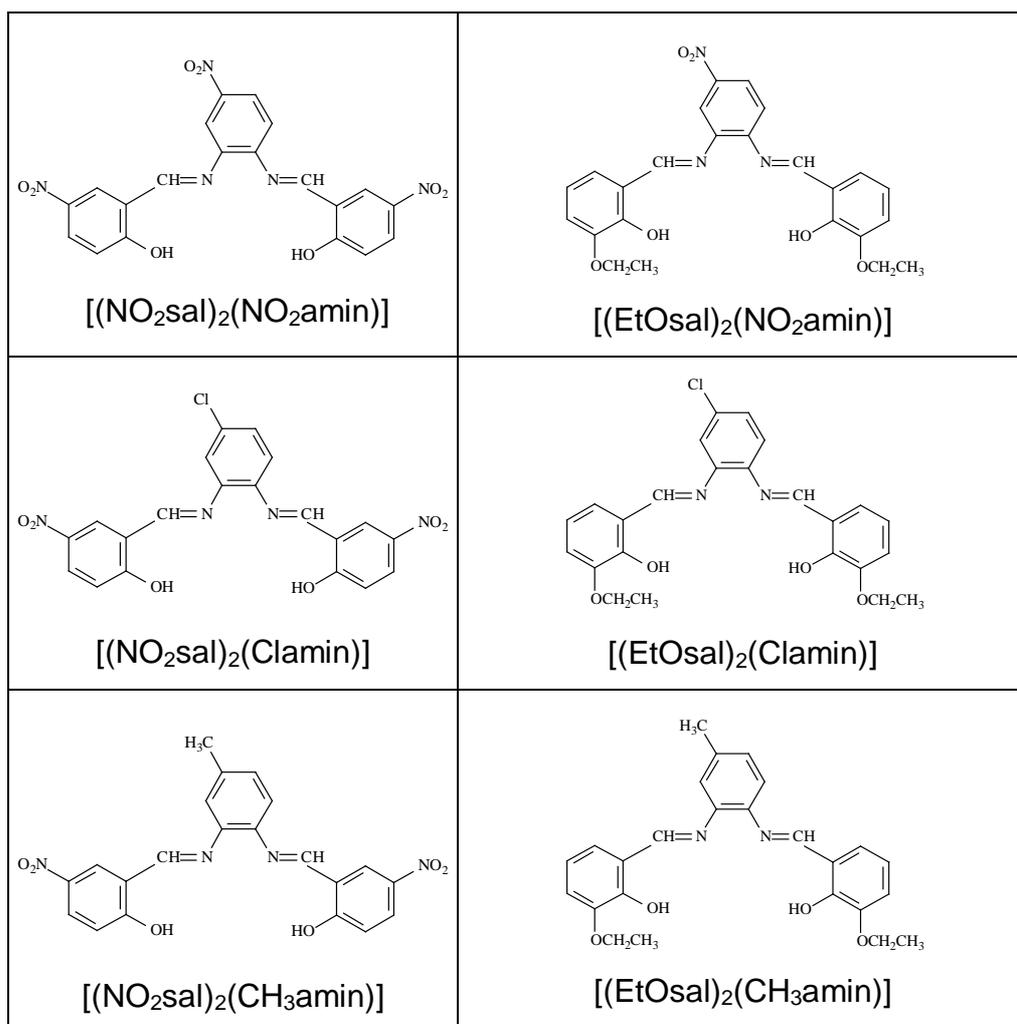


Figura 2: Estrutura das bases de Schiff das séries estudadas neste trabalho.

1.3 - Estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes através da relação de Hammett ^{2,19,20,21}

Amplio estudo teórico tem sido desenvolvido sobre metais de transição, em que se procura relacionar uma série de parâmetros físico-químicos específicos dos compostos, ou determinados ligantes visando normatizá-los, entretanto isto não é tarefa tão simples.

Mudanças de substituintes podem causar alterações marcantes no comportamento dos ligantes, quando comparadas às características destas espécies livres e coordenadas.

Existem vários parâmetros que são capazes de atuar como medidas quantitativas nas mudanças eletrônicas em uma grande variedade de ligantes

quando a estes são adicionados grupos substituintes. Alguns desses parâmetros são denominados parâmetros de Hammett, para o substituinte em posição: orto (σ_o), meta (σ_m) e para (σ_p) e, Taft (σ^*).

Até os anos 60 o uso de constantes dos substituintes limitou-se a uma ferramenta de trabalho dos físico-químicos orgânicos, na análise de substituintes “bem comportados” em reações de soluções homogêneas. Atualmente, além destas constantes serem aplicadas para derivarem quantitativamente as relações entre estruturas e reatividade das interações de compostos orgânicos, são também utilizadas como parâmetros de correlações em compostos inorgânicos, por medidas físicas, tais como medidas eletroquímicas.

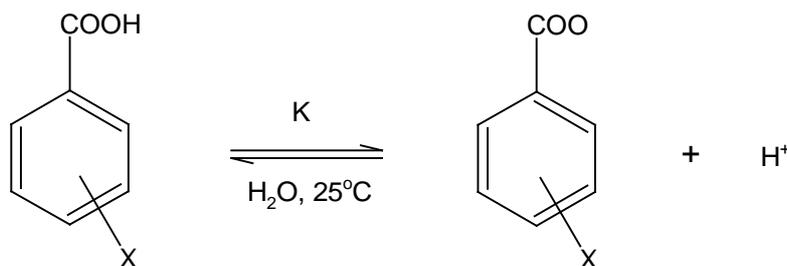
Os parâmetros dos substituintes de Hammett (σ) e Taft (σ^*) são duas destas constantes, as quais tem sido amplamente utilizadas em correlações em compostos inorgânicos.

Com o intuito de estudar o modo pelo qual um substituinte afeta as propriedades de um dado grupo funcional, existem várias constantes substituintes desenvolvidas a partir da equação de Hammett. Assim Taft deduziu a constante de substituinte σ^* da hidrólise ácida do éster em acetona aquosa.

Buscando-se uma melhor compreensão dos efeitos dos substituintes ($X=NO_2^-$, Cl^- , $HOOC^-$, CH_3^- , 1,2fenilen) nas séries $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$ e $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$, utilizou-se o estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes através de relação de Hammett.

Os efeitos eletrônicos podem ser classificados como efeitos de campo indutivo (I^+ e I^-) e efeitos de ressonância (M^+ e M^-), sendo que dificilmente são avaliados individualmente. O tratamento quantitativo que reúne o efeito resultante desse dois efeitos pode ser obtido através da equação de Hammett.

A equação de Hammett foi proposta em 1935, por L.P. Hammett, onde o efeito dos substituintes na ionização do ácido benzóico foi usado como modelo. Em princípio a constante do substituinte, ou parâmetro σ , pode ser definida como ilustração abaixo na Equação 1 que é uma medida da dimensão de tal efeito para um dado substituinte:



Equação (1): Ionização do ácido benzóico

Hammett definiu o parâmetro σ como sendo

$$\sigma_X = \log K - \log K_0 \quad (2)$$

onde K_0 é a constante de ionização do ácido benzóico em água à 25° e K é a constante de ionização para os derivados *meta* ou *para*, dentro das mesmas condições experimentais; σ é a constante característica para o grupo dependente da posição para (σ_p) ou meta (σ_m). Valores positivos de σ representam substituintes retiradores de elétrons do anel aromático ($\sigma_{\text{-NO}_2} = 0.78$) e valores negativos de σ indicam substituintes doadores de elétrons para o anel ($\sigma_{\text{-OMe}} = -0.27$).

Para um caso genérico, onde se tem m- e p- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$, Hammett estabeleceu a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \log k &= \sigma\rho + \log k_0 \\ \sigma\rho &= \log k / k_0 \end{aligned} \quad \text{equação (3)}$$

onde k é a constante de velocidade ou equilíbrio para $X = \text{H}$, k_0 é a constante para um grupo X diferente de H , ρ é a constante para uma reação sob determinadas condições (ou seja, a inclinação da linha de correlação) e σ é uma constante característica do grupo X .

O valor ρ é considerado 1,00 para a ionização de $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ em água a 25°C. Os valores de σ_m e σ_p são calculados para cada grupo, sendo que para um grupo X , σ é diferente para as posições *meta* e *para*. Sabendo-se os valores de σ , os valores de ρ podem ser determinados para outras reações a partir das velocidades de dois compostos X - substituídos, se os valores de σ dos grupos X forem conhecidos

A equação de Hammett estudada para os efeitos dos substituintes na ionização do ácido benzóico, pode ser usada como um modelo para analisar o efeito dos substituintes para outras reações em sistemas aromáticos. Com os valores de ρ

calculados e conhecendo-se os valores de σ para outros grupos, constantes de equilíbrio (ou velocidade) podem ser pré-determinadas para reações que ainda não foram realizadas. Podemos citar os valores das constantes de Hammett (σ) para as posições meta (σ_m) e para (σ_p) em relação ao grupo imina, e das constantes de Taft (σ^*) para cada grupo substituinte¹⁹.

Tabela 1: Valores das constantes de Hammett para as posições meta e para e das constantes de Taft¹⁹

Substituintes	(σ_m)	(σ_p)	(σ^*)
NO ₂	0,78	0,74	4,25
Cl	0,24	0,37	2,96
COOH	0,44	0,35	2,08
CH ₃	-0,14	-0,06	0
1,2-fenilen	0	0	0,49

1.4 - Voltametria Cíclica²²⁻²⁷

A voltametria cíclica é, talvez, a mais versátil técnica eletroquímica para o estudo de espécies eletroativas. Sua versatilidade, combinada com a facilidade de medição tem resultado no seu uso extensivo em campos de eletroquímica, química inorgânica, química orgânica e bioquímica. Sua efetividade resulta na rapidez em observar o comportamento redox sobre um amplo intervalo de potencial.

A voltametria cíclica consiste num ciclo de potencial a que um eletrodo é submetido, o qual é imerso em uma solução sem agitação, e mede-se a corrente resultante. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado em relação a um eletrodo de referência, como o eletrodo de calomelano, (ECS), ou um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potencial controlado que é aplicado através desses dois eletrodos pode ser considerado um sinal de excitação. O sinal de excitação, para CV, é uma varredura de potencial linear com uma forma triangular como vista na Figura 3.

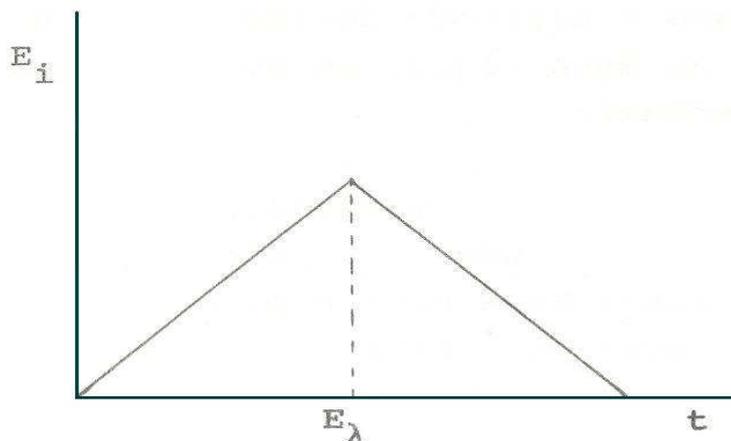


Figura 3: Varredura cíclica de potencial.

E_i é o potencial inicial e E_λ representa o instante no qual a varredura de potencial é invertida, gerando um diagrama corrente-potencial. Desses diagramas ou propriamente voltamogramas, são obtidos parâmetros experimentais que podem ser utilizados em equações semi-empíricas de corrente em função do potencial.

Um voltamograma cíclico como o da Figura 4, é obtido medindo-se a corrente de um eletrodo de trabalho durante a varredura de potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta para o sinal de potencial (eixo horizontal), pois o potencial varia linearmente com o tempo.

Para os voltamogramas cíclicos correspondentes a processos monoeletrônicos e reversíveis, que apresentam linha de base anódica e catódica bem definidas, mede-se diretamente do gráfico os seguintes valores da Figura 4:

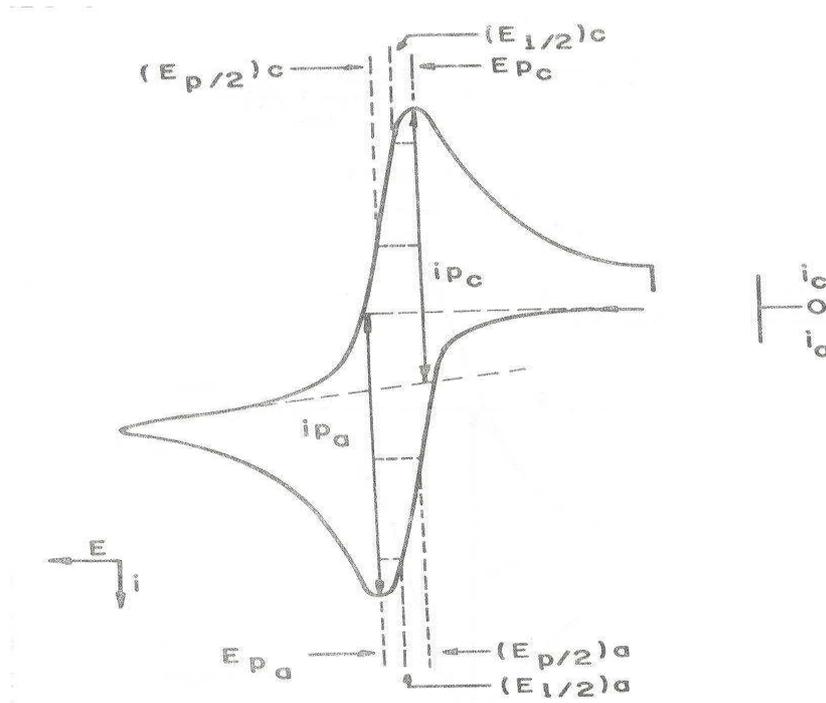


Figura 4: Parâmetros obtidos de um voltamograma cíclico com linhas de base anódica e catódica definidas para um processo reversível

Os parâmetros obtidos do voltamograma cíclico são:

- i_{pa} – corrente de pico anódico e i_{pc} – corrente de pico catódico;
- E_{pa} – potencial de pico anódico e E_{pc} – potencial de pico catódico;
- $E_{1/2}$ – potencial de meia onda $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$;
- ΔE_p – diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico

Um entendimento mais detalhado pode ser obtido considerando-se a equação de Nernst e as mudanças na concentração que ocorrem na solução adjacente ao eletrodo durante a eletrólise.. Considerando-se:



Na qual, n é o número de elétrons por molécula oxidada. A relação entre o potencial e as concentrações relativas das espécies oxidadas e reduzidas no equilíbrio é dada pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]_{x=0}}{[\text{Red}]_{x=0}} \quad (5)$$

Na qual, E é o potencial aplicado, E^0 é o potencial formal do par redox, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), e F é a constante de Faraday ($9,64846 \times 10^4 \text{ C/equiv.}$). O subscrito $x=0$ significa que as concentrações em questão são da interface eletrodo-solução, e não da solução. Para $n=1$ à 25°C , $2,303 \text{ RT}/nF = 0,059\text{V}$. Então sob estas condições e quando o

potencial aplicado E é igual a E^0 , as concentrações na superfície das espécies oxidadas e reduzidas no equilíbrio serão iguais; quando E é 59 mV mais positivo que E^0 , $[Ox]/[Red]_{x=0}$ será 1:100.

A ação nos processos eletroquímicos ocorre na superfície do eletrodo onde elas podem sofrer uma reação eletroquímica e são conhecidos como processos de transporte de massa. Estes incluem migração, convecção e difusão.

- Migração ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico.
- Convecção ocorre quando há movimento na solução, como em uma solução sob agitação.
- Difusão é o movimento devido a um gradiente de concentração e por ser relativamente fácil modelá-lo teoricamente, este é assumido ser o único modo significativo de transporte de massa em experimentos de voltametria cíclica. Para esta suposição ser válida, a solução deve estar imóvel e ter uma alta concentração de eletrólito suporte em relação à concentração das espécies de interesse para que a migração seja minimizada.

Processo de difusão é descrito por um par de equações diferenciais conhecidas como Leis de Fick que relatam o fluxo das espécies e suas concentrações, dada pela função:

$$-J_{(x,t)} = D \partial C_{(x,t)} / \partial X \quad (6)$$

O fluxo $J_{(x,t)}$ é o movimento das espécies por unidade de área no plano x como uma função do tempo t ; sua unidade usual é $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. O fluxo está relacionado ao gradiente de concentração $\partial C_{(x,t)} / \partial X$ (com unidades de $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) por uma constante de proporcionalidade D , o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). A magnitude do coeficiente de difusão depende de fatores tais como o tamanho da molécula e a forma das espécies, bem como da temperatura e viscosidade da solução. A segunda Lei de Fick é:

$$\partial C_{(x,t)} / \partial t = D [\partial^2 C_{(x,t)} / \partial X^2] \quad (7)$$

que descreve a variação na concentração das espécies com o tempo.

Correntes que resultam das reações de oxidação-redução são conhecidas como correntes Faradaicas, que incluem correntes devido aos processos redox das espécies em estudo. A magnitude da corrente Faradaica reflete a velocidade do processo químico total no eletrodo de trabalho. A velocidade total é determinada pelas cinéticas de cada etapa no processo de eletrodo incluindo a velocidade de transferência de massa da espécie eletroativa para o eletrodo; pela velocidade de

adsorção e desorção na superfície do eletrodo, se isto ocorrer; pela velocidade de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa, e a velocidade de alguma reação que possa ocorrer na solução e que será parte da reação global.

Temos três tipos de processos de eletrodo: reversível, quasi-reversível e irreversível, embora um processo reversível em determinadas condições, possa vir a se comportar como irreversível a velocidades de varreduras de potenciais suficientemente elevadas.

1.4.1 - Critérios de reversibilidade:

➤ **Processo Reversível:**

a) E_p não varia com v ;

b) $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 59/n$ (mV), a 25°C , em solução aquosa, quando o potencial de inversão de varredura supera de mais de $100/n$ (mV) o potencial de pico anódico, para qualquer velocidade de varredura de potencial. Há casos em que os valores de ΔE_p obtidos experimentalmente distanciam-se um pouco do valor teórico $59/n$ (mV), devido a não compensação total da queda ôhmica.

c) $i_p/v^{1/2}$ é independente de v ;

d) $(i_{pa}/i_{pc}) = 1$, independente v ;

e) $(i_{pa} + 0,0285/n)$ (V) = $E_{1/2}$.

Em um processo reversível, a corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevick. Esta equação resulta em uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais.

$$I_p = 2,65 \times 10^5 n^{3/2} A D_0 C_0 v^{1/2} \quad (8)$$

Onde:

- i_p = corrente de pico (A)
- n = número de elétrons envolvidos no processo;
- A = área do eletrodo de trabalho (cm^2);
- D_0 = coeficiente de difusão da espécie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);
- C_0 = concentração de espécie em solução (mol/ml);
- V = velocidade de varredura de potenciais (v s^{-1}).

➤ **Processo Quasi-reversível:**

- a) E_p aumenta com a velocidade de varredura de potenciais (v);
- b) $|E_{pa} - E_{pc}|$ aproxima-se de $60/n$ (mV) à medida que v é diminuído e aumenta quando v cresce;
- c) $i_p/v^{1/2}$ é, virtualmente independente de v ;
- d) $(i_{pa}/i_{pc}) = 1$, somente quando o coeficiente de transferência de carga (α) é igual a 0,5.

➤ **Processo Irreversível:**

- b) o potencial de pico anódico desloca-se em $30/(1-\alpha)$ (mV) para potenciais mais anódicos com um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura;
- c) $i_p/v^{1/2}$ é constante com v ;
- d) geralmente não se observa o pico catódico.

1.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)²⁸⁻³¹

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica é bastante utilizada para investigar espécies paramagnéticas, as quais possuem um elétron desemparelhado. As informações obtidas vão da simples confirmação de uma dada espécie paramagnética, até determinação de simetria, tipo de coordenação, vizinhança e estado de oxidação do centro metálico de um complexo.

A extrema sensibilidade do EPR, quando comparada às outras técnicas espectroscópicas, é certamente sua maior vantagem e por isso tem sido usada para investigação e caracterização de sítios ativos de baixa abundância.

1.5.1 – Princípios de Ressonância Paramagnética Eletrônica

1.5.1.1 – Momento Magnético Eletrônico

Um elétron livre tem momento angular intrínseco, conhecido simplesmente como spin, denotado pelo vetor S , o qual, em uma dada direção, pode somente assumir dois valores, $M = \pm 1/2\hbar$, em unidades de $\hbar = h/2\pi$ ($h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg.sec). O momento magnético μ_S de um elétron, está relacionado ao momento angular pela seguinte expressão:

$$\mu_S = -g_e \mu_B S \quad (9)$$

onde o fator g_e do elétron livre tem valor de $g_e=2,002319$; μ_B é o magneton de Bohr, $\mu_B = eh/4\pi mc$, sendo e e m a carga e a massa do elétron, respectivamente e c a velocidade da luz. O valor do magneton de Bohr é $\mu_B=9,27 \times 10^{-21} \text{ ergG}^{-1}$.

1.5.1.2 - Efeito Zeeman

A energia de interação do momento magnético do elétron com um campo magnético \mathbf{B} , aplicado externamente, é dada por:

$$E = \mu_S B \quad (10)$$

Onde B é a densidade de fluxo magnético, medido em Tesla (T) ou Gauss ($1\text{T}=10^4\text{G}$).

Na mecânica quântica o vetor μ é substituído por um operador levando a seguinte Hamiltoniana:

$$H = g_e \mu_B S \quad (11)$$

Assumindo que B é aplicado apenas na direção z (B_x e B_y são zero e $B=B_z$), a Hamiltoniana corresponde simplesmente à:

$$H = g_e \mu_B B S_z \quad (12)$$

As energias correspondentes às duas orientações permitidas do spin são:

$$E = (\pm 1/2) g_e \mu_B B \quad (13)$$

Estes dois níveis de energia são freqüentemente referidos de níveis de Zeeman. O menor nível de energia corresponde a $M_S = -1/2$ para o caso de B e μ_B serem paralelos. Os dois são antiparalelos quando $M_S = +1/2$, associado ao nível mais elevado. A diferença de energia entre estes dois níveis é:

$$\Delta E = g_e \mu_B B \quad (14)$$

No equilíbrio térmico, sob influência do campo magnético externo aplicado, a população de spin é dividida entre os dois níveis de acordo com a lei de Maxwell-Boltzmann:

$$n_1/n_2 = e^{-\Delta E/KT} \quad (15)$$

onde K é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, n_1 e n_2 são as populações de spin caracterizadas pelos valores de M_S de $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. A 77 K, em um campo de 3000 G, n_1 e n_2 diferem menos do que 0,005.

1.5.1.3 O Fenômeno de Ressonância

A transição entre os dois níveis Zeeman de um sistema paramagnético pode ser induzida pela irradiação de uma onda eletromagnética favorável, ou seja, sua frequência ν deve estabelecer a condição de ressonância:

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad (16)$$

Através da equação acima se pode deduzir que a frequência necessária para ocorrer a transição é estar na região de microondas. Um esquema de energias dos níveis Zeeman e as correspondentes transições é mostrado na Figura 5, bem como a absorção e sua primeira derivada, a qual por razões que serão explicadas a seguir, é a usual representação do espectro de EPR.

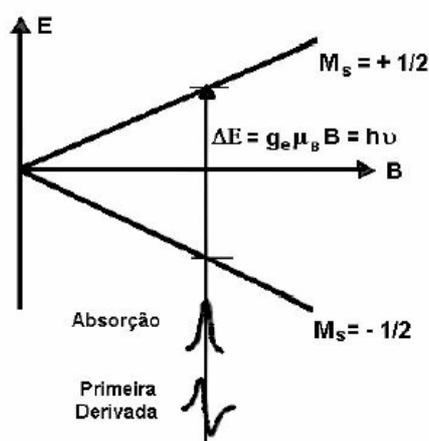


Figura 5: Níveis de Zeeman de um elétron livre em um campo magnético aplicado

A absorção de energia necessária para promover elétrons do menor nível para o mais elevado representa o sinal de ressonância. Com este processo de absorção, a população dos dois níveis de energia n_1 e n_2 tende a se igualar. O elétron no nível mais elevado libera um quantum de energia $h\nu$ e retorna para o menor nível, satisfazendo a lei de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann.

Esta energia deve ser dissipada dentro da rede como energia vibracional, rotacional ou translacional. O mecanismo pelo qual a dissipação ocorre é chamado de relaxação spin-rede e é caracterizado por um decaimento exponencial de energia em função do tempo.

As formas de linhas típicas dos sinais de EPR são Gaussianas e Lorentzianas. As expressões analíticas para as duas funções são:

$$y = ae^{-bx^2} \quad (\text{Gaussiana}) \quad (17)$$

$$y = a/(1-bx^2) \quad (\text{Lorentziana}) \quad (18)$$

A Figura 6 mostra as características dos dois tipos de linhas, em termos da (a) absorção normalizada e (b) da primeira derivada.

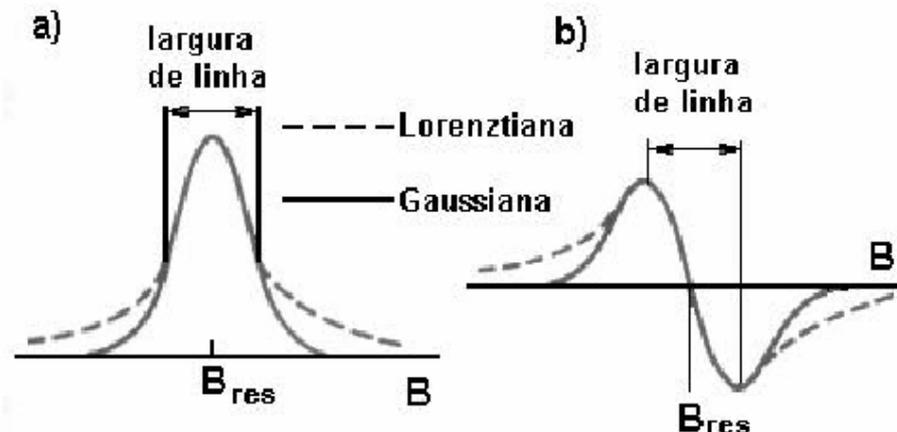


Figura 6: Formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas num espectro de EPR: (a) absorção e (b) primeira derivada.

1.5.2 – Interações entre o elétron e sua vizinhança

1.5.2.1 – O fator g

Nos sistemas químicos reais, o elétron não está livre, mas está associado a espécies paramagnéticas. A primeira interação ocorre entre o spin \mathbf{S} e o momento angular orbital \mathbf{L} . O último está associado ao momento magnético da seguinte forma:

$$\mu_L = -g_L \mu_B \mathbf{L} \quad (19)$$

onde g_L é o fator g orbital. O acoplamento entre estes dois momentos gera um momento angular resultante:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (20)$$

associado com o momento magnético:

$$\mu_J = -g_J \mu_B \mathbf{J} \quad (21)$$

Considerando um sistema duplo ($S=1/2$) não degenerado, no estado fundamental e o momento magnético nuclear igual a zero ($\mu_n=0$), a interação com um campo magnético externo, neste sistema, pode ser expressa em termos de uma perturbação da Hamiltoniana pelos três termos seguintes:

$$H_{\text{pert}} = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (22)$$

O primeiro e o segundo termo correspondem às energias do elétron Zeeman e orbital Zeeman, respectivamente. O terceiro termo representa a energia de acoplamento spin-órbita. A constante de acoplamento spin-órbita, λ , mistura as funções de onda do estado fundamental com as dos estados excitados.

Através do efeito de acoplamento spin-órbita, o elétron pode adquirir algum momento angular. Os valores padrões de λ para vários átomos têm sido obtidos dos espectros atômicos. A Hamiltoniana inicial, chamada de Hamiltoniana de Spin, concebida somente com o spin e seu movimento dentro da órbita, podendo ser expressa de uma maneira mais simples:

$$H = \mu_B B_g S \quad (23)$$

S agora é um spin fictício e g é um tensor de segunda ordem (ou uma matriz simétrica 3x3) que representa a anisotropia de interação do elétron desemparelhado e o campo magnético externo. A equação (23) também descreve o fato que a contribuição orbital do momento magnético pode ser diferente ao longo dos diferentes eixos moleculares. O momento magnético do elétron em um sistema paramagnético real não é exatamente anti-paralelo ao spin e sua magnitude não é a de um elétron livre, mas depende da orientação do sistema no campo magnético aplicado. Este conceito pode ser sumariado:

$$\mu_S = -\mu_B g S \quad (24)$$

a qual é análoga à equação (9).

O tensor g pode ser visualizado em um elipsóide, onde os valores de g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} dependem dos eixos de simetria do íon paramagnético com respeito ao campo magnético aplicado (Figura 7)

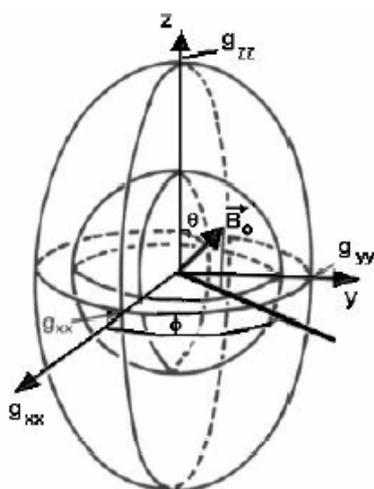


Figura 7-Definição dos ângulos característicos θ e φ para descrever a orientação do campo magnético B_0 com respeito ao elipsóide g no sistema de eixos x , y e z .

O valor de g corresponde a estas três orientações (g_{xx} , g_{yy} e g_{zz}) são os elementos principais do tensor g (elementos da diagonal). Este é o caso de uma simetria ortorrômbica. Entretanto, no caso de simetria axial, o elipsóide é axialmente simétrico, tendo duas componentes iguais (ex., $g_{xx} = g_{yy}$) e diferentes da terceira delas (g_{zz}). As componentes idênticas são usualmente denotadas de $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ e a outra componente $g_{\parallel} = g_{zz}$, se Oz é o eixo de simetria principal. Neste caso, os dois valores particulares de campo ressonante são observados: B_{\perp} para $\theta = \pi/2$ independente de φ e B_{\parallel} para $\theta = 0$. No caso de simetria esférica, o elipsóide passa a ser uma esfera e todos os componentes principais são iguais (sistema isotrópico) e denotadas por $g_{iso} = g_{xx}$, g_{yy} e g_{zz} . O único campo ressonante é observado em B_{iso} independente de θ e φ .

1.5.3 – A Estrutura Hiperfina

1.5.3.1 – Momento Magnético Nuclear e Efeito Zeeman Nuclear

Considerou-se até aqui apenas a interação entre o spin eletrônico e campo magnético externo. O que é mais interessante para a química é a interação entre spin S e campo magnético interno, particularmente aquele devido ao magnetismo do núcleo da mesma molécula.

Vários núcleos possuem spin (momento angular nuclear) e correspondentes momentos magnéticos nuclear (μ_n) que estão associados através da seguinte expressão:

$$\mu_n = g_n \beta_n I \quad (25)$$

onde g_n é o fator g nuclear e β_n é o magnéton nuclear, o qual é menor que o magnéton de Bohr por um fator 1838, ou seja, a razão entre a massa do elétron e o próton.

Quando um centro paramagnético contém um ou mais núcleos com spin nuclear diferente de zero, a interação entre o elétron desemparelhado e o núcleo origina uma separação da energia de Zeeman, e conseqüentemente, novas transições que são responsáveis pela chamada estrutura hiperfina do espectro de EPR.

Uma interação hiperfina típica é a observada para o átomo de hidrogênio. O spin eletrônico interage com o spin nuclear ($I=1/2$), sendo que este último pode assumir duas orientações $M=\pm 1/2$. Deste modo o momento magnético nuclear separa cada nível Zeeman em dois subníveis correspondendo a duas linhas de ressonância. No caso de n núcleos equivalentes, isto é, igualmente interagentes com o elétron desemparelhado, possuindo spin I , o espectro de EPR consiste de $2nI+1$ linhas, as quais formam a estrutura hiperfina. Deste modo, o número de separações na estrutura hiperfina leva ao número e a natureza dos núcleos interagentes. O espaçamento entre duas linhas consecutivas é chamado de constante hiperfina. Em geral, quando um ou mais núcleos com $I\neq 0$ estão presente num sistema a interação hiperfina é dependente da orientação e deve ser expressa por um tensor.

A Hamiltoniana de spin para um sistema com $S=1/2$ que contenha j núcleos com $I\neq 0$ pode ser escrito:

$$H = \mu_n \beta g S + \sum_j I A S \quad (26)$$

onde A é o tensor hiperfino.

Para o nosso caso, o íon oxovanádio(IV), temos um isótopo mais abundante do vanádio, o ^{51}V , tem spin nuclear, $I = 7/2$, e, em consequência o espectro de EPR do íon vanadilo, VO^{2+} , de configuração d^1 , $S = 1/2$ em solução, apresenta espectro de oito linhas, uma vez que o número de linhas do espectro (N) é dado por $N = (2nI+1)$, onde n é o número de elétrons desemparelhados equivalente, I é o momento de spin do núcleo em estudo.

1.6 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo caracterizar por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, novos complexos de oxovanádio, contendo derivados do salen. Os 10 ligantes derivados de salen, complexados com íon vanadilo estudados neste trabalho são pertencentes a duas séries: $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})](\text{Xamin})$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ ($X = \text{NO}_2^-$, Cl^- , HOOC^- , CH_3^- , 1,2 fenilen) Espera-se obter informações sobre as propriedades desses compostos em estudo, como estabilidade

química diante de processos redox, que possam indicar suas possíveis atividades como mimetizadores da insulina.

Serão utilizados os parâmetros de Hammett e Taft dos substituintes periféricos de salen para correlação da linearidade com os potenciais anódicos dos complexos estudados.

Após o estudo dos complexos desejados, por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, será analisado o comportamento desses complexos em presença do ácido trifluormetanossulfônico por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Inicialmente, será feito um estudo comparativo do comportamento do composto $[VO(salen)]$ e do composto $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ (Figura 8), para depois estendê-lo às séries em questão, para avaliar a influência dos grupos substituintes periféricos na estrutura dos complexos.

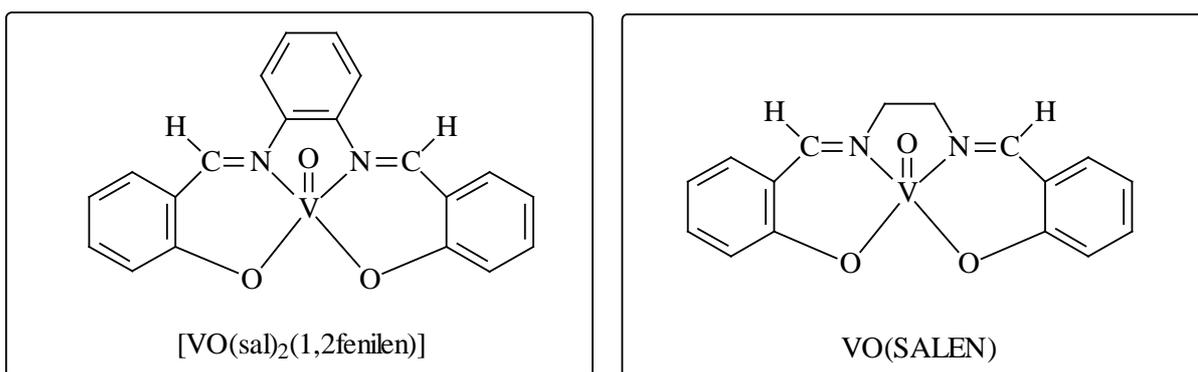


Figura 8: Estrutura dos complexos $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[VO(salen)]$.

Será feita a caracterização dos compostos selecionados utilizando-se a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Capítulo 2:

PARTE EXPERIMENTAL

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Obtenção da atmosfera de Argônio.

O gás argônio foi passado por um sistema de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS-R-3-11 (Fluka Chemika), sendo que a última é mantida a 60°C para o catalisador permanecer ativado. Estes

procedimentos foram necessários para desoxigenar e secar o gás argônio comercial de procedência White Martins ou Aga.

2.2 – Solvente

O solvente DMF utilizado foi da Synth P.A.

2.3 – Ligantes⁴

O esquema geral de formação do ligante está representado na figura 9.

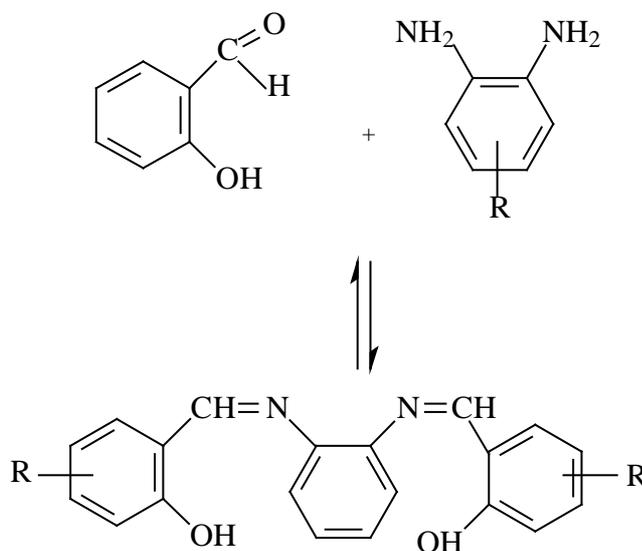
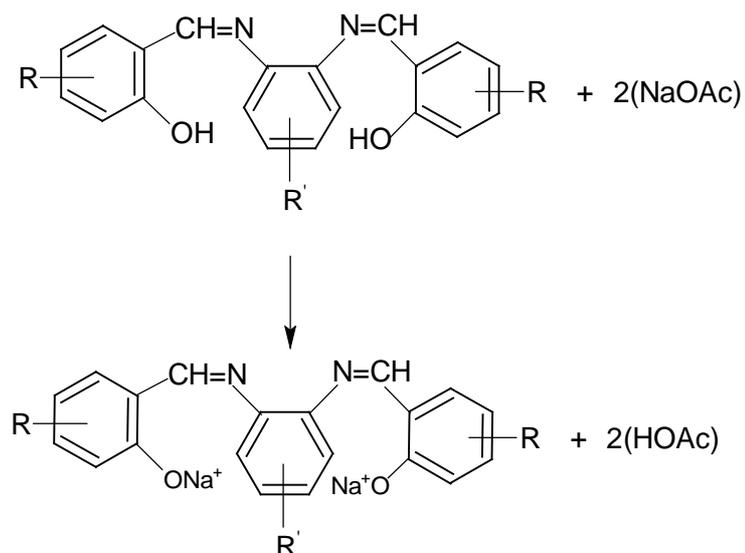


Figura 9: Esquema geral de formação do ligante⁴.

2.4 - Síntese dos complexos de oxovanádio⁴

A figura 13 apresenta o esquema geral para a formação de complexos:

1- Etapa de desprotonação do ligante:



2- Etapa de Complexação

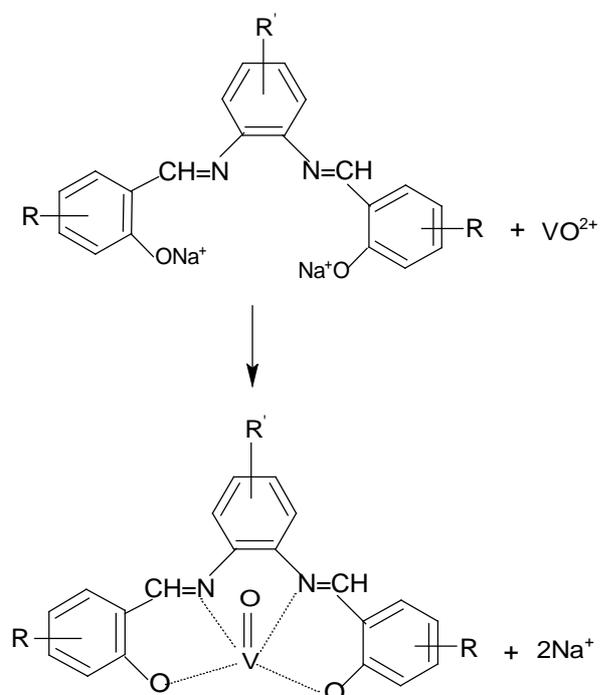


Figura 10: Esquema geral para a formação de complexos de VO^{2+} .

2.5 – INSTRUMENTAÇÃO

2.5.1 – Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial.

As análises por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram realizadas à temperatura ambiente e em atmosfera de argônio, em um Potenciostato modelo BAS 100B/W MF-9063, acoplado a um microcomputador PC-AT 486.

Efetou-se medidas eletroquímicas em uma célula eletroquímica de vidro, idealizada em nosso laboratório (Figura 11), com um compartimento e capacidade para 3 ml, munida de camisa para circulação de água, termostatzada, e, de tampa PVC, consistindo basicamente de três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl em solução de PTBA 0,1M, em meio de DMF, mantido no interior de um capilar de Lugen-Haber, eletrodos de trabalho e auxiliar constituído de tarugos de platina, mergulhados em solução de PTBA 0,1M, em DMF.



Figura 11: Célula Eletroquímica de vidro utilizada nas medidas eletroquímicas.

A limpeza dos eletrodos de trabalho e auxiliar foi realizada com alumina.

Os voltamogramas cíclicos foram registrados a várias velocidades de varredura (50 mV/s, 100 mV/s e 200 mV/s). Para se destruir uma possível camada de difusão formada entre as varreduras sucessivas, borbulhou-se argônio. O sistema foi saturado pelo solvente para evitar um demasiado arraste do mesmo.

Realizou-se a análise dos voltamogramas cíclicos por meio dos cálculos dos potenciais anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), e das correntes anódicas (i_{pa}) e catódicas (i_{pc}). Esses parâmetros foram determinados diretamente dos voltamogramas.

Experimentalmente, calculou-se os potenciais redox ($E_{1/2}$) da média aritmética entre os potenciais (E_{pa} e E_{pc}).

Voltamogramas cíclicos dos compostos em presença de ácido trifluormetanosulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) foram obtidos com a finalidade de verificar-se a ocorrência da reação de desproporcionamento em uma espécie com vanádio(V) e outra com vanádio(III), como estudados similarmente com o composto $[\text{VO}(\text{salen})]^{14,15}$.

Baseou-se essa verificação em estudos referenciados na literatura de investigações eletroquímicas de compostos resultantes da protonação do complexo $[\text{VO}(\text{salen})]$, que revelaram que o $[\text{VO}(\text{salen})]$ é deoxigenado em forte meio ácido não-aquoso formando o complexo deoxigenado, $[\text{V}^{\text{III}}\text{salen}]^+$ ou sofre desproporcionamento em duas novas espécies $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{salen})]^+$ e $[\text{V}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$.^{14,15}

2.5.2 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

As análises por espectroscopia paramagnética eletrônica foram obtidas em um espectrômetro BRUKER ESP 300E; fonte de microondas de banda-X ER 041 XK; controlador de temperatura EURO THERM B-VT 200, acoplado a uma cavidade padrão de ressonância, no Instituto de Química e Instituto de Física de São Carlos - USP. As amostras foram analisadas em solução de DMF à temperatura ambiente, 293K.

Os espectros de RPE das séries $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$, foram simulados utilizando o programa “WINEPR Simfonia, versão 1.25”, produzido pela Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

Capítulo 3:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Voltametria cíclica

A escolha da voltametria cíclica como uma técnica eletroquímica deve-se à facilidade do estudo do efeito dos ligantes nos compostos de coordenação, a qual permite obter a variação do potencial de oxidação/redução do íon-metálico, estudar a estabilidade dessas espécies e a reversibilidade destes processos, bem como prováveis reações acopladas à transferência de elétrons²¹.

A voltametria cíclica permitiu a avaliação da energia necessária para efetuar a oxidação ou redução de determinada espécie química. Para os compostos de coordenação, esta energia, em forma de potencial, forneceu entendimentos adicionais aos estudos de propriedades receptora-doadoras dos ligantes, devido estarem intimamente ligadas à densidade eletrônica dos metais.

A Figura 12 apresenta as estruturas dos complexos com diferentes grupos substituintes na posição periférica dos ligantes derivados do salen.

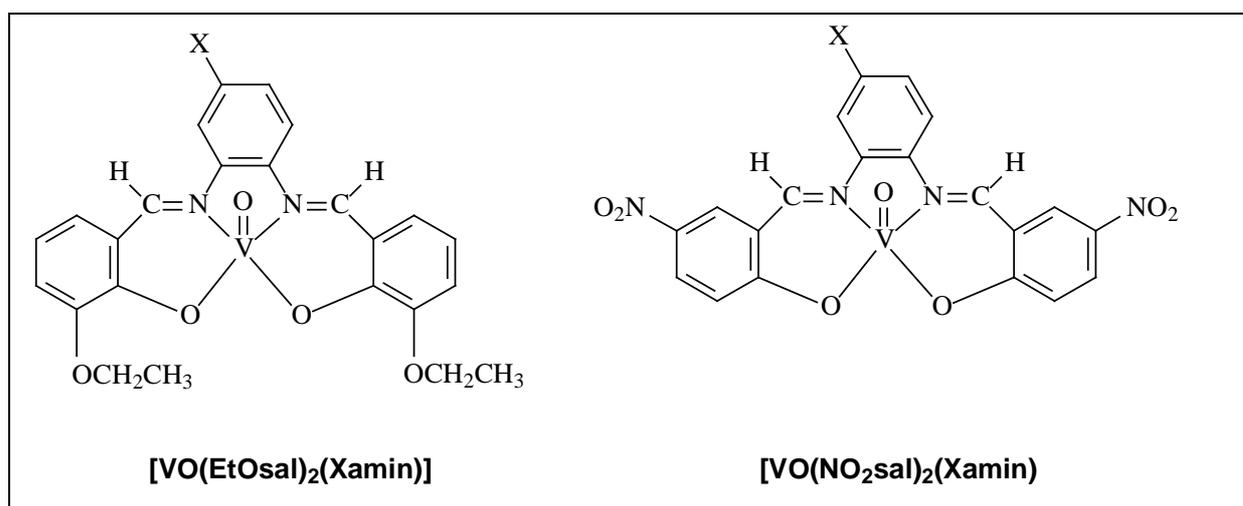
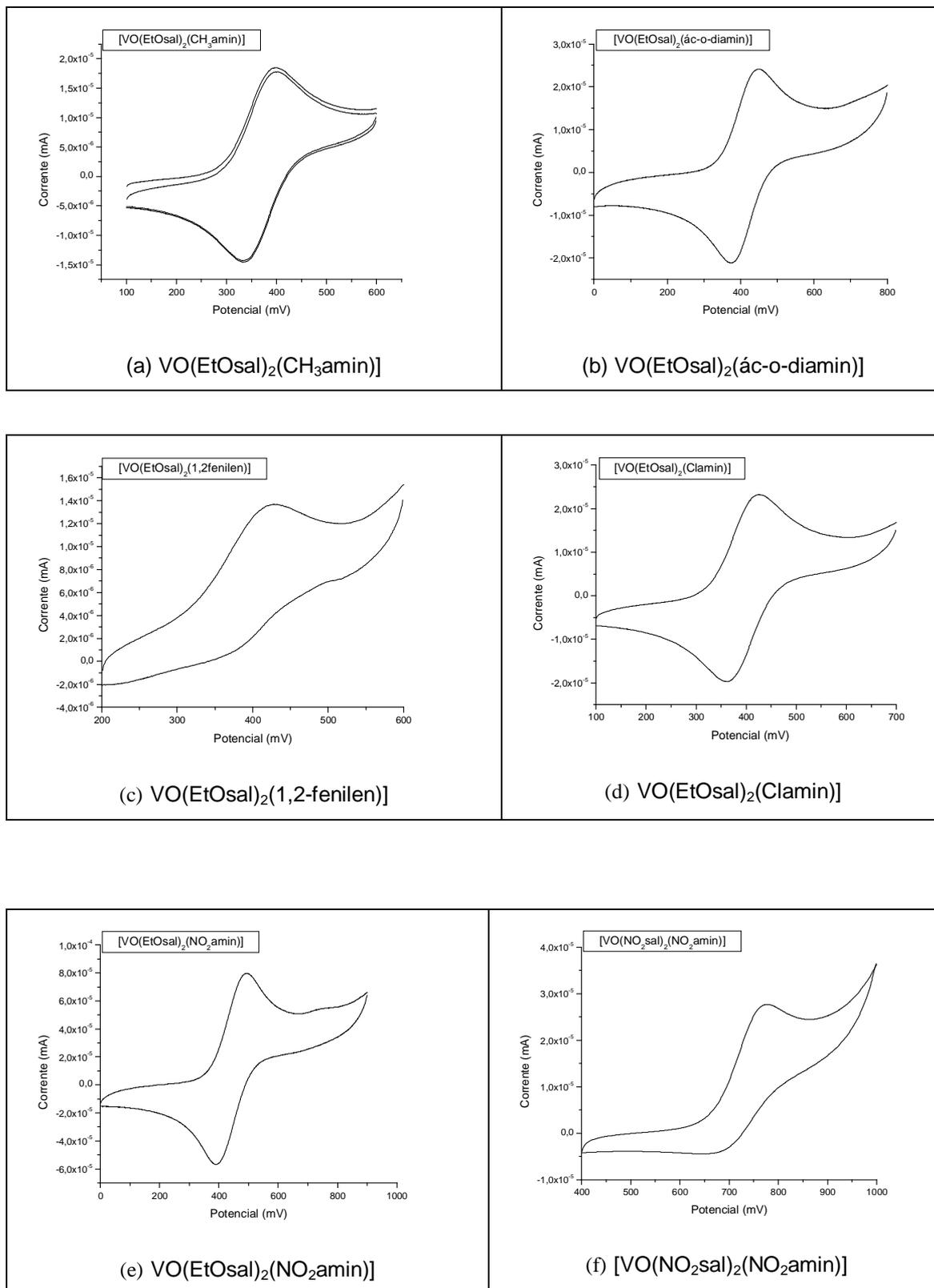


Figura 12: Estruturas das séries VO(EtOsSal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] (X= NO₂⁻, Cl⁻, HOOC⁻, CH₃, 1,2-fenilen).

As faixas de varredura dos voltamogramas foram selecionadas de acordo com as características de cada complexo das séries [VO(EtOsSal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], conforme apresentado na Figura 13. O sentido de varredura foi da região catódica para anódica, observando-se a presença de um processo redox. Os voltamogramas foram registrados a diferentes velocidades de varredura, 50 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹ e 200 mVs⁻¹.

As séries VO(EtOsSal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] com substituintes periféricos nas posições *meta* e *para* em relação ao grupo imida, apresentam

processos eletroquímicos do par redox V(V)/V(IV), conforme voltamogramas apresentados na Figura 13.



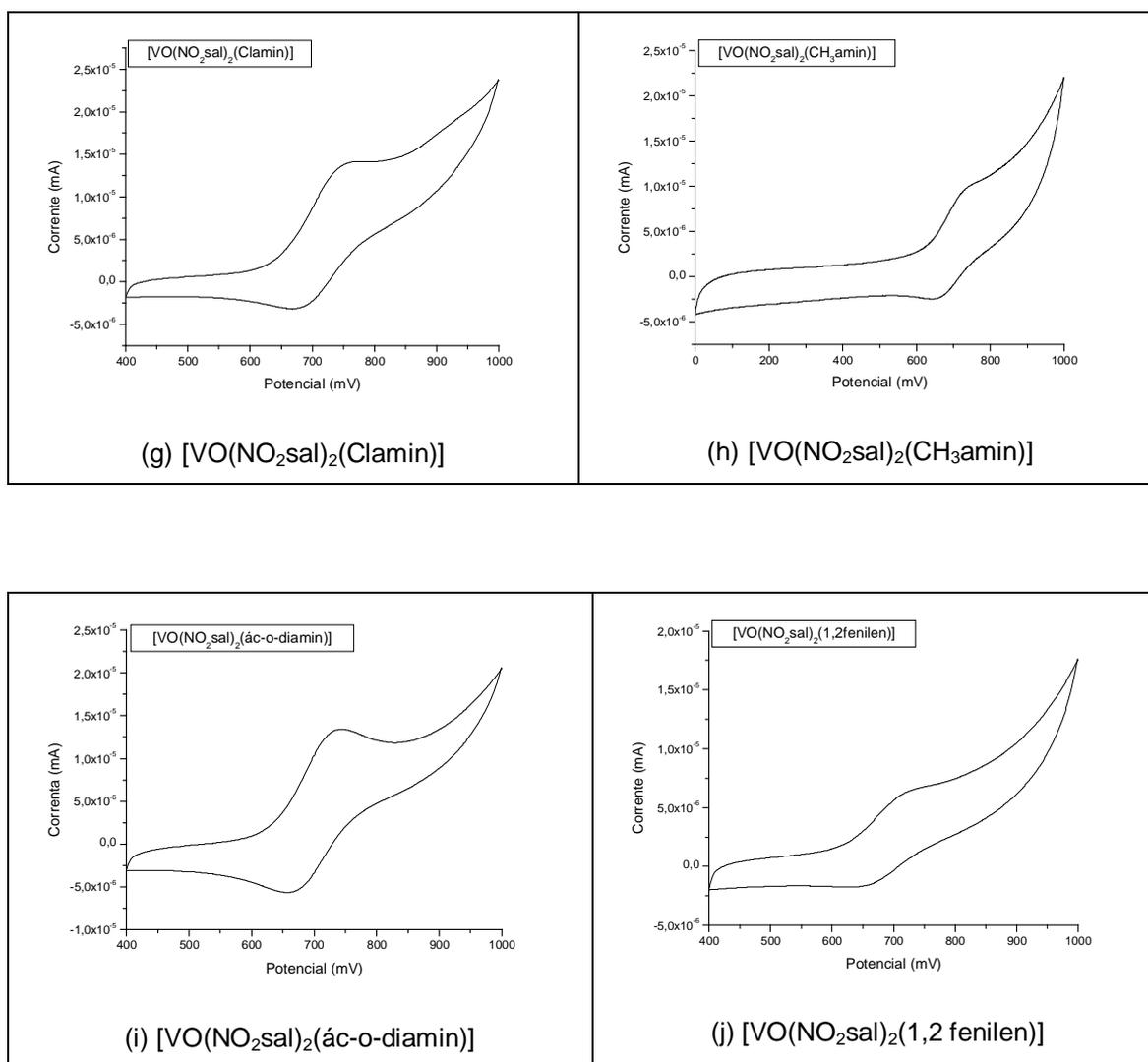


Figura 13: Voltamogramas cíclicos das séries $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$, velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , em PTBA $0,1 \text{ M}$ em DMF vs Ag/AgCl.

As voltametrias de pulso diferencial das séries, seguem o comportamento dos voltamogramas de Figura 14. No qual, o processo anódico é definido pelo sentido de varredura de potencial de 0 mV a 1000 mV ; e o pico catódico é definido pelo sentido de varredura de potencial de 1000 mV a 0 mV

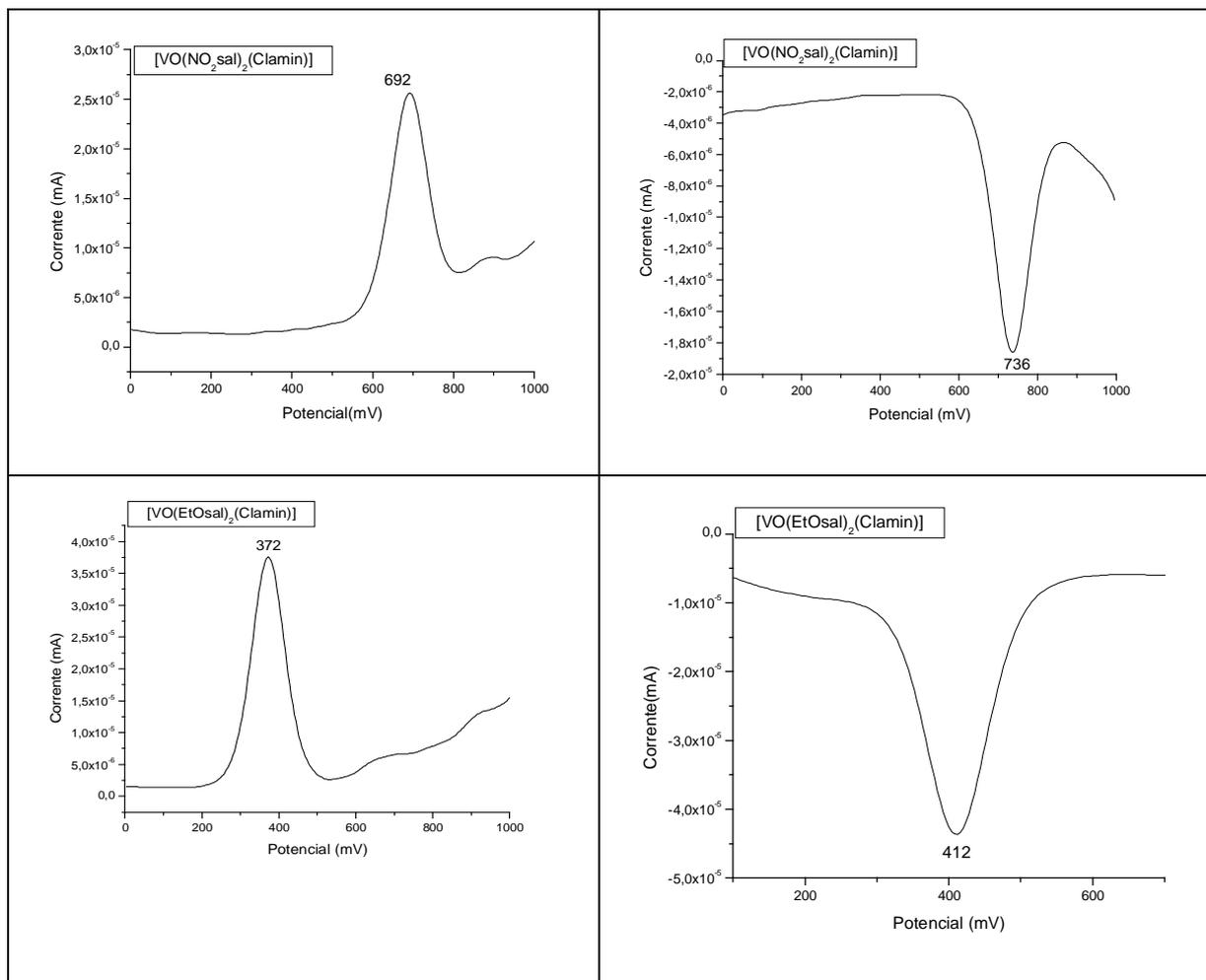


Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial dos compostos $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Clamin})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Clamin})]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Analisando-se a Figura 13, para o composto $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$, (item (a)), notou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica bem definida a 399 mV. Invertendo-se o sentido da varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica bem definida em torno de 338 mV. Esse processo foi atribuído ao par redox $\text{V}(\text{IV})/\text{V}(\text{V})$.^{14,15}

Os compostos $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Clamin})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ (ítems (b), (d) e (e) da Figura 13, apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante ao do $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$, apresentando potenciais anódicos, respectivamente, em torno de 445 mV, 422 mV e 493 mV, e potenciais catódicos, respectivamente, em torno de 376 mV, 362 mV e 391 mV.

Baseado nos dados da Tabela 1, os processos redox observados para esses três compostos foram considerados como reversíveis. Considerando-se os critérios de reversibilidade, observou-se que: os potenciais de pico não variaram com a

velocidade de varredura de potenciais; a razão entre a corrente de pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_{pa}/v^{1/2}$) não dependem da velocidade de varredura de potenciais, dentro do erro experimental; a razão entre as correntes de pico (i_{pa}/i_{pc}) é igual à unidade e independeu da velocidade de varredura de potenciais.

Segundo a equação de Nernst,

$$E = E^0 + RT/nF \ln [Ox]_{x=0}/[Red]_{x=0} \quad (3)$$

pôde-se determinar que um elétron está envolvido no processo redox, pois para $n=1$ à 25 °C, $2,303 RT/nF = 59$ mV. Então sob estas condições e quando o potencial aplicado E é igual a E^0 , as concentrações na superfície das espécies oxidadas e reduzidas no equilíbrio serão iguais; quando E é 59 mV mais positivo que E^0 , $[Ox]/[Red]_{x=0}$ será 1:100. Para o caso do composto $[VO(EtOsal)_2(CH_3amin)]$ temos no ΔE_p uma pequena variação em relação a 59 mV, sendo o valor obtido muito próximo, em torno de 61 mV. Deve-se ressaltar que, para solventes orgânicos este valor encontrar-se próximo de 70 mV, que é o indicado na literatura para o ferroceno, por exemplo³².

Para o composto $[VO(EtOsal)_2(1,2fenilen)]$ (item (c), Figura 13), na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica bem definida em torno de 417 mV, em relação a uma onda catódica quase não definida em torno de 370 mV.

Para os compostos $[VO(NO_2sal)_2(NO_2amin)]$, $[VO(NO_2sal)_2(Clamin)]$, $[VO(NO_2sal)_2(\acute{a}c-o-diamin)]$ (itens (f), (g) e (i), Figura 13), observou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica, respectivamente, em torno de 773 mV, 753 mV e 740 mV. Invertendo-se o sentido de varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica, respectivamente, em torno de 703 mV, 695 mV e 670 mV.

Para os compostos $[VO(NO_2sal)_2(CH_3amin)]$ e $[VO(NO_2sal)_2(1,2fenilen)]$ (itens (h) e (j), Figura 13), observou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica e uma onda catódica, pouco definidas. Apresentando uma onda anódica, respectivamente, em torno de 730 mV e 725 mV e, uma onda catódica, respectivamente, em torno de 676 mV e 674 mV. Para esses compostos, o processo redox foi considerado como sendo quasi-reversíveis.

Na Tabela 1, estão relacionados os dados extraídos dos voltamogramas cíclicos desses complexos, registrados a diferentes velocidades.

Tabela 1: Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos das séries [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] e [VO(EtOsal)₂(Xamin)]

[VO(EtOsal) ₂ (CH ₃ amin)]						
V (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	E _{pa} -E _{pc} (mV)	i _{pa} /i _{pc}	i _{pa} /V ^{1/2} A/(mV.s ⁻¹) ^{1/2} (10 ⁻⁶)
50	399,00	337,00	368,00	62,00	1,04	1,65
100	399,00	338,00	368,50	61,00	1,04	1,60
200	398,00	337,00	367,50	61,00	1,04	1,60
[VO(EtOsal) ₂ (ác-o-diamin)]						
50	449,00	375,00	412,00	74,00	1,00	2,16
100	445,00	376,00	410,50	69,00	1,00	2,16
200	451,00	374,00	410,50	77,00	1,00	2,19
[VO(EtOsal) ₂ (1,2fenilen)]						
50	417,00	380,00	398,50	37,00	1,60	4,20
100	417,00	380,00	398,50	37,00	1,50	5,00
200	426,00	370,00	398,00	56,00	1,50	5,02
[VO(EtOsal) ₂ (Clamin)]						
50	425,00	361,00	393,30	64,00	1,00	2,16
100	422,00	362,00	392,00	60,00	1,00	2,16
200	425,00	362,00	393,50	63,00	1,00	2,16
[VO(EtOsal) ₂ (NO ₂ amin)]						
50	489,00	401,00	445,00	88,00	1,08	7,98
100	493,00	391,00	442,00	102,00	1,04	7,43
200	501,00	384,00	442,50	117,00	1,03	7,21
[VO(NO ₂ sal) ₂ (CH ₃ amin)]						
50	730,00	673,00	701,50	57,00	1,71	1,02
100	720,00	678,00	699,00	42,00	1,72	1,06
200	735,00	675,00	705,00	60,00	1,72	1,00
[VO(NO ₂ sal) ₂ (ác-o-diamin)]						
50	742,00	671,00	706,50	71,00	2,00	1,60
100	738,00	676,00	707,00	62,00	2,00	1,60
200	741,00	671,00	706,00	70,00	1,87	1,53
[VO(NO ₂ sal) ₂ (1,2fenilen)]						
50	725,00	669,00	697,00	56,00	5,40	5,80
100	725,00	671,00	698,00	54,00	5,75	5,50
200	725,00	671,00	698,00	54,00	5,25	5,65
[VO(NO ₂ sal) ₂ (Clamin)]						
50	756,00	691,00	723,50	65,00	2,36	1,72
100	759,00	692,00	725,50	67,00	2,15	1,65
200	759,00	689,00	724,00	70,00	2,14	1,51
[VO(NO ₂ sal) ₂ (NO ₂ amin)]						
50	776,00	694,00	735,00	82,00	3,37	3,53
100	778,00	701,00	739,50	77,00	3,18	3,30
200	784,00	704,00	744,00	80,00	3,16	2,55

As voltametrias de pulso diferencial das séries [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] e [VO(EtOsal)₂(Xamin)], seguiram o comportamento das voltametrias diferenciais pulsadas das séries [VO(EtOsal)₂(Clamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Clamin)] da Figura 14.

Notou-se um pico anódico e um pico catódico bem definido para as séries. Os picos de baixa intensidade, além dos picos anódicos e catódicos bem definidos que

apareceram em algumas das voltametrias diferenciais pulsadas, podem ser atribuídos a impurezas presentes em pequenas quantidades nos compostos.

Nas voltametrias diferenciais pulsadas das séries, o potencial de pico, que é correspondente ao potencial de meia onda, depende da amplitude do pulso (ΔE), seguindo a equação 27³³ :

$$E_p = E_{1/2} \pm \Delta E/2 \quad (27)$$

justificando os potenciais de pico anódicos serem menores do que os potenciais de pico catódicos obtidos para as séries. Atribuiu-se o sinal negativo da Equação 25 para o processo de oxidação e o sinal positivo para a redução³³. A amplitude do pulso utilizada nas voltametrias diferenciais pulsadas foi de 50 mV.

A Tabela 2 apresenta os valores dos potenciais anódicos e catódicos das séries obtidos das voltametrias de pulso diferencial.

Tabela 2: Valores dos voltamogramas de pulso diferencial das séries.

Grupos substituintes	[VO(EtOsal) ₂ (Xamin)]		[VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)]	
	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)
(X)				
NO ₂	380	400	712	752
Cl	372	412	692	736
COOH	392	424	676	720
CH ₃	344	384	672	712
1,2fenilen	360	416	668	708

As séries [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] e [VO(EtOsal)₂(Xamin)] em estudos eletroquímicos mostraram oxidações reversíveis ou quasi-reversíveis de um elétron.

Os valores das constantes de Hammett(σ) para as posições meta(σ_m) e para (σ_p) em relação ao grupo imina , das constantes de Taft (σ^*) para cada grupo substituinte e os valores dos potenciais anódicos dos complexos estão na Tabela 3.

Tabela 3: Valores dos potenciais anódicos das séries, retirados dos voltamogramas cíclicos, das constantes de Hammett (σ_m e σ_p)¹⁹ e Taft (σ^*)¹⁹

Grupos Substituintes (X)	E_{pa} (mV) [VO(EtOsal) ₂ (Xamin)]	E_{pa} (mV) [VO(NO ₂ sal) ₂ (Xamin)]	σ_p	σ_m	σ^*	$\Sigma\sigma$ ($\sigma_p + \sigma_m$)
NO ₂	493	778	0,74	0,78	4,25	1,52
Cl	422	759	0,37	0,24	2,96	0,61
COOH	445	742	0,35	0,44	2,08	0,79
1,2fenilen	408	725	0	0	0,49	0
CH ₃	399	720	-0,06	-0,14	0	-0,20

Tanto para a série [VO(EtOsal)₂(Xamin)], quanto para a série [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], observa-se que os grupos substituintes (X= NO₂⁻, Cl⁻, HOOC⁻, CH₃⁻, 1,2-fenilen), interferem nos potenciais anódicos obtidos, tendo-se maiores valores de potenciais para os substituintes que são retiradores de elétrons do anel.

Observa-se também que os compostos das séries [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], contendo o grupo (NO₂sal), possuem maiores potenciais redox em relação aos substituintes, comparados com os potenciais das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)], contendo o grupo (EtOsal). Este comportamento pode ser explicado pelo fato do NO₂ do grupo (NO₂sal) ser retirador de elétrons do anel, deslocando a densidade eletrônica do ligante, diminuindo a sua basicidade, fazendo-se necessário um potencial maior para a retirada de um elétron do metal, enquanto que o EtO⁻ do grupo (EtOsal) é um doador de elétrons para o anel, sendo menor o potencial necessário para a retirada do elétron do metal.

Então, comparando-se as duas séries observou-se que ligantes fortemente básicos enriquecem o metal em elétrons, tornando-os mais facilmente oxidáveis (menor valor de E_{pa}), é o caso da série [VO(EtOsal)₂(Xamin)]. Por outro lado, ligantes com pouca tendência doadora, não enriquecem grandemente o metal em elétrons (maior valor de E_{pa}), acarretando uma maior dificuldade em elevar seu estado de oxidação; é o caso da série [VO(NO₂sal)₂(Xamin)].

3.2 - Correlação linear para as séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)]

Para obter informação a respeito da relativa magnitude da densidade eletrônica em torno do centro metálico, realizou-se uma correlação entre os

potenciais anódicos (E_{pa}) dos complexos e os valores das constantes dos substituintes de Hammett (σ_m e σ_p) e Taft (σ^*).

A dependência dos potenciais redox dos complexos com os valores das constantes substituintes de Hammett e Taft, refletem as afinidades relativas dos íons oxidados e reduzidos pelos ligantes coordenados.

Observando-se os potenciais anódicos dos complexos mostrados na Tabela 3, verifica-se um deslocamento anódico, dos complexos da série $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$ em relação aos complexos da série $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$. Este fato está de acordo com uma variação da densidade eletrônica dos grupos ligantes $(NO_2sal)_2(Xamin)$ e $(EtOsal)_2(Xamin)$ sobre o vanádio, provocada pelos grupos doadores/retiradores de elétrons.

Para a série $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$, contendo ligantes mais básicos (doadores de elétrons), resultaram na menor estabilização do estado de oxidação 4+ para 5+ e diminuição dos correspondentes E_{pa} . Para a série $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$, contendo ligante menos básico, observa-se a maior estabilização do estado de oxidação 4+ em relação ao 5+, observado no aumento dos potenciais anódicos E_{pa} , tornando o complexo mais difícil de ser oxidado.

Os efeitos desses grupos foram quantificados através dos parâmetros de Hammett (σ_m , σ_p e $\sum\sigma$) e Taft (σ^*), o que possibilitou uma correlação quantitativa entre os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes e dos potenciais redox dos complexos.

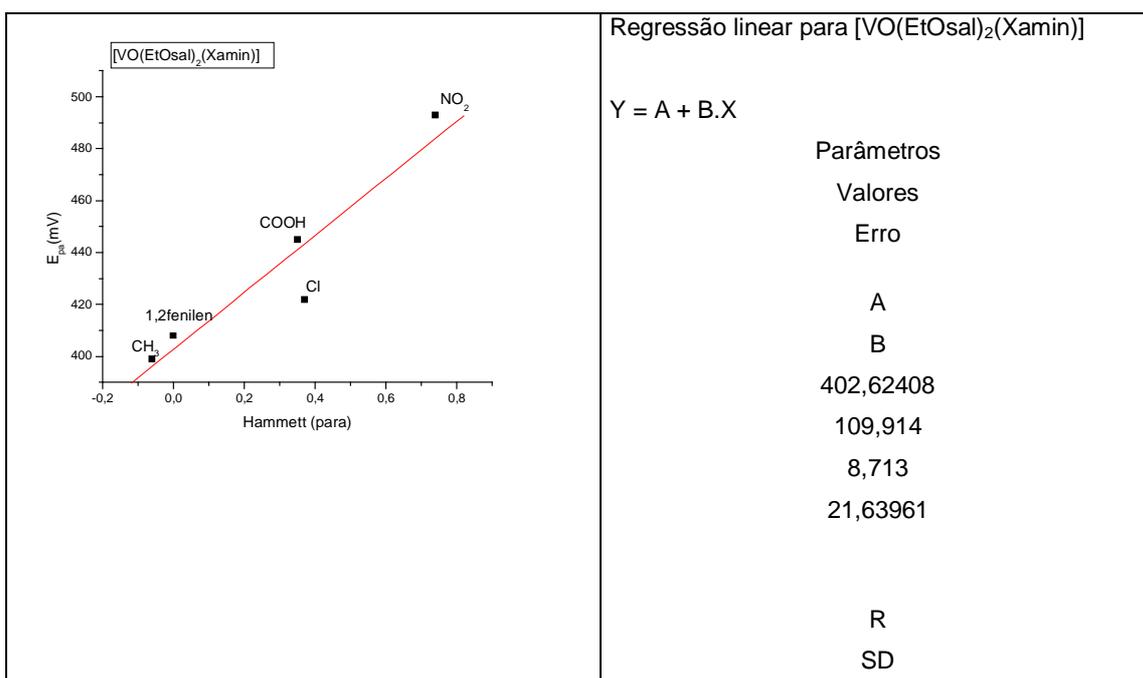
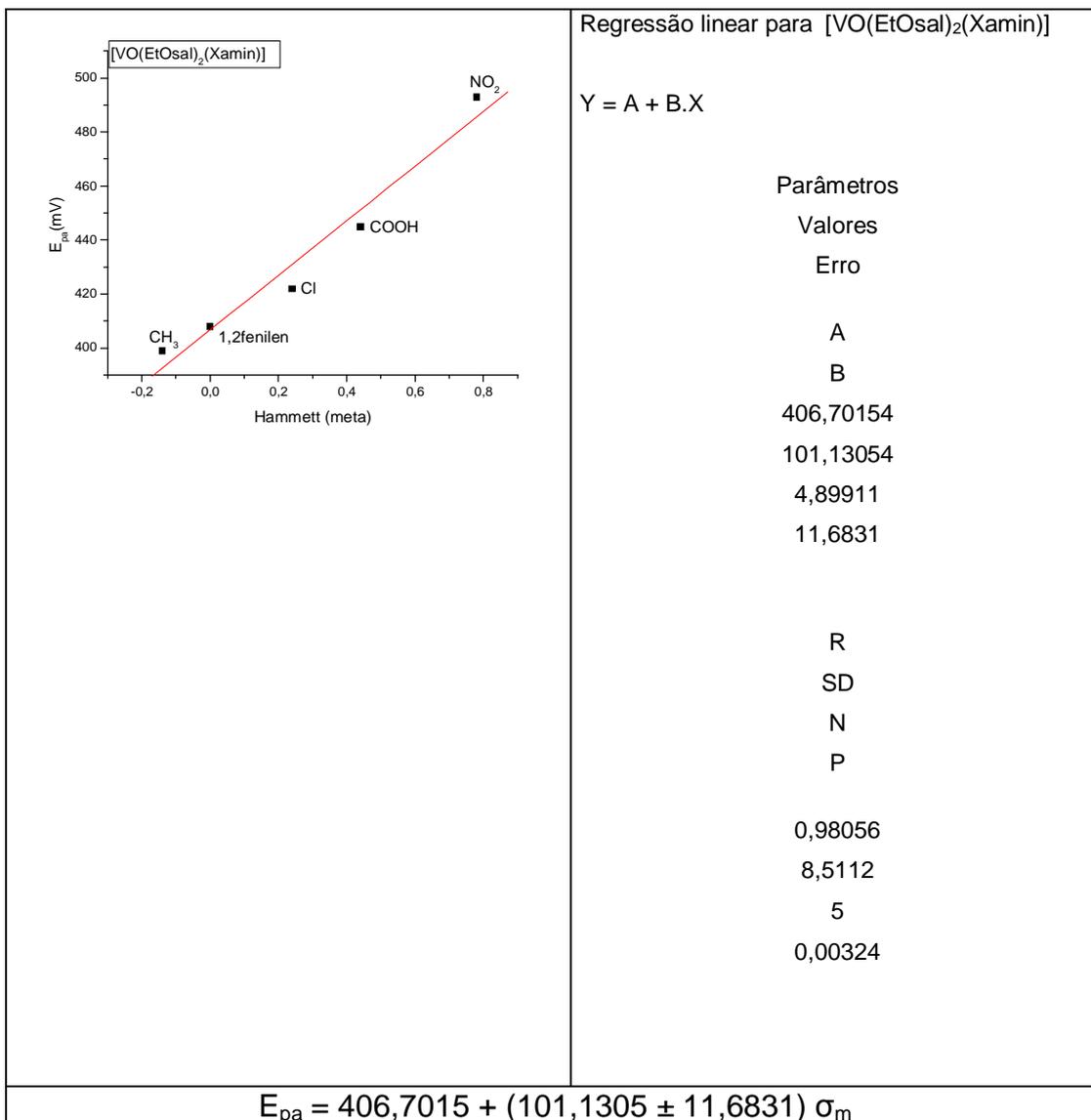
A existência de correlações lineares entre os E_{pa} e as constantes de Hammett (σ_m e σ_p) para as séries de complexos, foram os melhores que representaram os efeitos indutivos e ressonantes, os quais foram correlacionados em gráficos: E_{pa} vs. σ_m, σ_p e $\sum\sigma$.

Essa correlação é dada por:

$$E_{pa} = A + \alpha\sigma_{(p,m \text{ ou } \sum\sigma)} \quad (28)$$

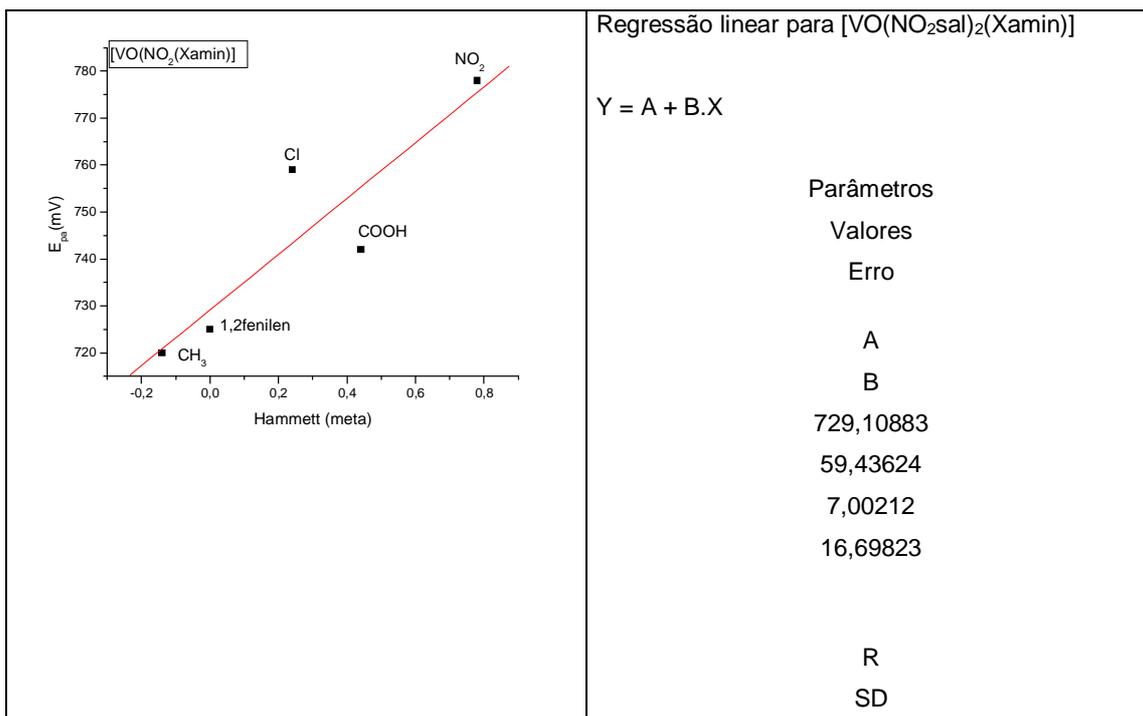
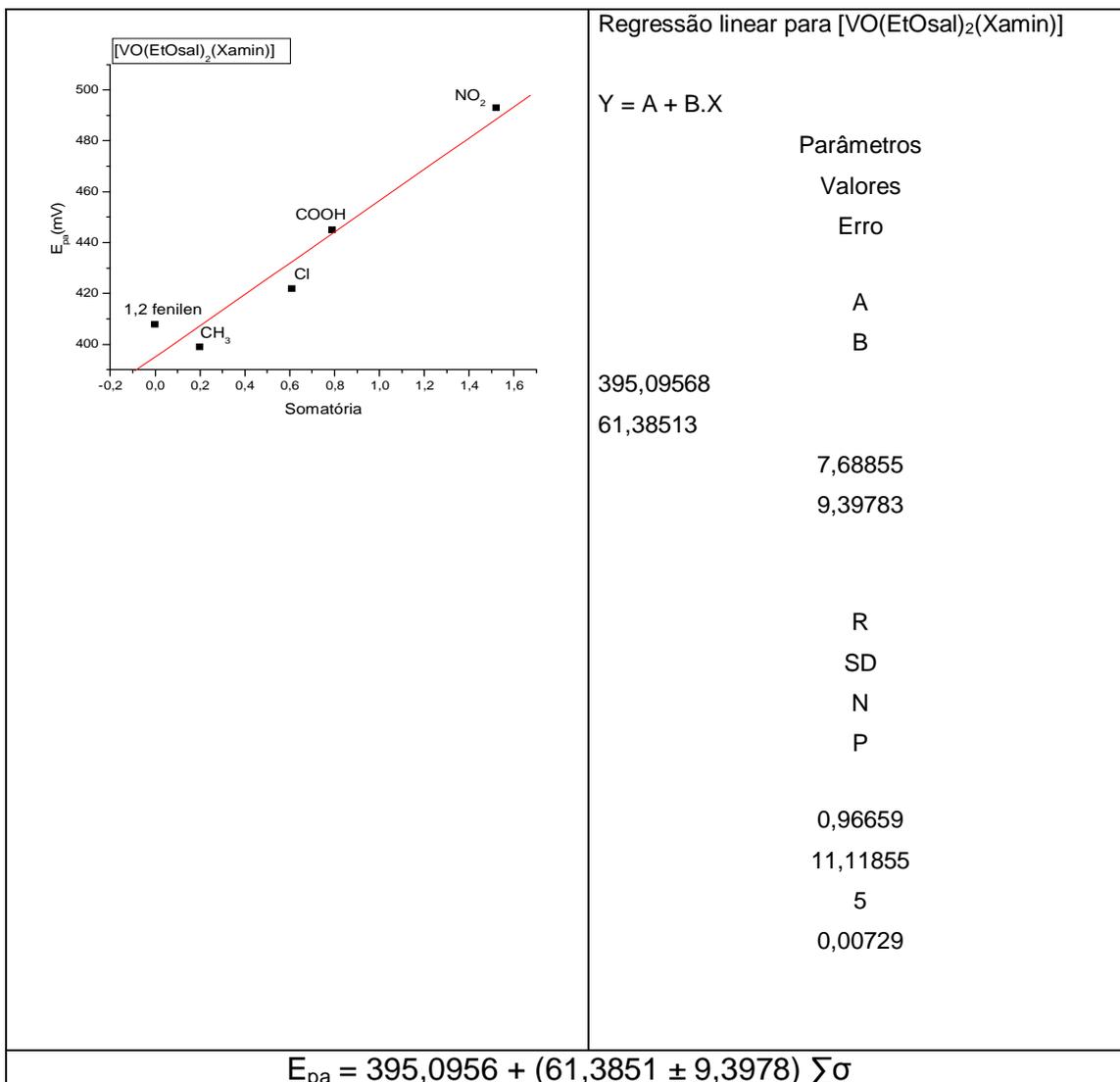
Sendo que A é onde a reta cruza com o eixo vertical ou eixo y e α é o coeficiente angular da reta.

As correlações lineares das séries com os parâmetros de Hammett e Taft, estão listadas na Figura 15, juntamente com as respectivas equações das retas correspondentes:



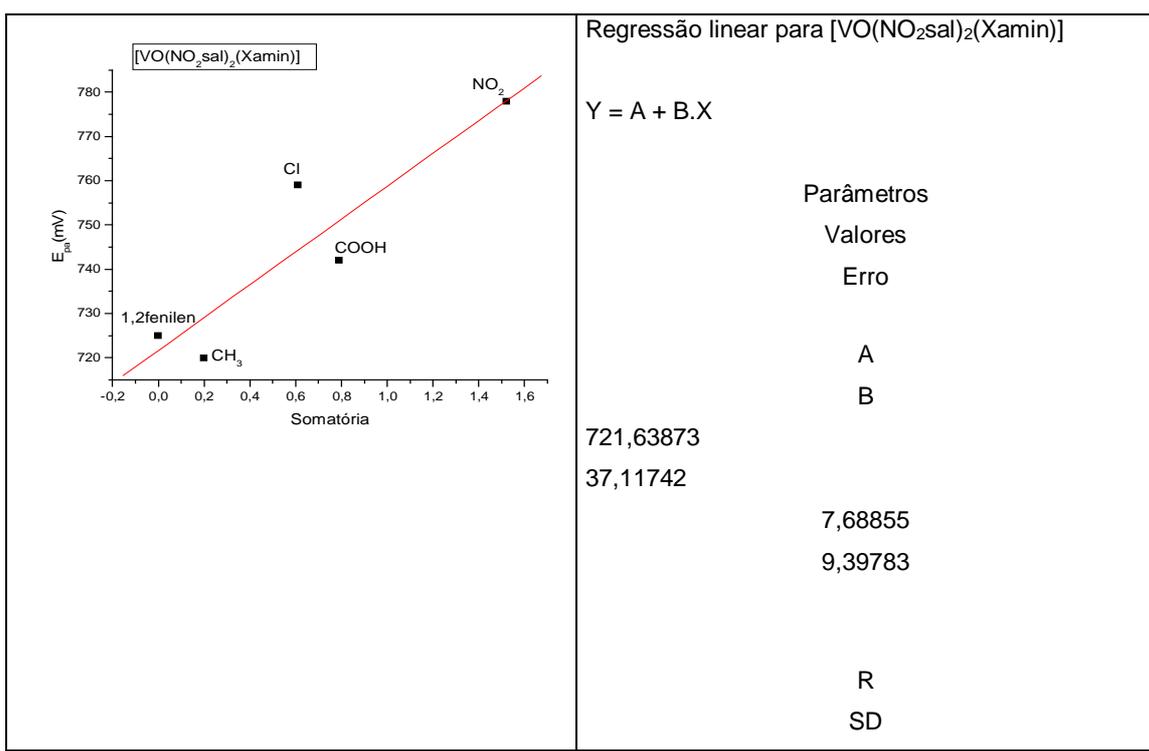
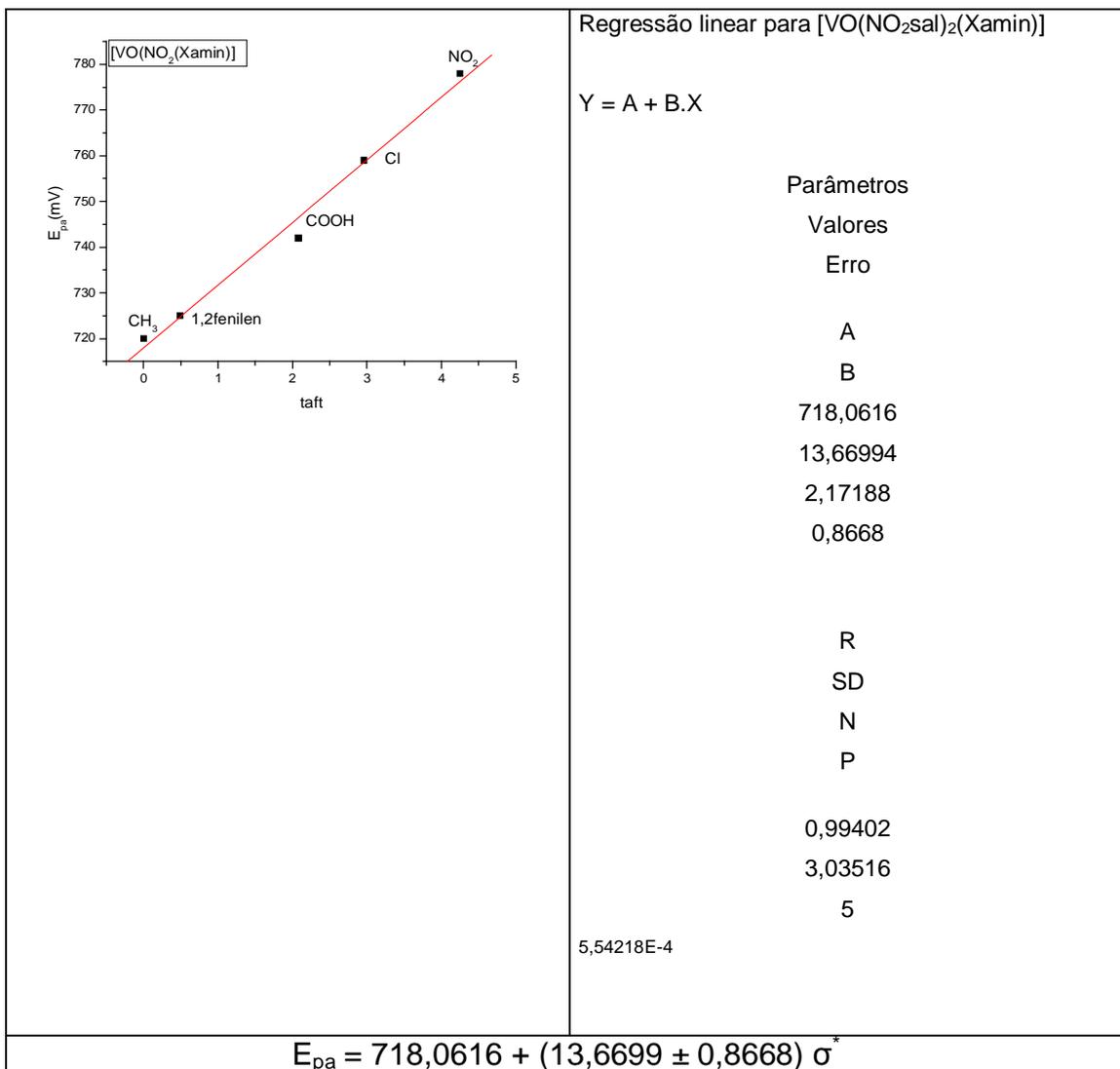
	N
	P
	0,94648
	14,00068
	5
	0,01474
$E_{pa} = 402,6240 + (109,9140 \pm 21,6396) \sigma_p$	

<p>[VO(EtOsal)₂(Xamin)]</p> <p>Y-axis: E_{pa} (mV)</p> <p>X-axis: Taft</p> <p>Labels: CH₃, 1,2fenilen, COOH, Cl, NO₂</p>	<p>Regressão linear para [VO(EtOsal)₂(Xamin)]</p> <p>Y = A + B.X</p> <p>Parâmetros</p> <p>Valores</p> <p>Erro</p> <p>A</p> <p>B</p> <p>396,51031</p> <p>18,85976</p> <p>14,80448</p> <p>5,90852</p> <p>R</p> <p>SD</p> <p>N</p> <p>P</p> <p>0,87894</p> <p>20,68902</p> <p>5</p> <p>0,04964</p> <p style="text-align: center;">$E_{pa} = 396,5103 + (18,8597 \pm 5,9085) \sigma^*$</p>
---	--



	N
	P
	0,89919
	12,16475
	5
	0,03784
$E_{pa} = 729,1088 + (59,4362 \pm 16,6982) \sigma_m$	

<p>Y = A + B.X</p>	<p>Regressão linear para [VO(NO₂sal)₂(Xamin)]</p> <p>Y = A + B.X</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parâmetros</th> <th>Valores</th> <th>Erro</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>724,51237</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>72,45581</td> <td>3,95582</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>9,82469</td> </tr> <tr> <td>R</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>SD</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>N</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,97351</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>6,3565</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>5</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,00515</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Parâmetros	Valores	Erro	A	724,51237		B	72,45581	3,95582			9,82469	R			SD			N			P				0,97351			6,3565			5			0,00515	
Parâmetros	Valores	Erro																																			
A	724,51237																																				
B	72,45581	3,95582																																			
		9,82469																																			
R																																					
SD																																					
N																																					
P																																					
	0,97351																																				
	6,3565																																				
	5																																				
	0,00515																																				
$E_{pa} = 724,5123 + (72,4558 \pm 9,8246) \sigma_p$																																					



	N
	P
	0,91194
	11,40762
	5
	0,03095
$E_{pa} = 721,6387 + (37,1174 \pm 9,3978) \sum \sigma$	

Figura 15: Correlações entre os potenciais de oxidação das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] com os parâmetros de Hammett (σ_m e σ_p), Taft (σ^*) e $\sum \sigma$

A Figura 12 mostra as correlações lineares R efetivas entre σ_m e E_{pa} , σ_p e E_{pa} , E_{pa} e $(\sigma_m + \sigma_p)$, σ^* e E_{pa} para os acoplamentos V^V/V^{IV} cujas inclinações das retas demonstram que os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes exercem uma influência direta e quantitativa sobre o centro metálico. Os potenciais relativamente baixos/altos para os complexos da série demonstram a capacidade dos ligantes estabilizarem o estado de oxidação 4+ do vanádio e permitirem que o estado de oxidação 5+ seja facilmente/difícilmente atingido. Na análise individual das respectivas séries, o maior potencial anódico dos complexos com grupos substituintes periféricos (NO₂⁻, Cl⁻, HOOC⁻, CH₃⁻, 1,2-fenilen), reflete uma maior capacidade retiradora de elétrons dos grupos substituintes mais eletronegativos, provocando uma diminuição da basicidade e conseqüentemente da capacidade doadora de elétrons. Esses efeitos podem ser observados pela maior dificuldade na estabilização do maior estado de oxidação, já que é necessário um potencial mais positivo para atingir o estado de oxidação 5+ do vanádio.

Os parâmetros de Hammett e Taft utilizados, são empiricamente determinados pela correlação entre os valores de pKa de uma série de ligantes substituídos, havendo equações relacionando o valor do pKa e os grupos substituintes. Sabe-se que em uma série de ligantes, os parâmetros empíricos para os grupos substituintes atuam como medidores quantitativos dos seus efeitos eletrônicos. Desse modo, pôde-se determinar quantitativamente esse efeito e utilizar-se os gráficos que correlacionam os potenciais redox obtidos e as constantes de Hammett e Taft, representados na Figura 15.

Os potenciais anódicos para as séries mostram uma boa correlação linear com os parâmetros de Hammett e Taft dos substituintes periféricos dos ligantes salen.

3.3 - Estudo eletroquímico comparativo dos complexos [VO(salen)] e [VO(sal)₂(1,2-fenilen)]

Vários estudos foram feitos a respeito do comportamento eletroquímico de complexos oxovanádio com o ligante Salen [H₂-salen = N, N'- etilenobis (salicilidenoamina)], [VO(salen)]. Esses estudos, foram reproduzidos e, tentou-se um estudo similar do comportamento eletroquímico do complexo oxovanádio [VO(sal)₂(1,2-fenilen)], para depois estendê-los para as séries em estudo, avaliando-se as variações devido aos grupos substituintes. As estruturas dos complexos estão representadas na [Figura 8 pag 22](#).

Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial obtidos dos complexos estão nas Figuras 16 e 17, abaixo:

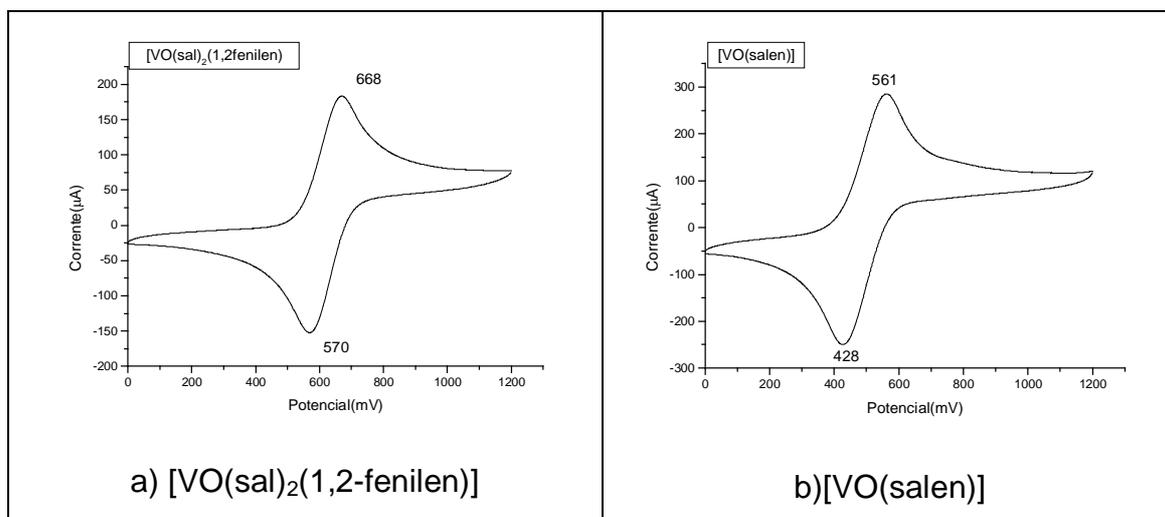


Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos complexos [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Analisando-se a Figura 16(a) para o composto [VO(sal)₂(1,2-fenilen)], notou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica bem definida em torno de 668 mV. Invertendo-se o sentido da varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica bem definida em torno de 570 mV. Analisando-se a Figura 16(b) para o composto [VO(salen)], notou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda

anódica bem definida em 561 mV e, invertendo-se o sentido da varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica bem definida em 428 mV.

Na voltametria de pulso diferencial, notou-se um pico anódico e um catódico, bem definidos para ambos os compostos, apresentados na Figura 17.

Analisando-se as voltametrias de pulso diferencial, observa-se que o composto $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ apresentou um pico anódico em torno de 608 mV e um pico catódico em 632 mV. O composto $[\text{VO}(\text{salen})]$ apresentou um pico anódico em 488 mV e um pico catódico em 500 mV.

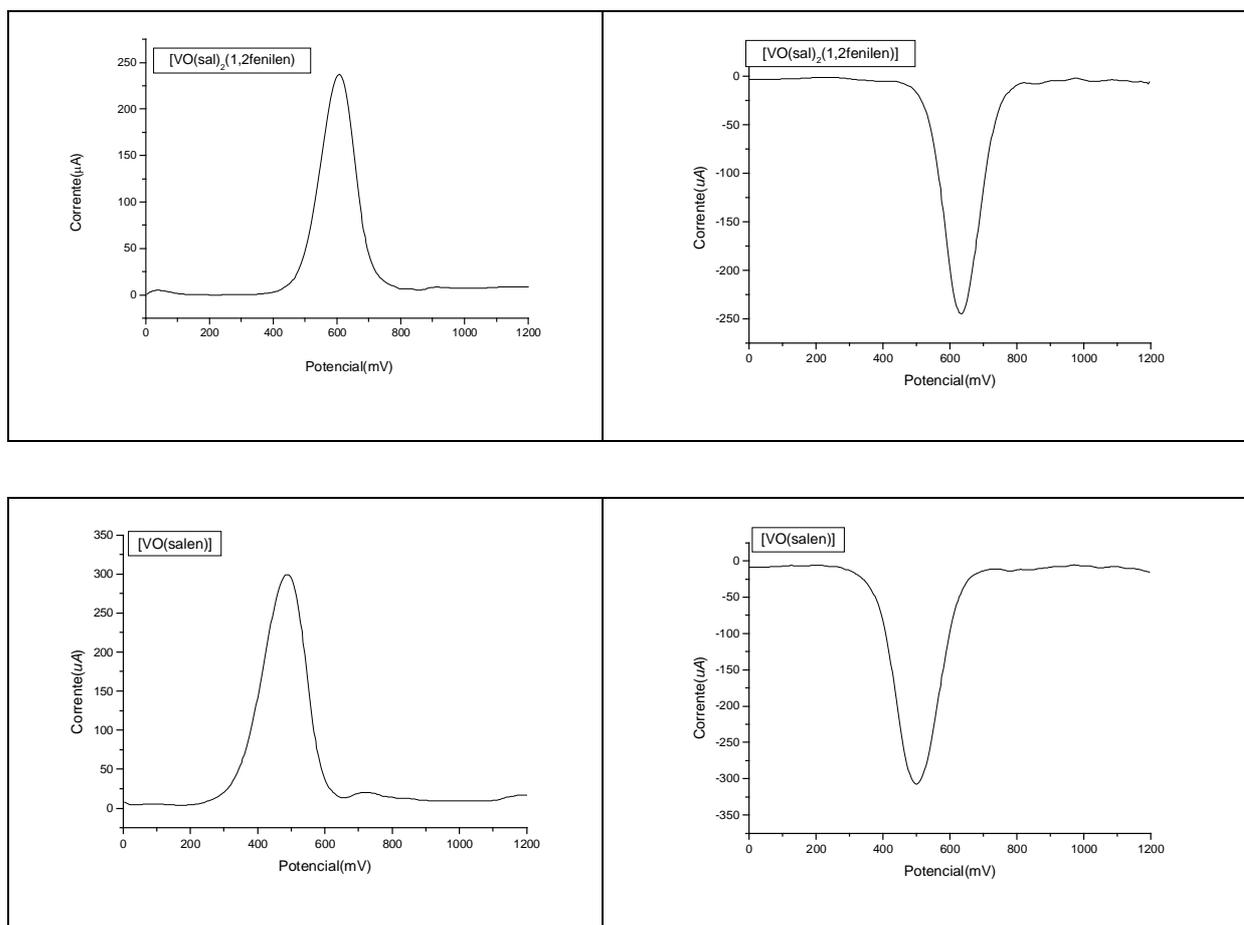


Figura 17: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{salen})]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Na Tabela 4, estão relacionados os dados extraídos dos voltamogramas cíclicos desses complexos, registrados em diferentes velocidades.

Analisando-se a Tabela 4, observa-se que o processo redox para esses compostos pode ser considerado como reversíveis, envolvendo um elétron. Considerando-se os critérios de reversibilidade, observou-se que: os potenciais de

pico não variaram com a velocidade de varredura de potenciais; a razão entre a corrente de pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_{pa}/v^{1/2}$) não depende da velocidade de varredura de potenciais, dentro do erro experimental; a razão entre as correntes de pico (i_{pa}/i_{pc}) é igual à unidade e independeu da velocidade de varredura de potenciais.

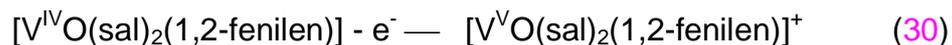
Tabela 4 - Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos dos compostos [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] e [VO(salen)] a diferentes velocidades:

[VO(sal) ₂ (1,2-fenilen)]							
V (mVs ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	E _{pa} - E _{pc} (mV)	E _{pa} - E _{1/2} (mV)	I _{pa} /i _{pc}	I _{pa} /V ^{1/2} (A/(mVs ⁻¹) ^{1/2}) (10 ⁻⁵)
50	664,00	577,00	620,50	87,00	43,50	1,00	1,88
100	66,00	570,00	619,00	98,00	49,00	1,00	1,82
200	67,00	563,00	621,00	116,00	58,00	1,00	1,79
[VO(salen)]							
50	553,00	439,00	496,00	114,00	57,00	1,00	2,93
100	561,00	428,00	494,50	133,00	66,50	1,00	2,85
200	575,00	413,00	494,00	162,00	81,00	1,00	2,76

O único processo anódico obtido para o composto [VO(salen)], em torno de 561 mV (Figura 13 (b)), corresponde à oxidação reversível de um elétron, de acordo com a semi reação (29) para [VO(salen)]⁺:¹⁴



Também para o composto [VO(sal)₂(1,2fenilen)] o único processo anódico obtido em torno de 668mV (Figura 13 (a)), corresponde à oxidação reversível de um elétron, de acordo com a meia reação (30) para [V^{IV}O(sal)₂(1,2-fenilen)]⁺ :



As diferenças apresentadas entre os valores dos potenciais de oxidação e de redução dos complexos, $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[VO(salen)]$ que são, respectivamente, $E_{pa} = 668$ mV, $E_{pa} = 561$ mV, $E_{pc} = 570$, $E_{pc} = 428$ mV, podem ser atribuídos às estruturas dos complexos (ver Figura 8). A presença do anel benzênico ligado ao nitrogênio na estrutura do $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$, pode exercer um efeito retirador de elétrons no centro metálico, diminuindo sua densidade eletrônica, fazendo-se necessário um maior potencial para sua oxidação. Isso, em comparação com a estrutura do $[VO(salen)]$, a qual possui o grupo CH_2-CH_2 ligado ao nitrogênio, que não causa o mesmo efeito retirador de elétron do metal, requerendo-se, portanto, um potencial menor para a retirada do elétron do centro metálico.

3.4 - Estudo eletroquímico na presença do ácido trifluorometanosulfônico (CF_3SO_3H)

Estudou-se o $[VO(salen)]$, baseando-se em estudos já feitos, os quais estão descritos na literatura^{14,15,16,34} e, tentou-se estudo similar para o complexo $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ para comparação e análise do comportamento desse complexo em meio fortemente ácido, para posteriormente estendê-lo às séries em estudo para verificação da influência dos grupos substituintes nessa reação.

Quando se adiciona 1 mmol de complexo a 1 mmol de ácido observa-se na voltametria cíclica, a formação de uma nova onda anódica a potenciais mais positivos para ambos os complexos. As voltametrias cíclicas e as voltametrias de pulso diferencial estão nas Figura 18 e 19, respectivamente:

Observando-se a Figura 18, para o complexo $[VO(salen)]$ há o aparecimento de uma onda anódica bem definida em torno de 1070 mV e uma curva catódica não tão bem definida em 784 mV. Não há observação da reversibilidade tão bem definida como descrito na literatura¹⁴.

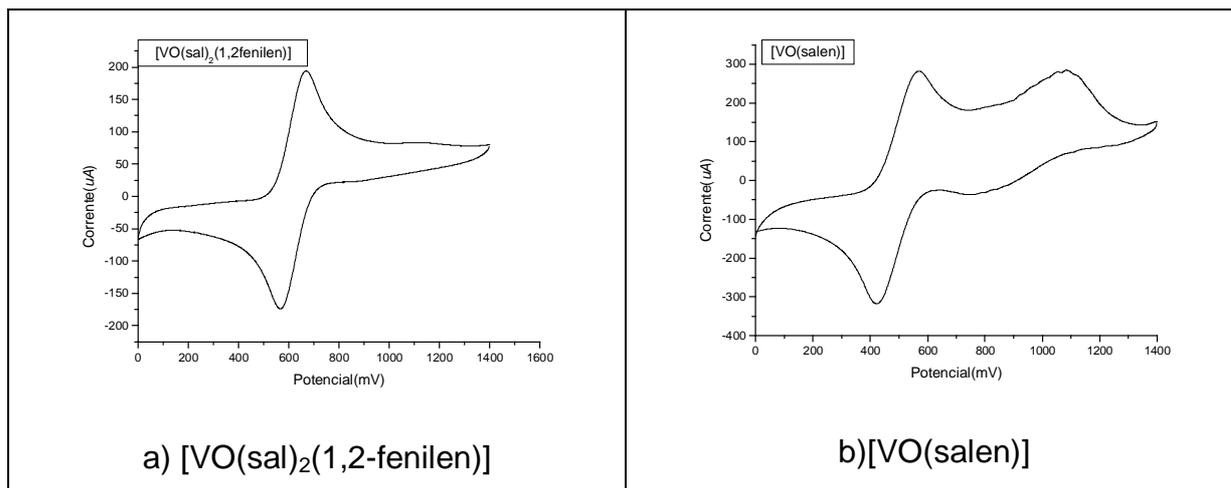
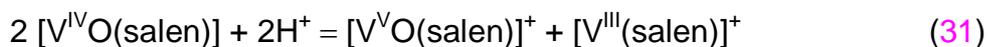
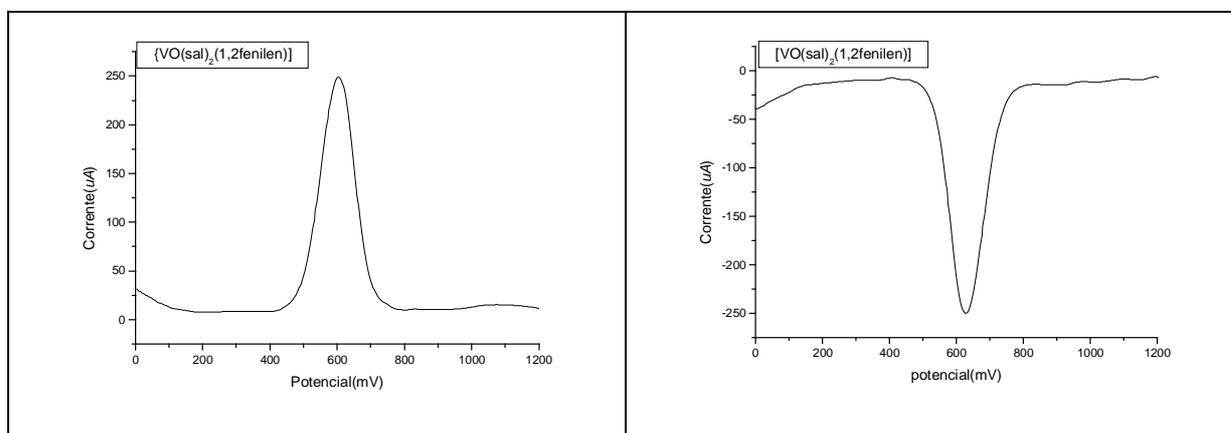


Figura 18: Voltamogramas cíclicos em solução 1 mM dos complexos [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 1mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Segundo a literatura¹⁴, esse novo par redox formado, a potenciais mais positivos, é atribuído ao desproporcionamento ácido-induzido do [V^{IV}O(salen)] de acordo com a reação (31) abaixo:



As curvas catódicas e anódica ,respectivamente, citadas acima podem ser atribuídas às semi-reações (32) e (33) descritas abaixo:



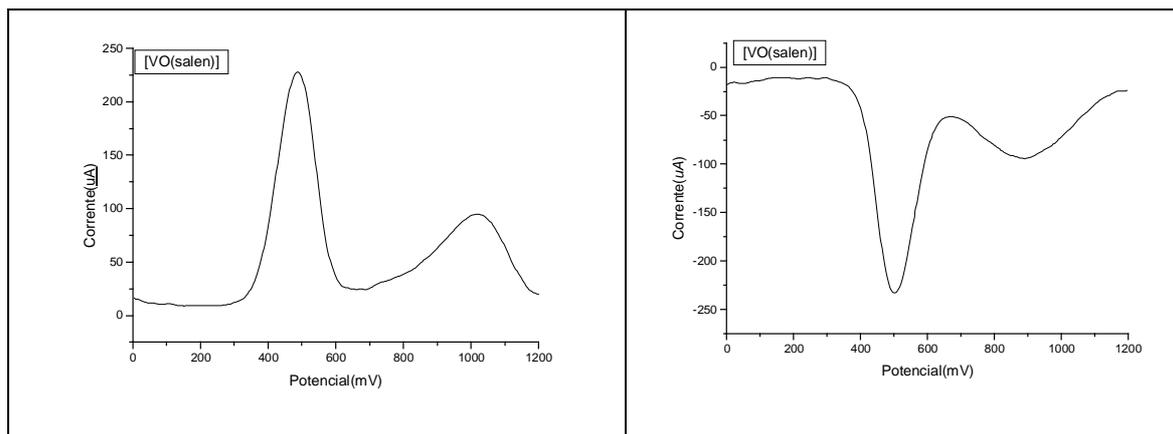


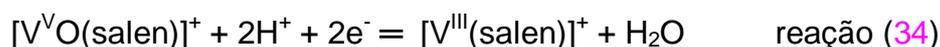
Figura 19: Voltametrias de pulso diferencial em solução 1mM dos complexos [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 1mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Na ausência de ácido o [V^{IV}O(salen)] não exibe redução eletroquímica à potenciais antes de -1,6 V, tanto que a varredura no sentido da redução para o estado de oxidação para V(III) é muito lenta, a qual acarreta a perda do oxigênio do grupo oxo do complexo¹⁴.

Para o complexo [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] há somente o aparecimento de uma curva anódica pouco definida em torno de 1100 mV, a qual poderia ser atribuída também ao desproporcionamento ácido-induzido desse complexo. Esse complexo apresenta, na voltametria cíclica, somente uma curva anódica, não apresentando nenhuma curva catódica, caracterizando para esse segundo processo uma irreversibilidade para essa reação.

Da voltametria de pulso diferencial, (dos compostos apresentados na Figura 19), observa-se que o composto [VO(sal)₂(1,2-fenilen)], apresenta uma mínima formação de um pico anódico em torno de 1076 mV e não apresenta nenhum novo pico catódico. Já o composto [VO(salen)], apresenta uma nova curva anódica a potenciais mais positivos em torno de 1020 mV, caracterizando a formação de uma nova espécie, e apresenta um novo pico catódico em torno de 896 mV.

Quando se aumenta a quantidade de ácido, observa-se uma maior diminuição do [V^{IV}O(salen)] na superfície do eletrodo, e há um aumento da taxa da reação(3), ocorrendo uma redução de dois elétrons do [V^VO(salen)]⁺ de acordo com a estequiometria da reação (34)¹⁴ :



Quando adicionamos em torno de 2,0 mmol de ácido para 1 mmol de composto, observa-se um aumento da intensidade de corrente para o segundo processo (segunda curva anódica) e uma diminuição da intensidade de corrente do par redox inicial em ambos os complexos, caracterizando a diminuição da concentração da primeira espécie em solução e, um aumento da concentração da segunda espécie que está sendo formada na solução. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão registrados na Figura 20 abaixo:

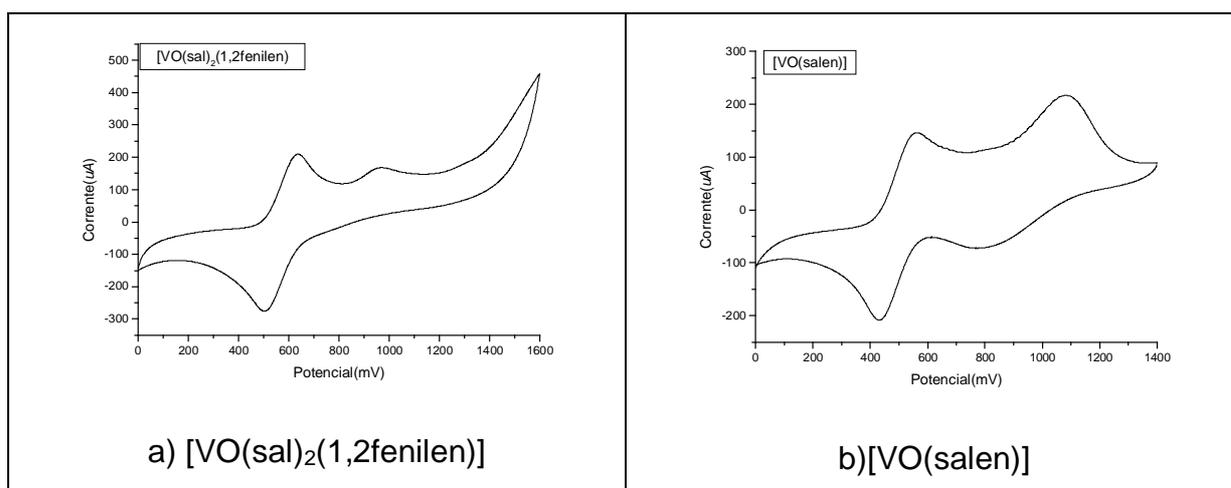
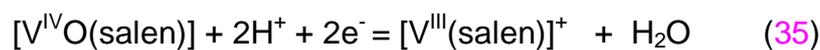


Figura 20: Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] e [VO(salen)], em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Observa-se uma maior definição dos picos anódicos para ambos os complexos.

Na voltametria cíclica para o complexo [V^{IV}O(salen)], segundo a literatura ¹⁴ o desproporcionamento ácido-induzido, de 1 mmol de complexo para 2,0 mmol de ácido acarretaria a formação da espécie V(III), segundo a semi-reação:³⁴



A voltametria de pulso diferencial para ambos os complexos estão registradas na Figura 21

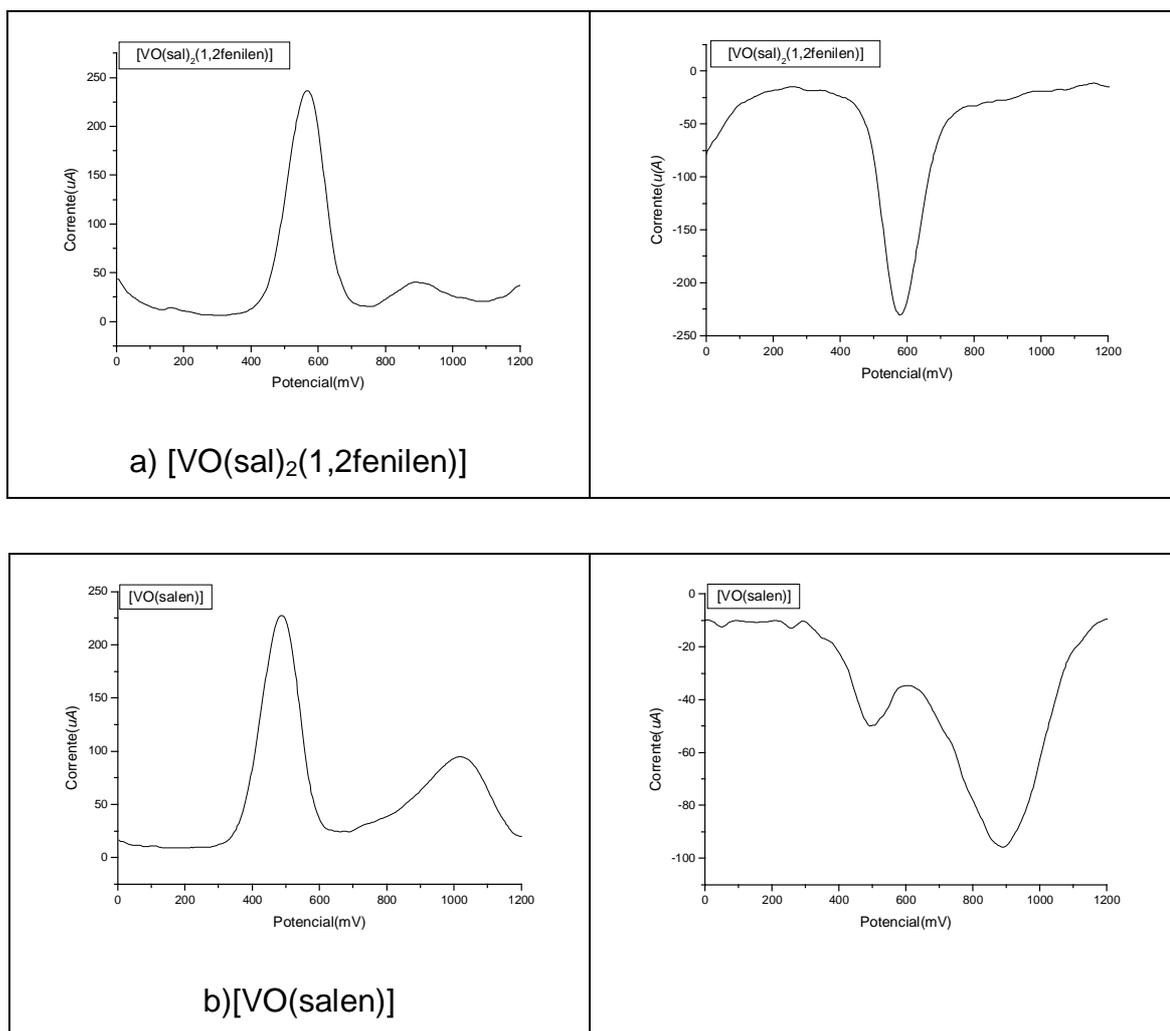
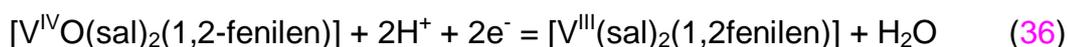


Figura 21: Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1 mM dos complexos a) $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{fenilen})]$ e b) $[\text{VO}(\text{salen})]$, em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Para o complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ a espécie formada na segunda onda anódica, pode ser atribuída também à formação da espécie deoxigenada, segundo a reação (36):



Como se observa, tanto através da voltametria cíclica quanto através da voltametria diferencial pulsada, no complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ não há uma significativa formação da segunda espécie, como pode ser observado para o complexo $[\text{VO}(\text{salen})]$. E, como também observado para quantidades equimolares de

ácido e complexo, para excesso de ácido não se observa a formação de uma segunda onda catódica, caracterizando-se assim, a irreversibilidade dessa segunda reação da espécie formada.

Para o [VO(salen)], ao se adicionar excesso de ácido, observa-se na varredura de potenciais, uma onda catódica para a segunda reação muito mais definida do que a formada em quantidades equimolares de ácido, mostrando que está ocorrendo o aumento da concentração da segunda espécie formada.

Poderia-se ainda atribuir essa diferença de comportamento dos dois complexos frente ao meio ácido às suas estruturas, pois o que os diferencia é que em um há um grupo benzeno ligado aos nitrogênios e no outro há um grupo CH₂-CH₂. Talvez, a estrutura mais rígida do anel benzênico esteja dificultando essa protonação pelo ácido, dificultando a formação da segunda espécie. Em contrapartida, o grupo CH₂-CH₂ por ser mais flexível admitiria mais facilmente essa protonação pelo ácido.

3.5 - Uso da ressonância magnética nuclear (RMN) e da ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para verificação da ocorrência do desproporcionamento ácido-induzido

Voltamogramas cíclicos dos compostos em presença de ácido trifluormetanosulfônico foram obtidos com a finalidade de verificar se há a ocorrência da reação de desproporcionamento em uma espécie com vanádio(V) e outra com vanádio (III), incompletamente caracterizada, como estudados similarmente com o composto [VO(salen)]^{14,15}.

Essa verificação foi baseada em estudos referenciados na literatura de investigações eletroquímicas de compostos resultantes da protonação do complexo [VO(salen)], que revelaram que o [VO(salen)] é deoxigenado em meio fortemente ácido não-aquoso, formando o complexo deoxigenado, [V^{III}salen]⁺ ou sofre desproporcionamento em duas novas espécies [V^VO(salen)]⁺ e [V^{III}(salen)]⁺ ^{14,15}.

Retomaram-se os dados obtidos anteriormente, citados acima, do comportamento dos complexos [VO(salen)] e [VO(sal)₂(1,2-fenilen)] em meio fortemente ácido, aos quais foram feitas as seguintes atribuições: Quando se adicionou 1 mM de solução do complexo a 1 mM de solução de ácido observou-se na voltametria cíclica, a formação de uma nova curva anódica a potenciais mais

positivos para ambos os complexos. Segundo a literatura ¹⁴, esse novo par redox formado a potenciais mais positivos, é atribuído ao desproporcionamento ácido-induzido do $[V^{IV}O(salen)]$.

Para o complexo $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ há somente o aparecimento de uma onda anódica pouco definida em torno de 1100 mV, a qual poderia ser atribuída também ao desproporcionamento ácido-induzido desse complexo. Esse complexo, apresenta na voltametria cíclica, somente uma curva anódica, não apresentando nenhuma curva catódica, caracterizando para esse segundo processo uma irreversibilidade para essa reação.

Para confirmação das atribuições feitas para os resultados obtidos acima, as técnicas EPR e RMN foram utilizadas. Através da RMN, pôde-se confirmar a presença de Vanádio (V) em solução acidificada de $[V^{IV}O(salen)]$, quando quantidades equimolares de complexo e ácido trifluormetanosulfônico estiveram presentes em solução, levando a um desproporcionamento ácido-induzido, gerando o complexo $[V^{V}O(salen)]^+$ que é uma espécie diamagnética, a qual, segundo a literatura ¹⁴, apresentaria um pico em -598 ppm, o que é mostrado na Figura 22:

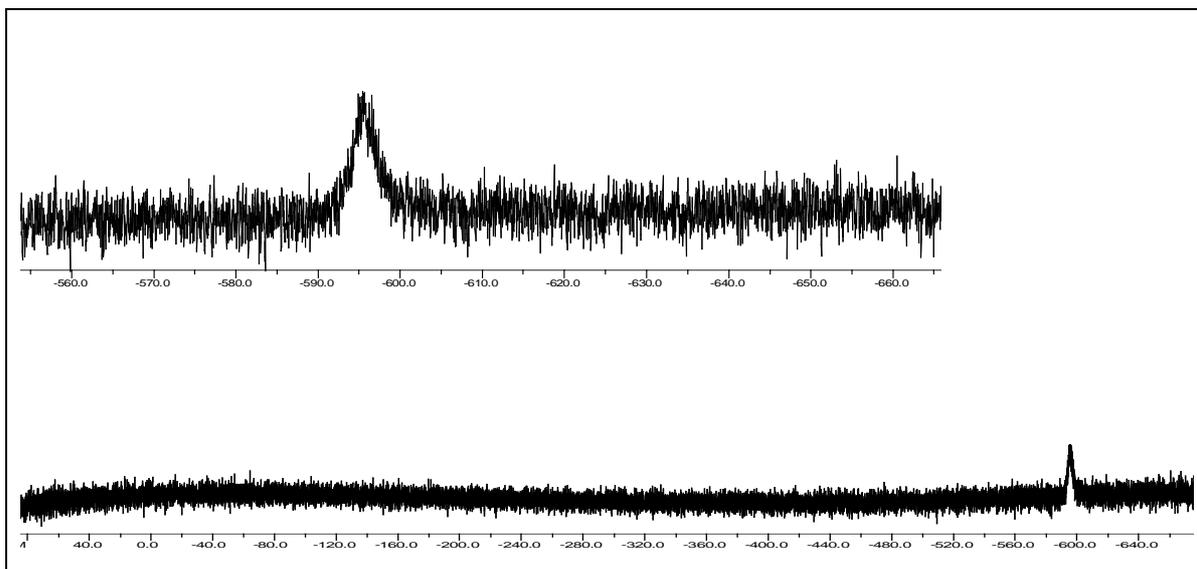


Figura 22: Ressonância magnética nuclear de ^{51}V do complexo $[V^{V}O(salen)]^+$ obtido da solução 1mM do complexo $VO(salen)$ em presença de solução 1mM de ácido trifluormetanosulfônico (CF_3SO_3H). Referência: $VOSO_4$

Em contrapartida, as oito linhas exibidas pelo espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em soluções puras de $[V^{IV}O(salen)]$, que deveriam desaparecer em presença de quantidades equimolares de complexo e ácido trifluormetanosulfônico ¹⁴, segundo a ocorrência da reação (37), permaneceram,

caracterizando a presença da espécie de vanádio(IV), concomitantemente com a espécie formada de vanádio(V). Portanto, deve ocorrer o equilíbrio mostrado na reação (37):

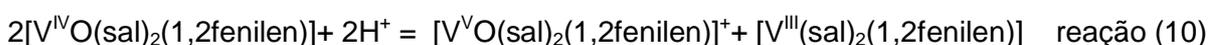


Conclui-se, inicialmente, que em presença de quantidades equimolares de complexo e ácido, estão presentes as duas espécies, a de vanádio(V) e a de vanádio (IV), as quais puderam ser caracterizadas através das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do complexo [VO(salen)] em ausência e em presença de ácido trifluormetanosulfônico estão na Figura 23.

Como se observou anteriormente, tanto através da voltametria cíclica, quanto através da voltametria de pulso diferencial, no complexo [VO(sal)₂(1,2fenilen)] não há uma significativa formação da segunda espécie, como pôde ser observado para o complexo [VO(salen)]. E, como também observado para quantidades equimolares de ácido e complexo, para excesso de ácido não se observou a formação de uma segunda curva catódica, caracterizando-se assim, a irreversibilidade dessa segunda reação da espécie formada.

Para o complexo [VO(sal)₂(1,2fenilen)] a espécie formada na segunda curva anódica, pôde ser atribuída também à formação da espécie deoxigenada, segundo a reação 10 :



A formação dessa segunda espécie foi muito pequena e, quando se fez a ressonância magnética nuclear para esse complexo, não se observou nenhum pico que caracterizasse a presença da espécie de vanádio(V).

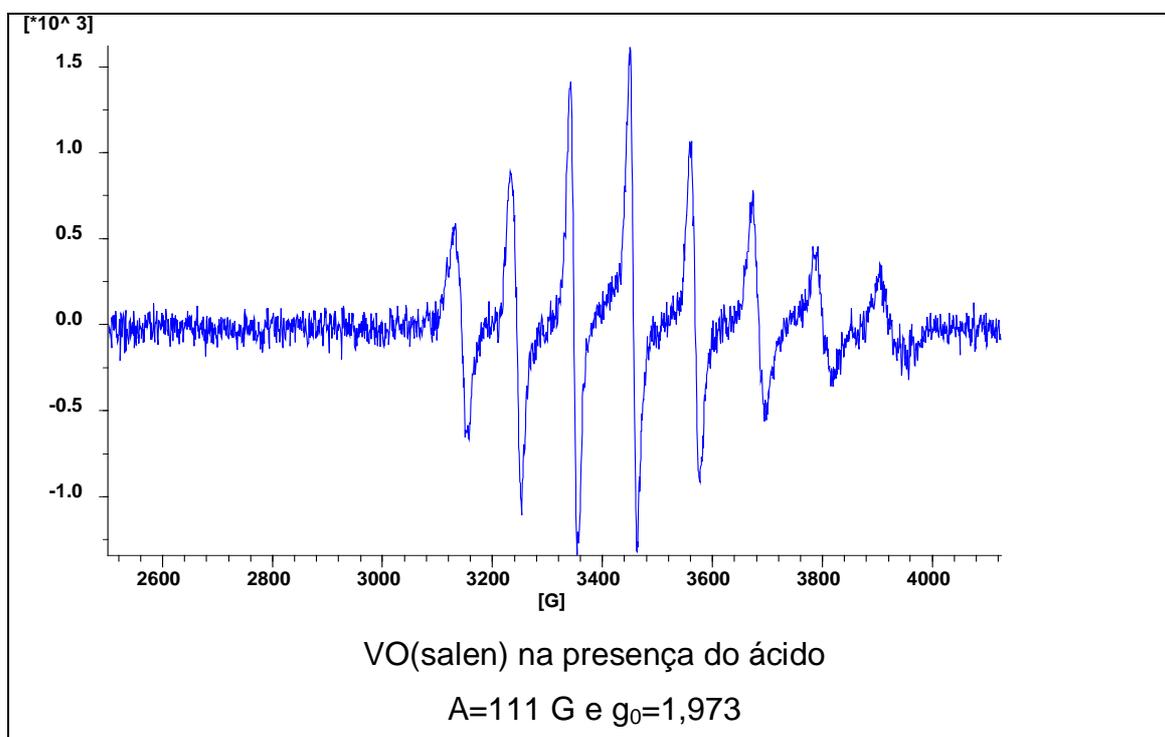
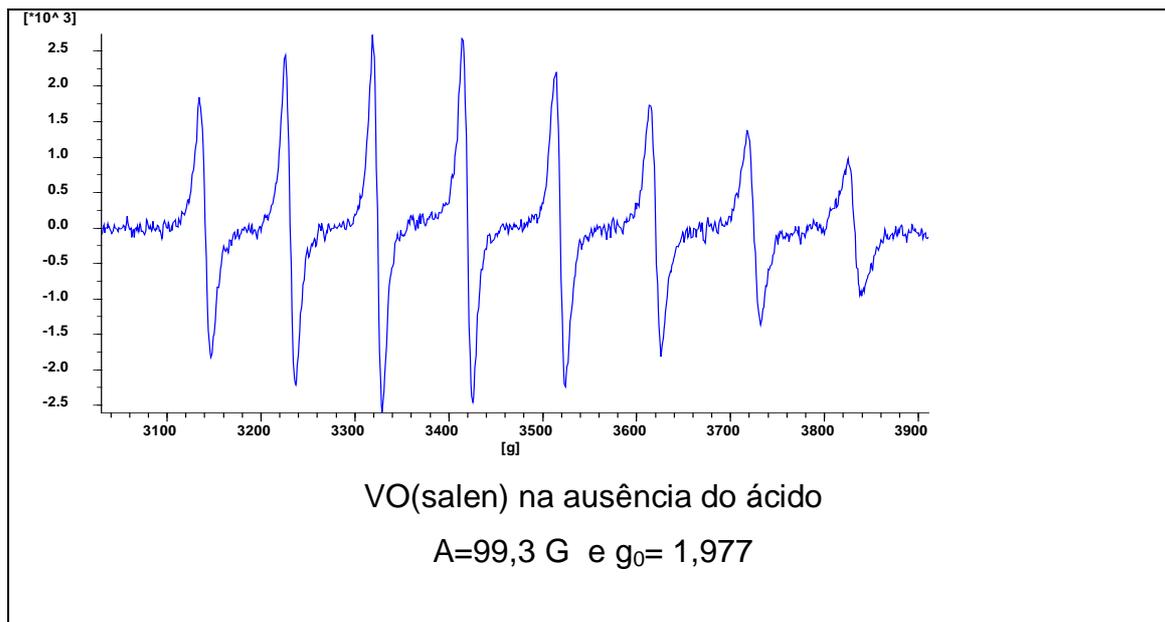


Figura 23: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) de 1mM do complexo [VO(salen)] na ausência e em presença de quantidade equimolar de ácido trifluormetanosulfônico.

Pode-se observar que para o [VO(salen)], sem a adição do ácido, obteve-se os valores do $A_0=99,3$ G e do $g_0= 1,977$ e, para o complexo em presença equimolar de ácido, obteve-se os valores $A_0=111$ G e $g_0=1,973$, sendo portanto muito próximos e que as diferenças observadas podem apenas serem creditadas aos diferentes meios em que os espectros foram obtidos. Os espectros de EPR do complexo

[V^{IV}O(sal)₂(1,2-fenilen)] em ausência e em presença de ácido trifluormetanosulfônico estão na Figura 24:

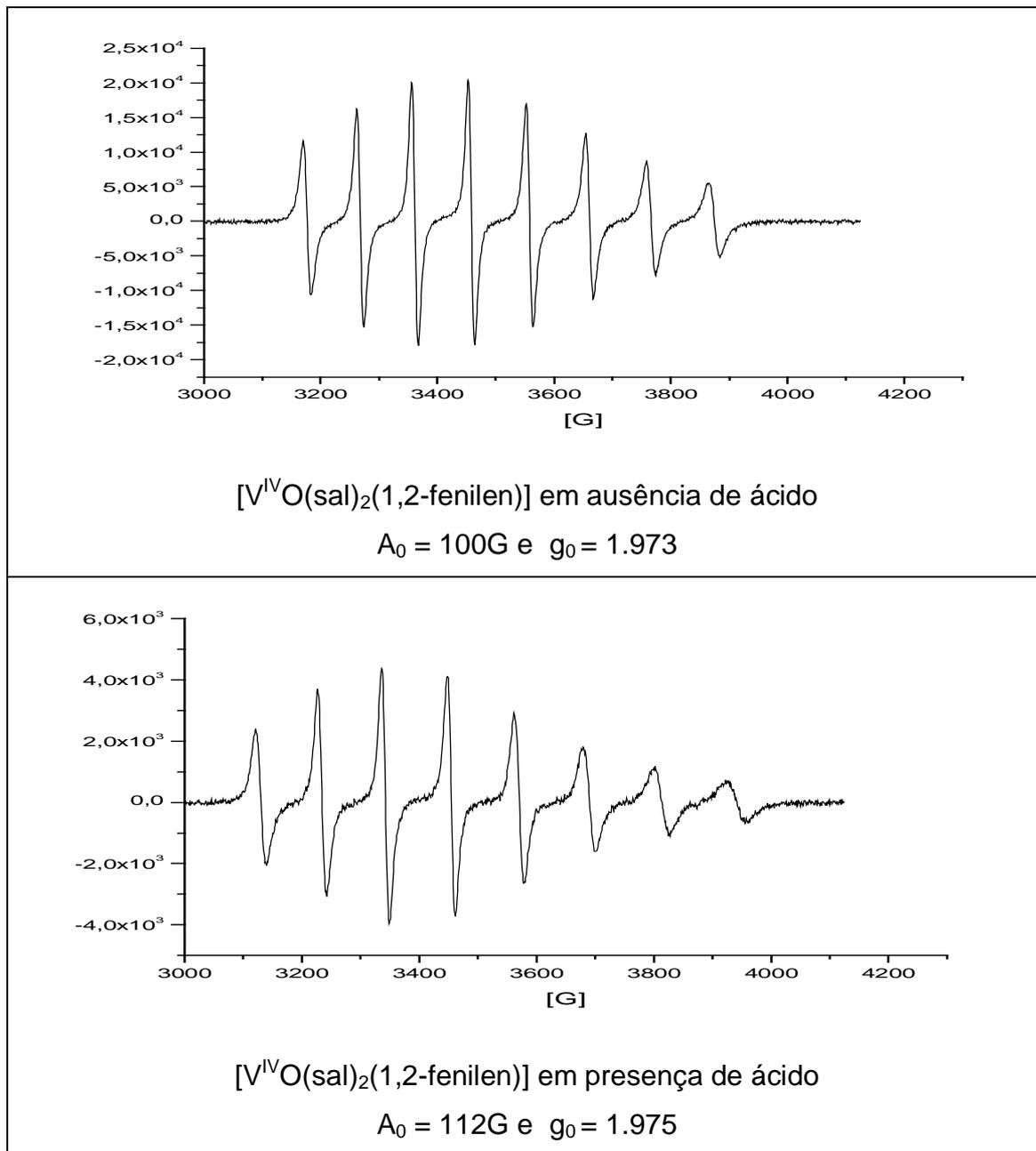
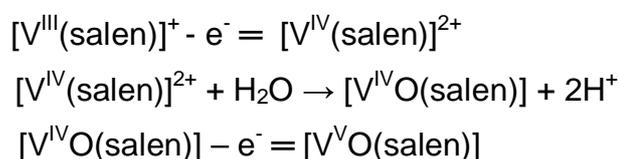


Figura 24: Espectros de EPR de 1mM do complexo [V^{IV}O(sal)₂(1,2fenilen)] em ausência e em presença de quantidade equimolar de ácido trifluormetanosulfônico.

Pode-se observar que para o complexo [V^{IV}O(sal)₂(1,2fenilen)] sem a adição do ácido, obteve-se os valores do $A_0 = 100$ G e do $g_0 = 1,973$ e, para o complexo em presença equimolar de ácido, obteve-se os valores $A_0 = 112$ G e $g_0 = 1,975$. Também neste caso as diferenças observadas nos espectros podem ser devido à presença ou ausência do ácido trifluormetanosulfônico.

Observa-se que as oito linhas dos espectros mantêm-se, caracterizando-se a presença da espécie de vanádio (IV).

Uma justificativa para a presença das oito linhas do espectro de EPR pode ser dada pela literatura. Segundo dados da literatura ^{14,15}, as três espécies de vanádio (III,IV e V), podem ocorrer concomitantemente. Em presença de excesso de H₂O, a reação tende ao equilíbrio, com substancial quantidade de ácido remanescente. Resultando que o oxofílico [V^{IV}(salen)]²⁺ reaja com a H₂O residual que foi liberada durante a preparação da solução do [V^{III}(salen)]⁺, resultando [V^{IV}O(salen)] que seria eletro-oxidado a [V^V(salen)]⁺, a potenciais mais positivos. Esse comportamento pode ser observado baseando-se no esquema 3:



Esquema (3): Coexistência das três espécies de vanádio, na presença de ácido

Bonadies *et al.*^{15,16} registraram que o espectro de EPR do [VO(salen)] desapareceria quando 2 equivalentes de ácido HClO₄ por mol de complexo fossem adicionados em soluções em acetonitrila. É possível que a água tenha sido adicionada junto com o HClO₄ nestes experimentos, podendo ter sido responsável pelo aparecimento do sinal do espectro de EPR. Estes autores já haviam observado o sinal do EPR com adição de H₂O em solução anidra de [V(salen)]²⁺.

Uma segunda justificativa para o aparecimento das oito linhas do espectro do EPR seria que, segundo a literatura¹⁴, as respostas voltamétricas obtidas com soluções de [V^{III}(salen)]⁺ ou [V^VO(salen)]⁺ são estáveis na ausência de ácido; sendo que o [V^VO(salen)]⁺ é igualmente estável na presença de ácido, mas o [V^{III}(salen)]⁺ é lentamente decomposto por quantidade milimolar de ácido.

As Figuras 23 e 24, apresentam as duas situações dos complexos: na ausência e na presença de ácido. Observa-se em ambas, o aumento da constante de acoplamento A₀, após a adição do ácido. Esse aumento pode ser atribuído à remoção do grupo oxo do composto, sendo este o resultado esperado do aumento da densidade do elétron desemparelhado sobre o centro metálico de vanádio(IV)³⁴.

Ou ainda, a densidade eletrônica, no EPR para os valores de A_0 , podem variar não somente devido à retirada do oxigênio, mas também, devido à possível protonação do oxigênio pelo ácido.

3.6 - Eletroquímica da série $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ ($\text{X} = \text{NO}_2^-$, Cl^- , HOOC^- , CH_3^- , 1,2-fenilen)

Estudou-se o comportamento eletroquímico da série $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ ($\text{X} = \text{NO}_2^-$, Cl^- , HOOC^- , CH_3^- , 1,2 fenilen) em comparação ao complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{fenilen})]$. A voltametria dos complexos é semelhante ao comportamento do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$. Voltamogramas cíclicos e voltametrias de pulso diferencial dos complexos estão nas Figuras 25 e 26.

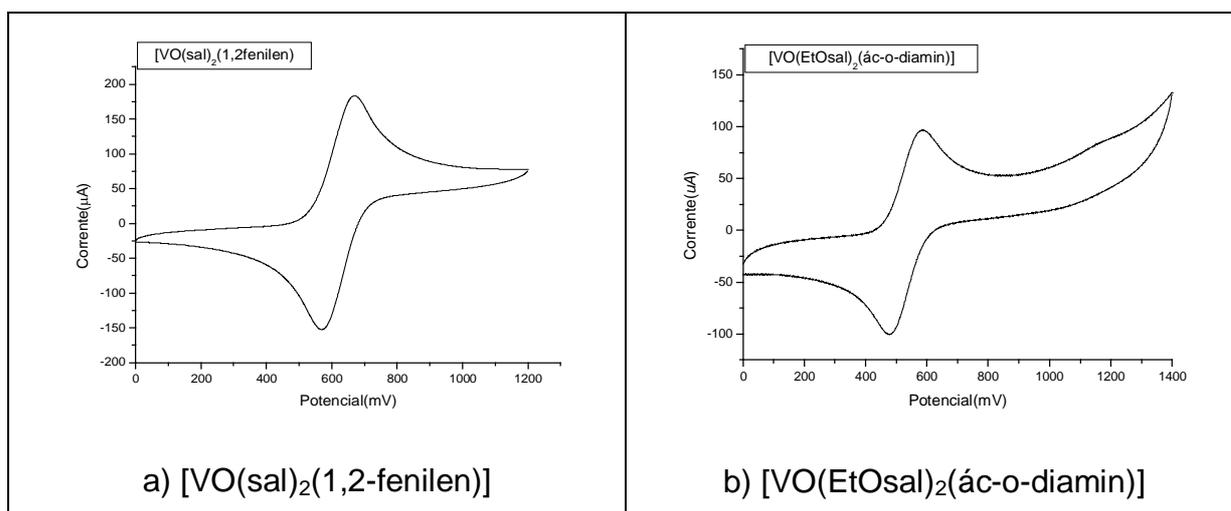


Figura 25: Voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Analisando-se a Figura 25 (a) para o composto $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{fenilen})]$, notou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica bem definida em torno de 668 mV. Invertendo-se o sentido da varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica bem definida em torno de 570 mV. Analisando-se a Figura 25 (b) para o composto $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, notou-se que na varredura de potenciais, surgiu uma onda anódica bem definida em torno de 584 mV e, invertendo-se o sentido da varredura de potenciais, surgiu uma onda catódica bem definida em torno de 478 mV.

Na voltametria de pulso diferencial, nota-se um pico anódico e um catódico, bem definidos para ambos os compostos, apresentados na Figura 26.

Analisando-se as voltametrias de pulso diferencial, observa-se que o composto $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ apresentou um pico anódico em torno de 608 mV e um pico catódico em torno de 632 mV. O composto $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ apresentou um pico anódico em torno de 512 mV e um pico catódico em torno de 560 mV. Observa-se que o processo redox para esses compostos pode ser considerado como reversível, de um elétron, considerando-se os critérios de reversibilidade.

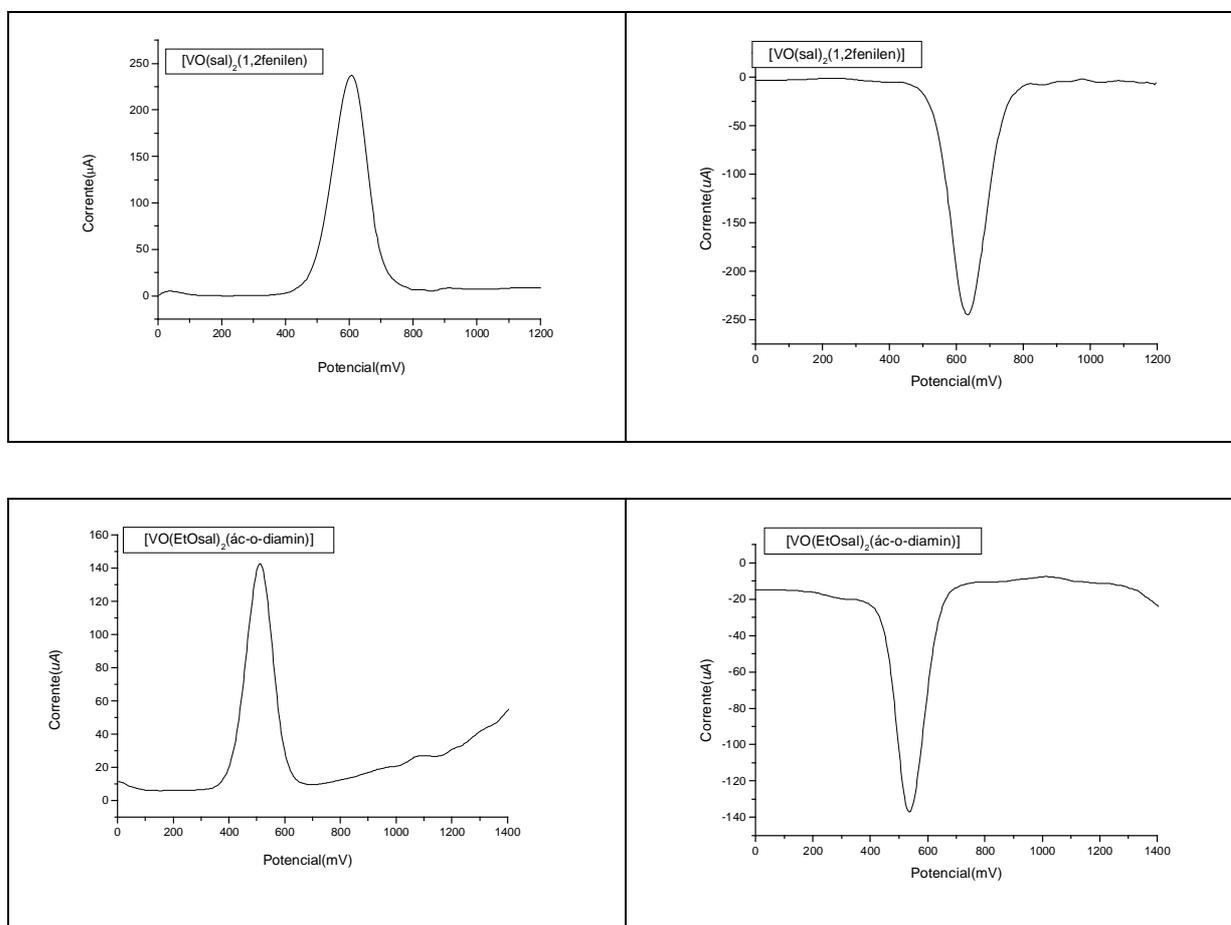


Figura 26: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

O único processo anódico obtido para o composto $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, em torno de 668mV (Figura 25 (a)), pode ser correspondente à oxidação reversível de um elétron, de acordo com a meia reação (11) para $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]^+$:



Também para o composto $[VO(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$ o único processo anódico obtido em torno de 584 mV (Figura 25 (b)), corresponde à oxidação reversível de um elétron, de acordo com a meia reação (12):



3.6.1 - Estudo eletroquímico na presença do ácido trifluormetanosulfônico

Quando se adiciona 1 mmol de complexo a 1 mmol de ácido observa-se na voltametria cíclica, a formação de uma nova curva anódica a potenciais mais positivos para ambos os complexos. As voltametrias cíclicas e as voltametrias de pulso diferencial estão nas Figura 27 e 28, respectivamente:

Para o complexo $[VO(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ há somente o aparecimento de uma onda anódica pouco definida em torno de 1100 mV, a qual poderia ser atribuída ao desproporcionamento ácido-induzido desse complexo. Esse complexo apresenta na voltametria cíclica, somente uma curva anódica, não apresentando nenhuma curva catódica, caracterizando para esse segundo processo uma irreversibilidade para essa reação, nesta condição. Do mesmo modo, observa-se para o complexo $[VO(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$, somente uma curva anódica em torno de 1000 mV, não apresentando nenhuma curva catódica, caracterizando também para esse segundo processo uma irreversibilidade para essa reação.

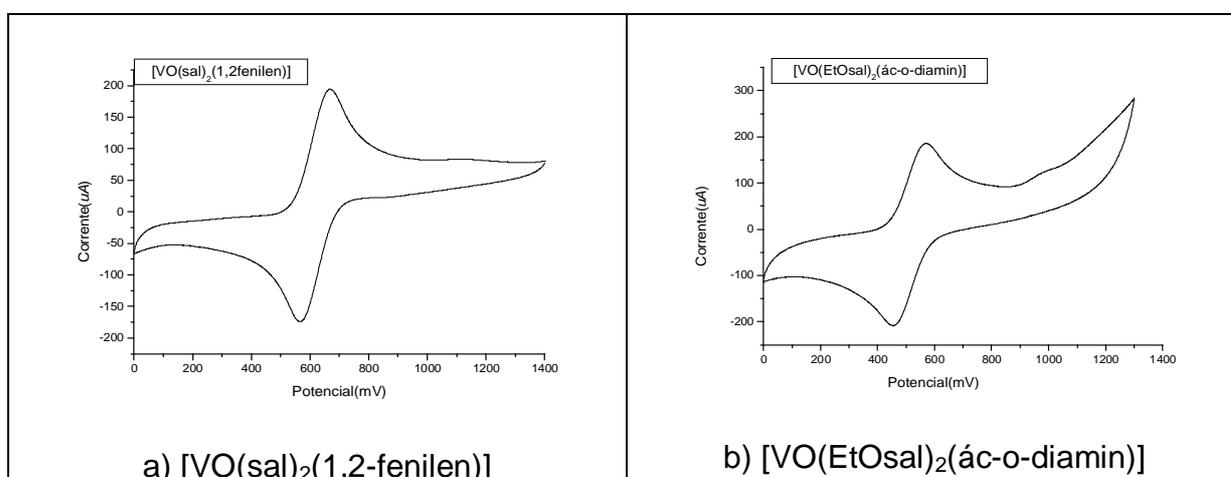


Figura 27: Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos $[VO(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[VO(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em presença de solução 1 mM de $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Da voltametria diferencial pulsada, (dos compostos apresentados na Figura 28, observa-se que o composto $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, apresenta uma mínima formação de um pico anódico em torno de 1076 mV e não apresenta nenhum novo pico catódico. Também o composto $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, apresenta uma nova curva anódica a potenciais mais positivos em torno de 950 mV, e não apresenta nenhum novo pico catódico.

Observa-se que para a série $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$, comparando-se os complexos estudados acima, $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, não sofrem muitas modificações em relação aos substituintes periféricos, não havendo grande interferência nos potenciais anódicos obtidos para a série. O comportamento eletroquímico mantém-se similar ao do complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, comprovando que não está havendo grande influência dos grupos substituintes periféricos. Então, podem-se estender as relações obtidas na comparação com o complexo $[\text{VO}(\text{salen})]$ feita anteriormente em relação ao complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, para essa série em questão.

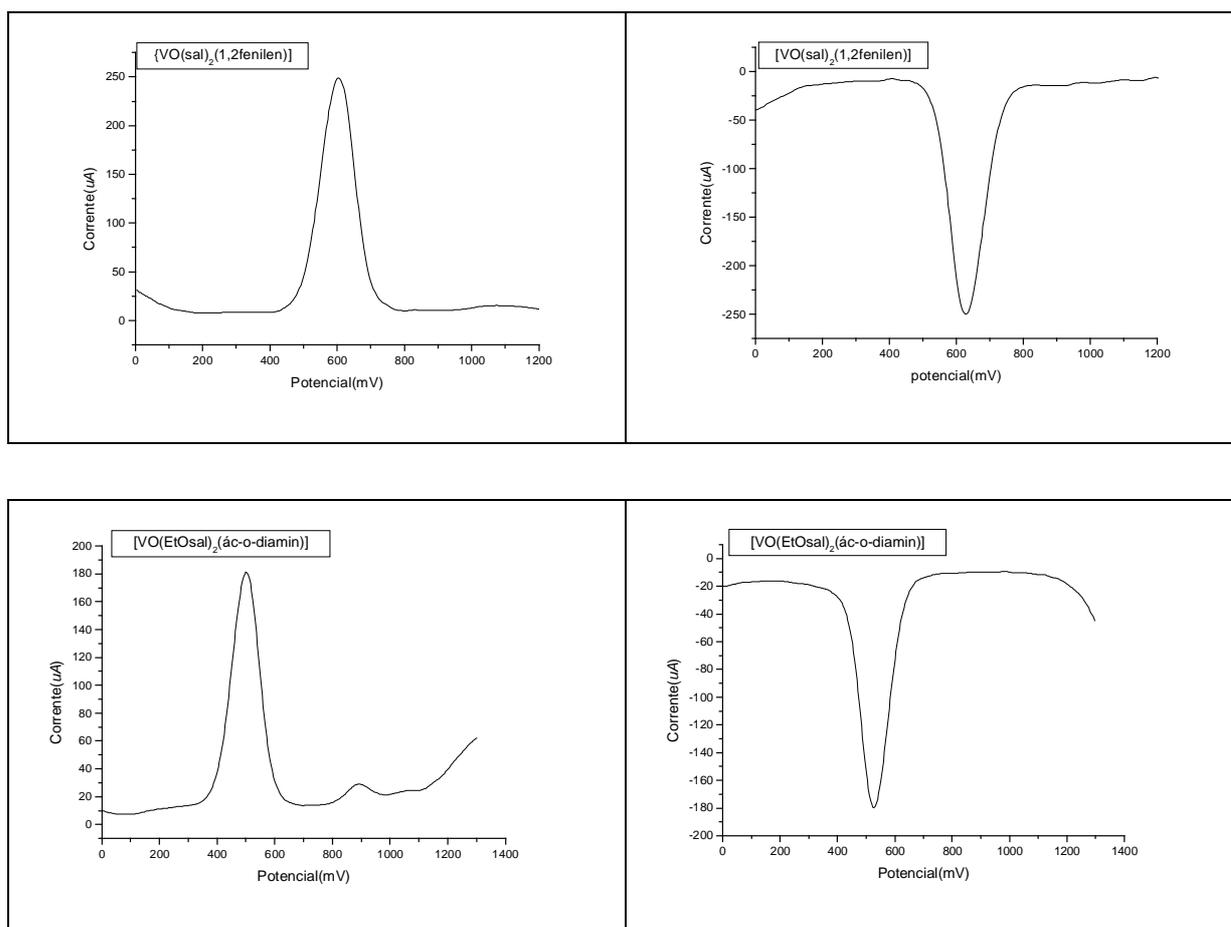


Figura 28 : Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1mM dos complexos $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em presença de solução 1mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

Quando se adiciona em torno de 2,5 mmol de ácido para 1 mmol de composto, observa-se um aumento da intensidade de corrente para o segundo processo (segunda curva anódica) e uma diminuição da intensidade de corrente do par redox inicial mais acentuada para o complexo $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$, caracterizando a diminuição da concentração da primeira espécie em solução e, um aumento da concentração da segunda espécie que está sendo formada na solução. Para o complexo $[\text{VO}(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$ não se observa um aumento na formação da segunda espécie tão observável quanto para o $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e o $[\text{VO}(\text{salen})]$. Os voltamogramas obtidos estão registrados nas Figuras 29 e 30.

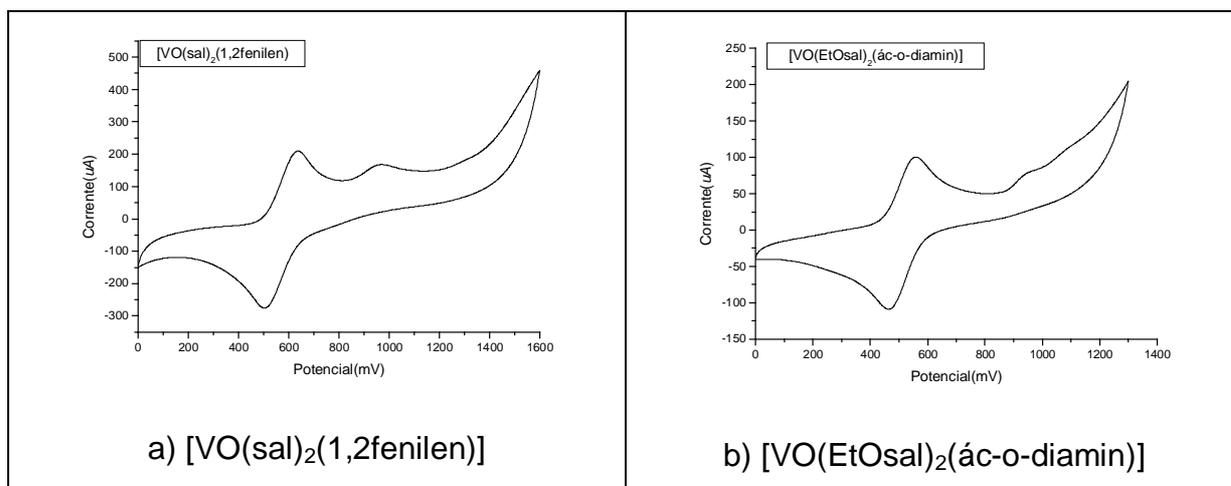


Figura 29 : Voltamogramas cíclicos em solução 1mM dos complexos $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[\text{VO}(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

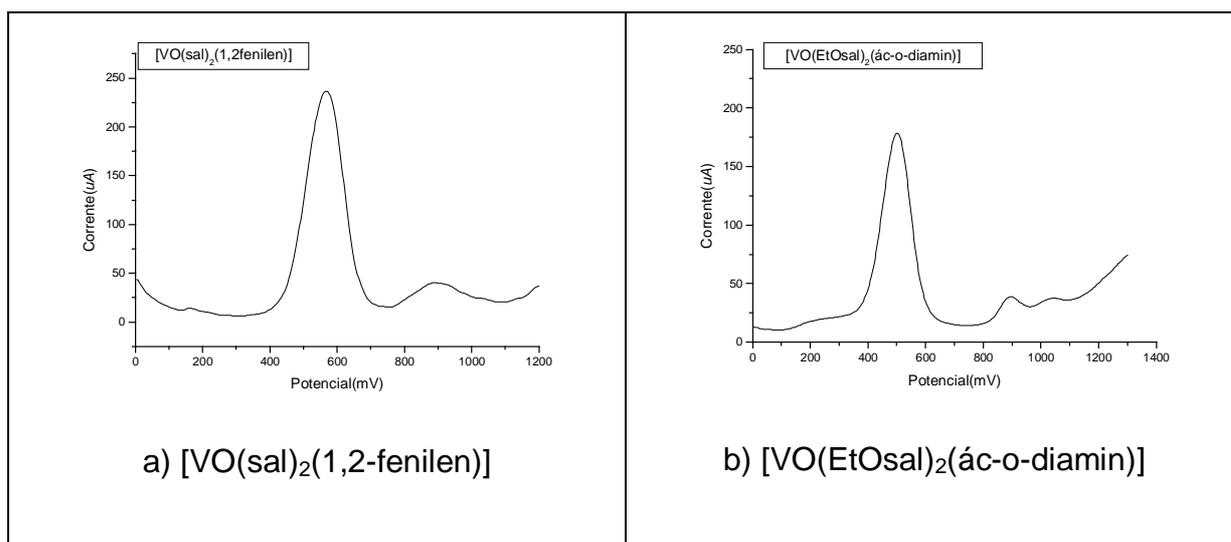
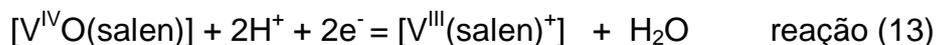


Figura 30: Voltamogramas de pulso diferencial em solução 1 mM dos complexos a) $[\text{VO}(\text{sal})_2(1,2\text{-fenilen})]$ e b) $[\text{VO}(\text{EtOsAl})_2(\text{ác-o-diamin})]$, em presença de solução 2,0 mM de ácido trifluormetanosulfônico, em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl.

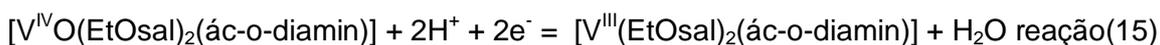
Na voltametria cíclica para o complexo $[V^{IV}O(salen)]$, segundo a literatura ¹²⁸ o desproporcionamento ácido-induzido, de 1mmol de complexo para 2,0 mmol de ácido acarretaria a formação da espécie V(III), segundo a meia-reação(13):



Para o complexo $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ a espécie formada na segunda curva anódica, pôde ser atribuída também à formação da espécie deoxigenada, segundo a reação (14):



O mesmo pode ser atribuído para o complexo $[VO(EtOsal)_2(\acute{a}c\text{-o-diamin})]$ e estendê-lo à série $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$,segundo a reação (15):



Como se observa, tanto através da voltametria cíclica quanto através da voltametria de pulso diferencial, tanto para o complexo $[VO(sal)_2(1,2\text{fenilen})]$ quanto para o complexo $[VO(EtOsal)_2(\acute{a}c\text{-o-diamin})]$, não há uma significativa formação da segunda espécie, como pôde ser observado para o complexo $[VO(salen)]$. E, como também observado para quantidades equimolares de ácido e complexo, para excesso de ácido não se observa a formação de uma segunda curva catódica, caracterizando-se assim, a irreversibilidade dessa segunda reação da espécie formada.

Se poderia ainda, atribuir essa diferença de comportamento observada anteriormente dos dois complexos $[VO(salen)]$ e $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ frente ao meio ácido devido às suas estruturas, ao complexo $[VO(EtOsal)_2(\acute{a}c\text{-o-diamin})]$ e á série $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$, pois o que os diferencia é que em um há um grupo benzeno ligado aos nitrogênios e no outro há um grupo CH_2-CH_2 . Talvez, a estrutura mais rígida do anel benzênico esteja dificultando essa protonação pelo ácido, e, conseqüentemente, a formação da segunda espécie. O que pode ser confirmado pelo fato de haver pouca alteração no comportamento eletroquímico entre os complexos $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilen})]$ e $[VO(EtOsal)_2(\acute{a}c\text{-o-diamin})]$ devido aos grupos substituintes periféricos. Em contrapartida, o grupo CH_2-CH_2 por ser mais flexível admitiria mais facilmente essa protonação pelo ácido.

3.7 - Caracterização dos compostos das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] através da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR), que é o processo de absorção ressonante de microondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, com ao menos um elétron desemparelhado, e na presença de um campo magnético estático, foi realizada para a caracterização dos compostos das séries VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)]. Ela é usada para mapear a distribuição de um elétron desemparelhado em uma molécula, fornecendo várias informações sobre os níveis de energia de complexos.

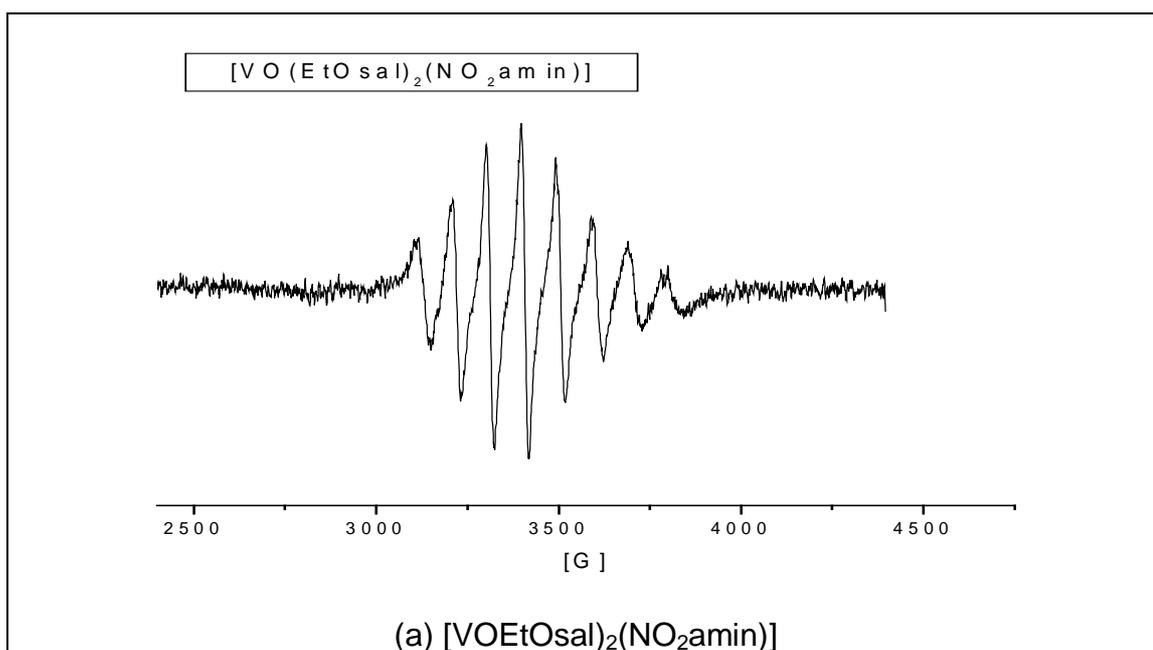
As interações hiperfinas magnéticas se dão entre o momento magnético de spin nuclear e o momento magnético eletrônico, em um átomo ou molécula. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente em espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), uma técnica importante na análise de propriedades em moléculas de interesse biológico, bem como no estudo de propriedades de sólidos, de complexos de metais de transição paramagnéticos em geral e de radicais orgânicos.

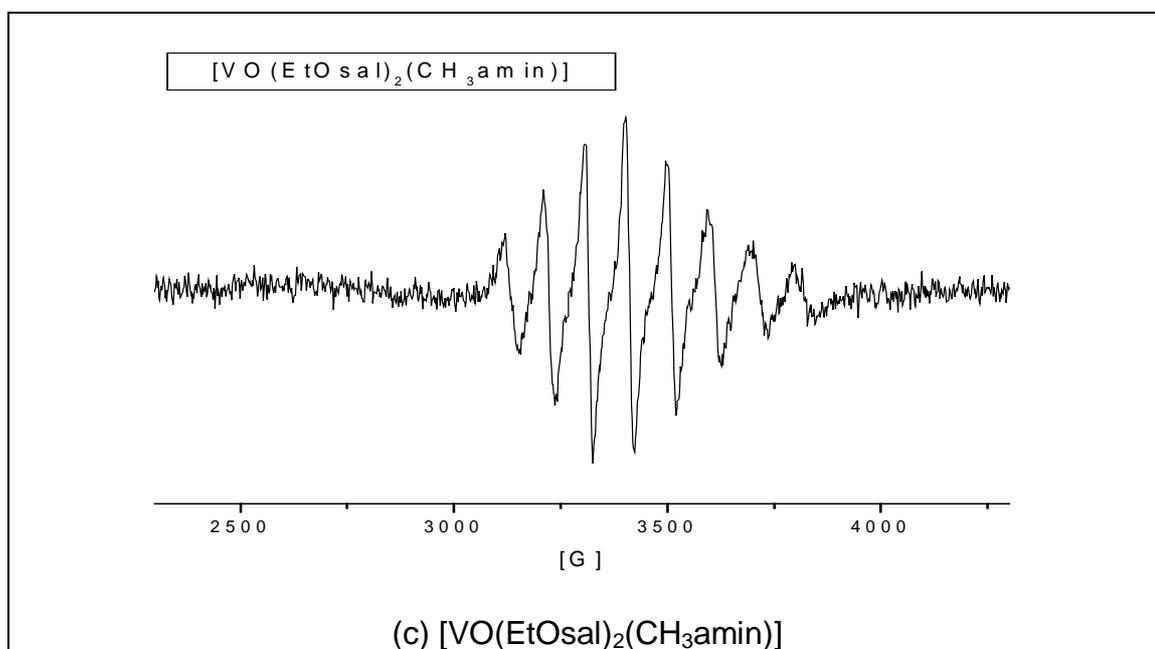
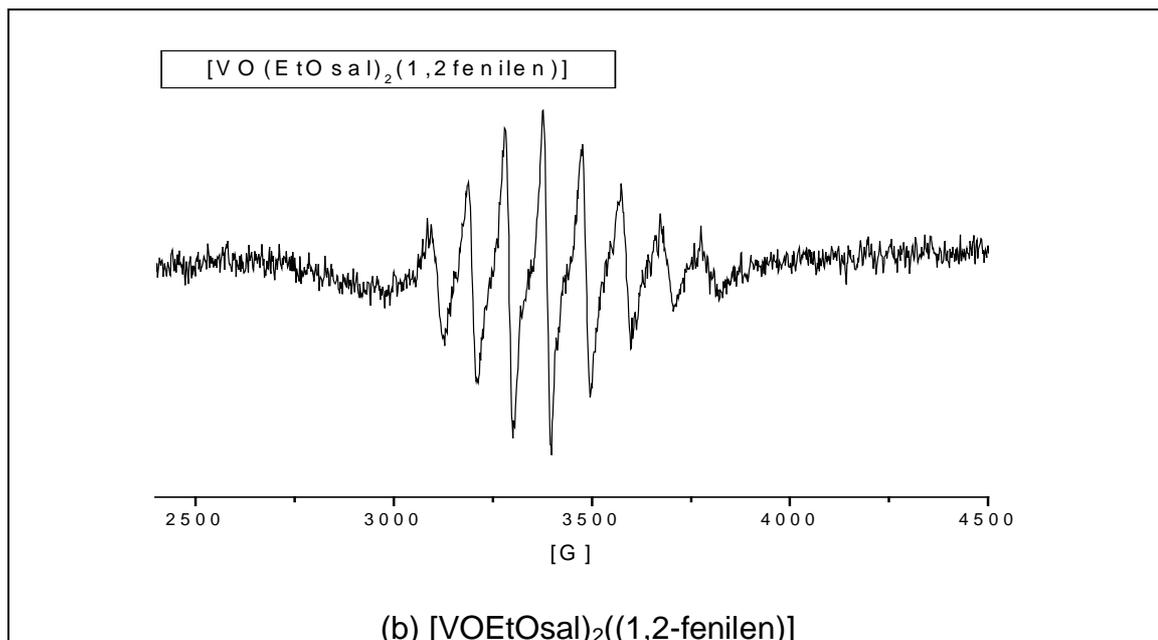
Quando um dado complexo é solubilizado em um solvente líquido e espectros de EPR são adquiridos à temperatura ambiente, as linhas de ressonância observadas tornam-se alargadas em comparação ao espectro de pó. Como resultado destes movimentos moleculares, os valores dos fatores-g serão uma média entre todas as orientações possíveis provenientes da amostra. Logo, $g_0 = (g_x + g_y + g_z)/3$.²⁸ Assim, ao congelar a solução utilizando-se N₂ líquido as linhas de EPR tenderão a se estreitar e até mesmo se definirem. Neste caso, o espectro obtido para a solução congelada será semelhante ao de pó, em que os centros paramagnéticos continuarão distribuídos aleatoriamente, porém as moléculas não se movimentarão. Portanto, para cada orientação, a posição da linha de ressonância é dada pelo fator-g e, o espectro da amostra congelada é a soma de todos os espectros observados.²⁸ Neste trabalho, a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foi usada principalmente para a confirmação do estado de oxidação dos vanádios dos complexos das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)]. Com esta técnica pudemos determinar o estado de oxidação do metal nos compostos estudados.

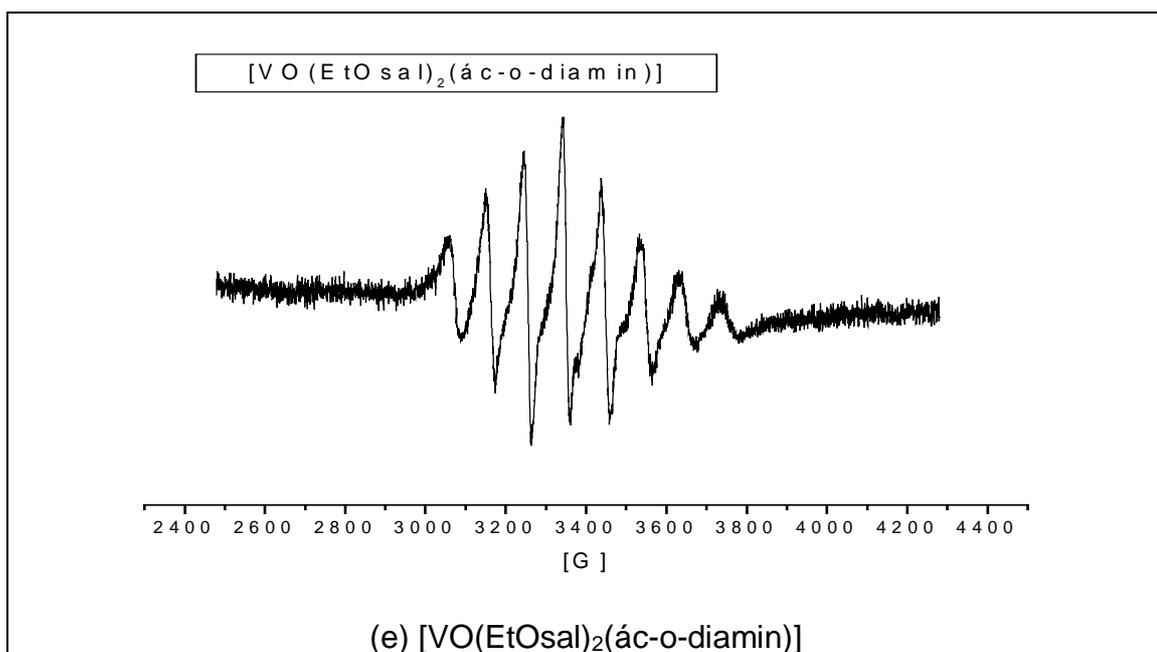
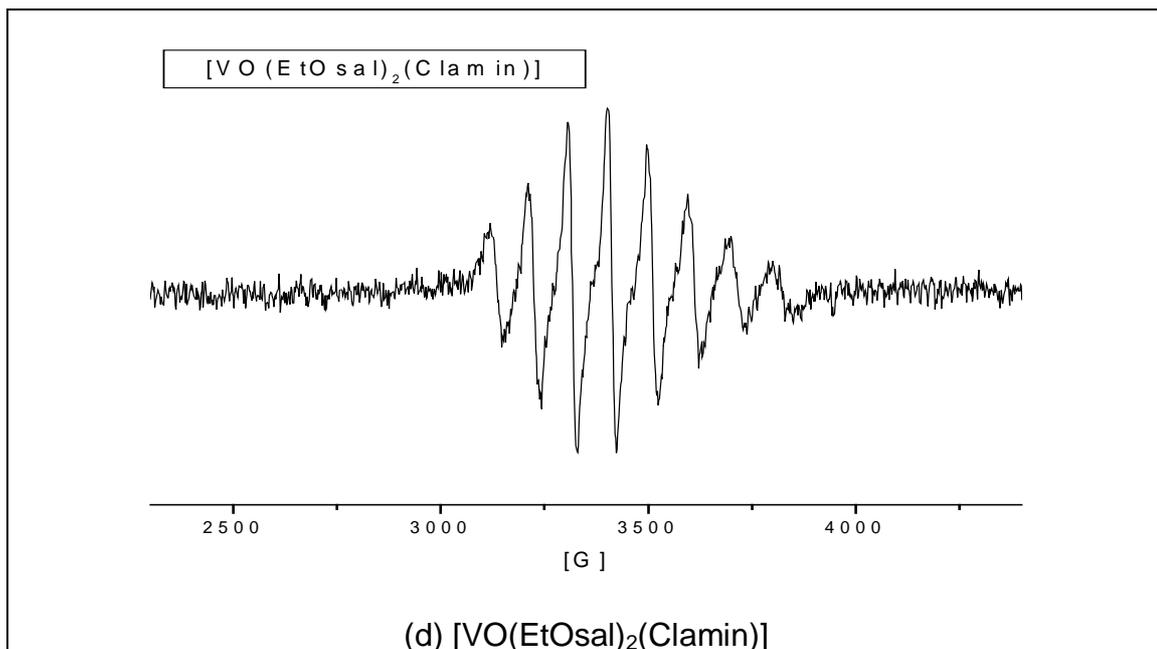
O íon vanadilo é um d^1 , ou seja, ele tem um elétron desemparelhado, sendo paramagnético. Assim, complexos de oxovanádio (IV) exibem um espectro de oito linhas largamente espaçadas devido ao acoplamento do elétron desemparelhado com momento nuclear do $^{51}\text{V}(I=7/2)$. Este acoplamento anisotrópico, que é sensível ao ambiente de coordenação do íon metálico, é maior quando o campo magnético aplicado está alinhado, ou quase alinhado, com o eixo da curta ligação $\text{O}=\text{V}$.²

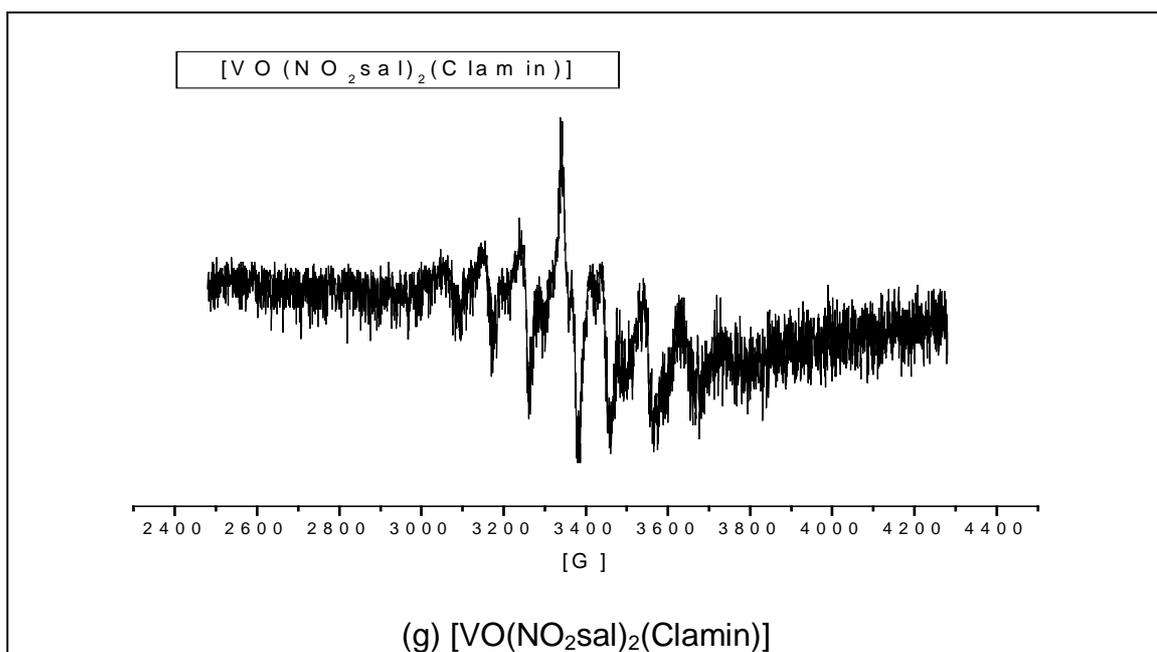
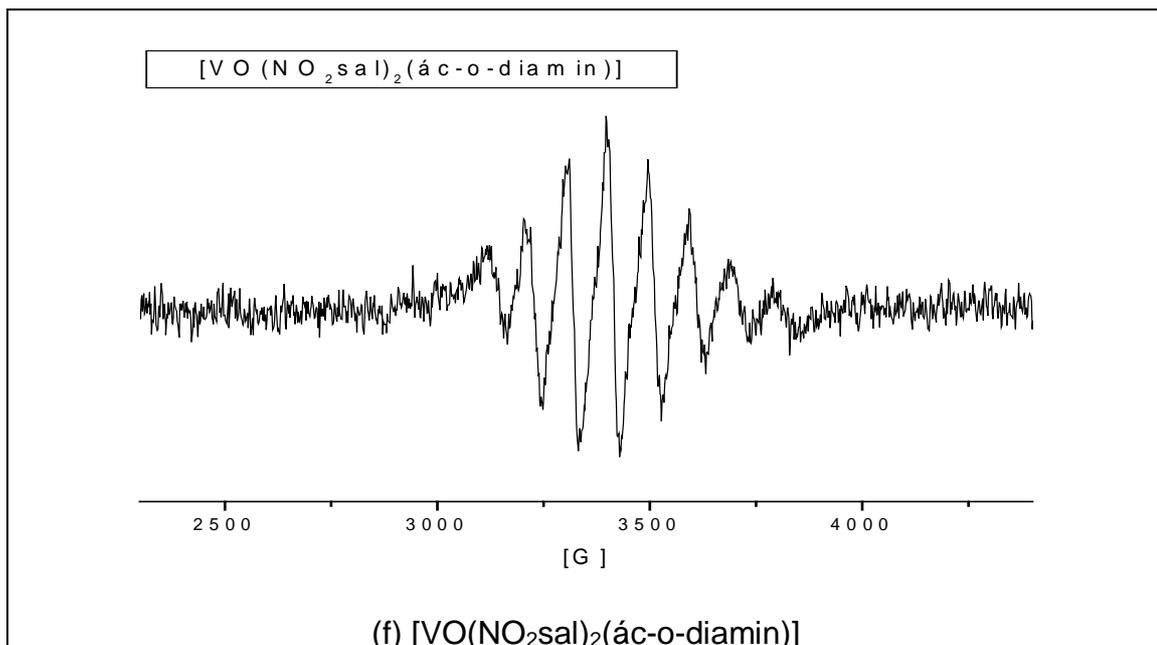
Para este trabalho queremos obter a informação do estado de oxidação +4 do vanádio nos compostos, confirmado pela presença de sinal no espectro de EPR e, verificar a influência dos substituintes periféricos nos complexos estudados.

Os espectros de EPR em banda X dos complexos das séries $[\text{VO}(\text{EtOsAl})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ foram obtidos em solução de DMF, alguns em temperatura ambiente (298K) e outros a baixa temperatura (77 K), e são apresentados na figura 31.

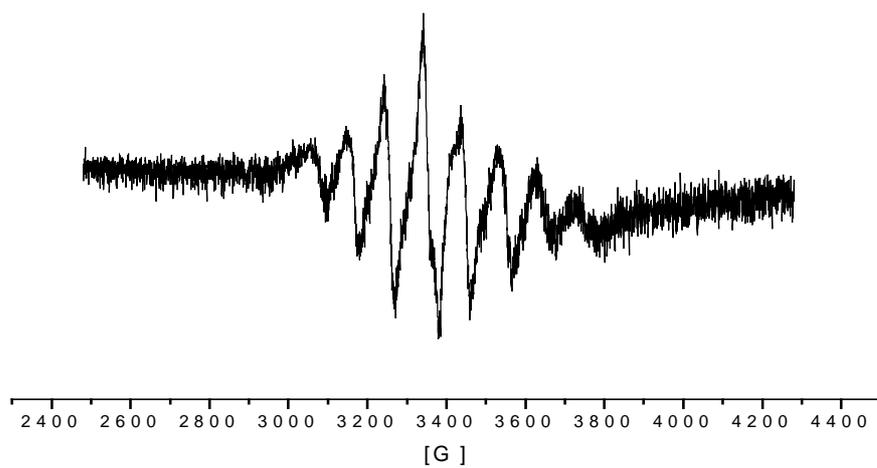






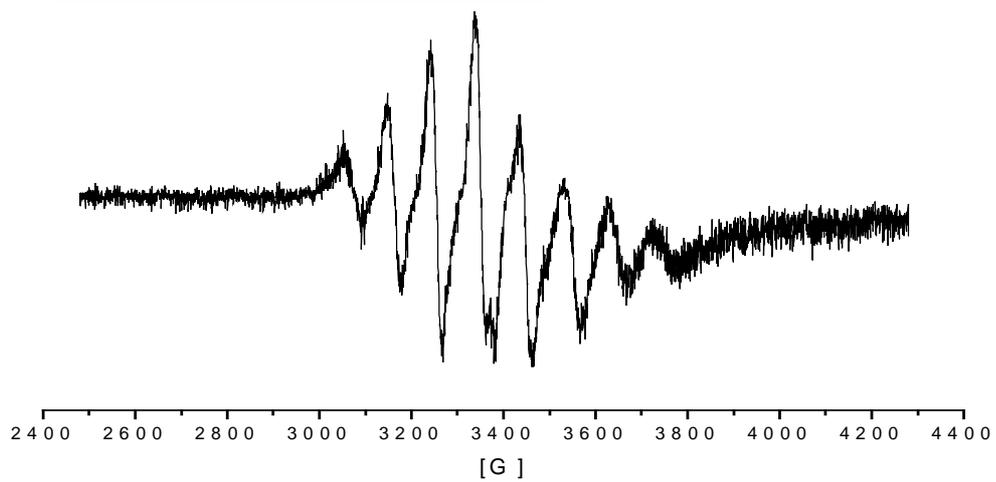


[VO(NO₂sal)₂(NO₂amin)]



(h) [VO(NO₂sal)₂(NO₂amin)]

[VO(NO₂sal)₂(CH₃amin)]



[VO(NO₂sal)₂(CH₃amin)]

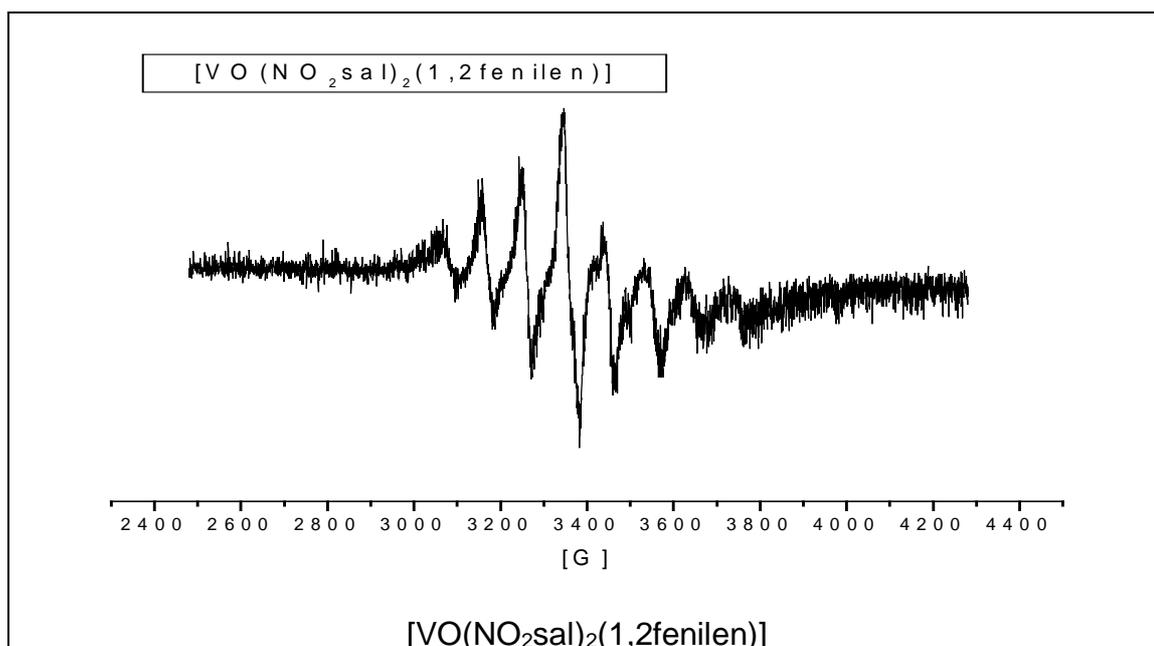


Figura 31: Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das séries $[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$ e $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$

Na figura 31, os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram realizados a temperatura ambiente (298K). Como dito antes, o íon vanadilo é um d^1 e possui um elétron desemparelhado, sendo portanto paramagnético. Assim, os espectros de EPR, apresentaram as oito linhas características do vanádio neste estado de oxidação, 4+.

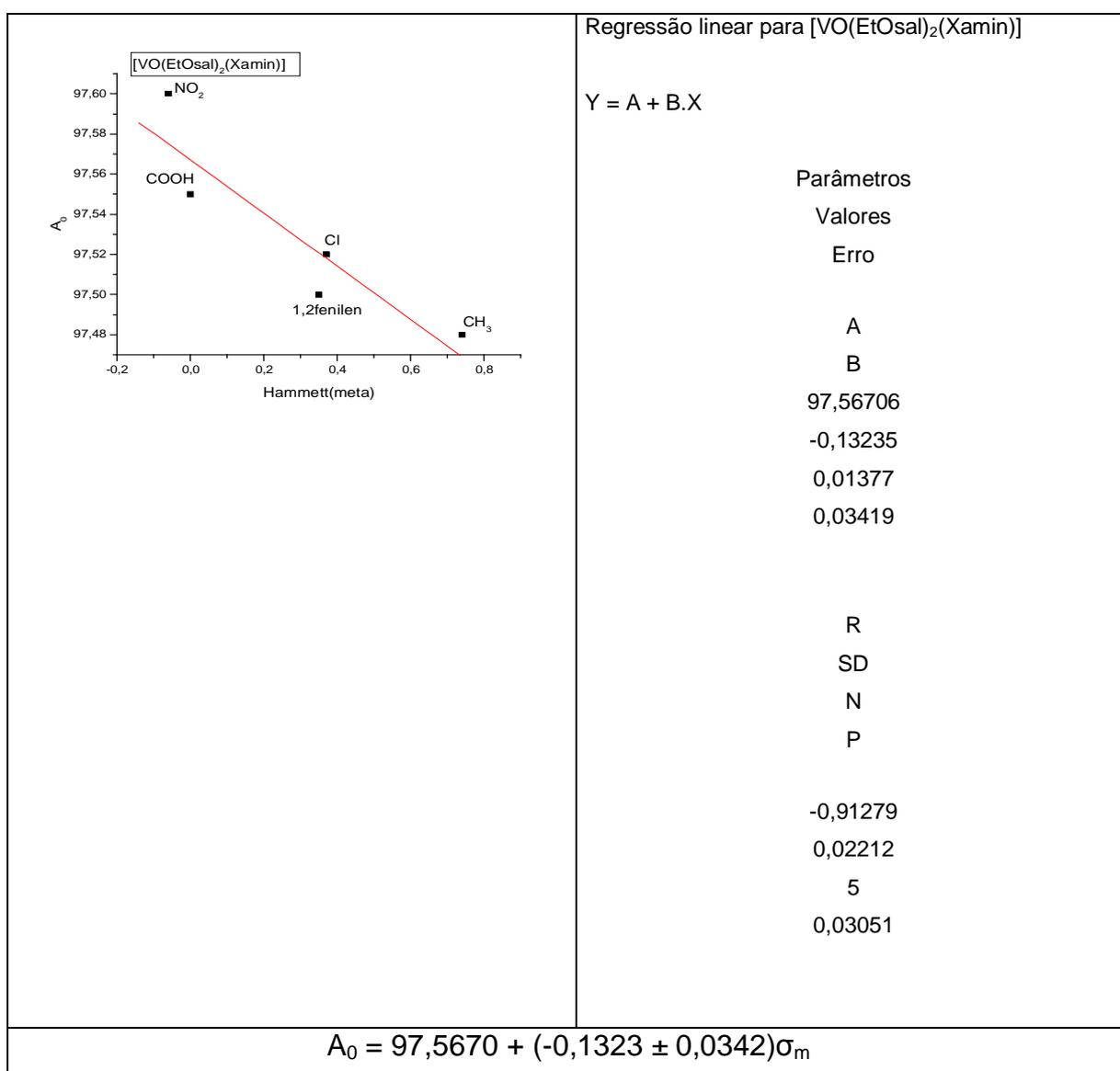
Os valores de A_0 e g_0 para a séries foram obtidos através do programa computacional WinEPR(Sinfonia) versão 1.25, produzido pela Bruker Analytische Messtechnik GmbH. São dados na tabela 5.

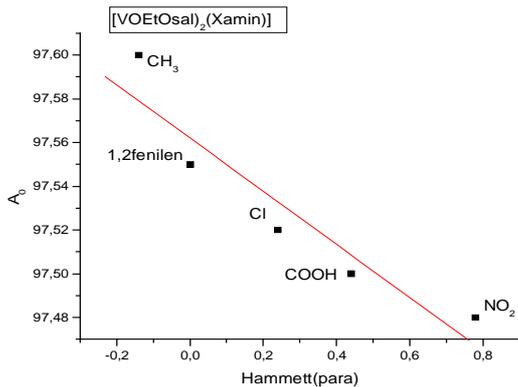
Tabela 5 : Valores de g_0 e A_0 , para as séries a temperatura ambiente

Substituinte (X)	$[VO(EtOsal)_2(Xamin)]$		$[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$	
	A_0	g_0	A_0	g_0
NO ₂	97,50	1,9790	96,45	1,9786
Cl	97,52	1,9786	96,50	1,9784
COOH	97,48	1,9785	96,52	1,9783
CH ₃	97,70	1,9781	96,60	1,9780
1,2fenilen	97,55	1,9782	96,57	1,9781

Comparando-se os valores dos parâmetros Hamiltonianos entre os complexos das séries mostrados na tabela 5 observa-se um aumento dos valores de A_0 e uma diminuição dos valores de g_0 , a medida que o efeito retirador de elétrons dos grupos substituintes diminui^{2,31}, apontando a influência dos efeitos eletrônicos desses grupos nas propriedades de EPR. A mesma comparação pode ser feita entre as séries, pois a série $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ que possui o grupo (EtOsal) em sua estrutura, apresentou valores de A_0 maiores e g_0 menores do que os apresentados pela série $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$ que possui o grupo (NO_2sal) em sua estrutura.

A figuras 32 e 33 apresentam as correlações com as constantes substituintes de Hammett e Taft e suas respectivas equações da reta.





Regressão linear para [VO(EtOsal)₂(Xamin)]

$$Y = A + B.X$$

Parâmetros

Valores

Erro

A

B

97,56203

-0,12134

0,01043

0,02488

R

SD

N

P

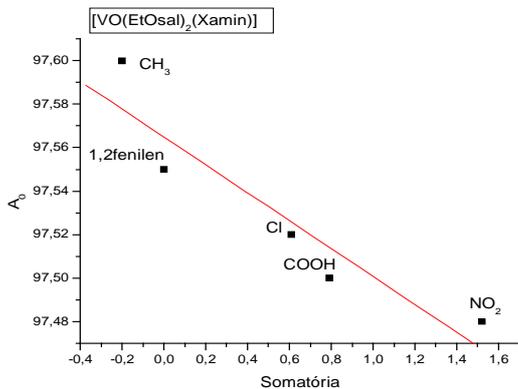
-0,94235

0,01812

5

0,01647

$$A_0 = 97,5620 + (-0,1213 \pm 0,0249)\sigma_p$$



Regressão linear para [VO(EtOsal)₂(Xamin)]

$$Y = A + B.X$$

Parâmetros

Valores

Erro

A

B

97,56491

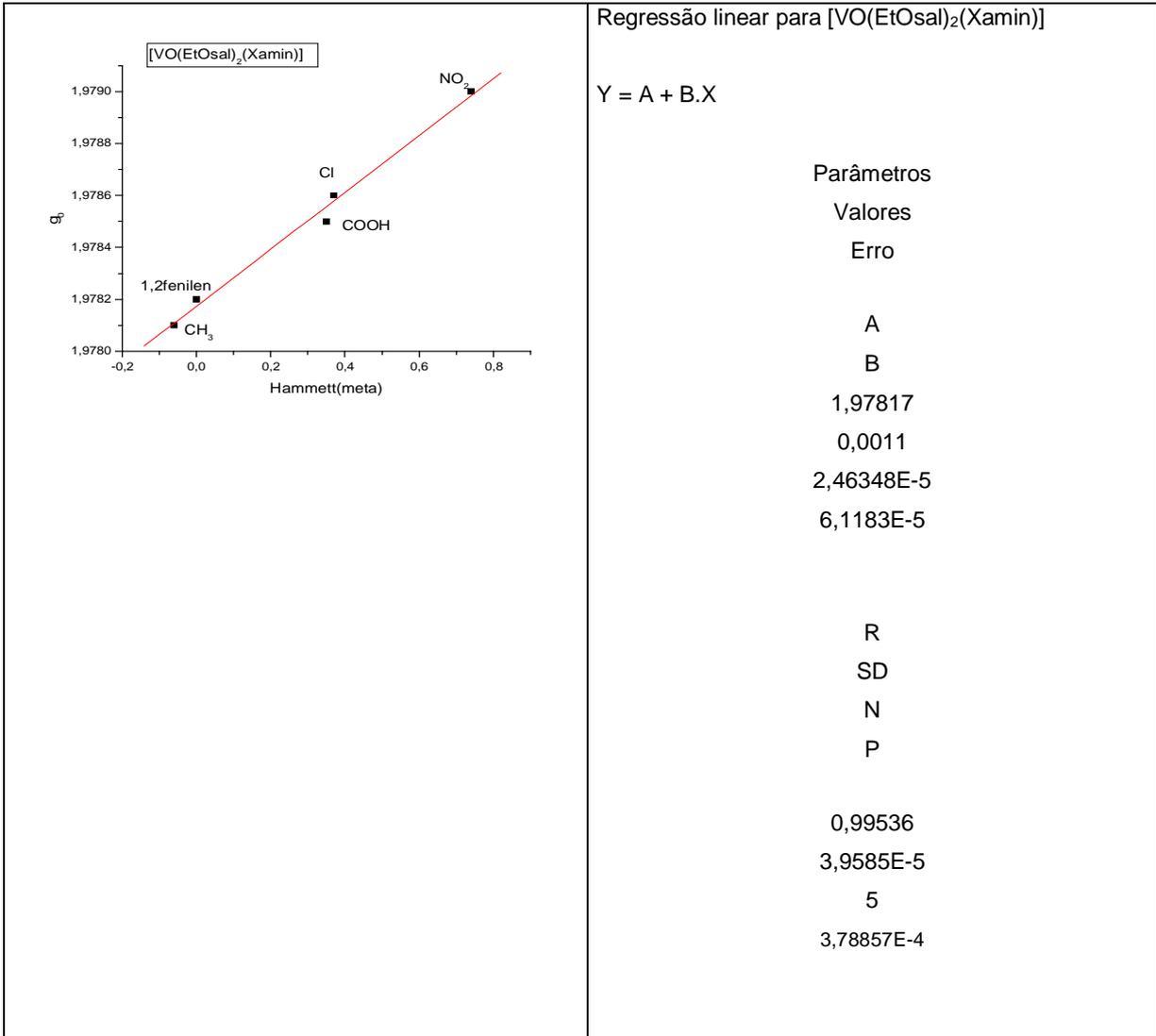
-0,06417

0,01153

0,01409

	R SD N P -0,93466 0,01926 5 0,01985
$A_0 = 97,5649 + (-0,0642 \pm 0,0141)\Sigma\sigma$	

	<p>Regressão linear para [VO(EtOsal)₂(Xamin)]</p> <p>Y = A + B.X</p> <table> <thead> <tr> <th>Parâmetros</th> <th>Valores</th> <th>Erro</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>97,57701</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>-0,02404</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,01712</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,00683</td> <td></td> </tr> <tr> <td>R</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>SD</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>N</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>-0,89718</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,02392</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>5</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,03896</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Parâmetros	Valores	Erro	A	97,57701		B	-0,02404			0,01712			0,00683		R			SD			N			P				-0,89718			0,02392			5			0,03896	
Parâmetros	Valores	Erro																																						
A	97,57701																																							
B	-0,02404																																							
	0,01712																																							
	0,00683																																							
R																																								
SD																																								
N																																								
P																																								
	-0,89718																																							
	0,02392																																							
	5																																							
	0,03896																																							
$A_0 = 97,5770 + (-0,0240 \pm 0,0068)\sigma^*$																																								

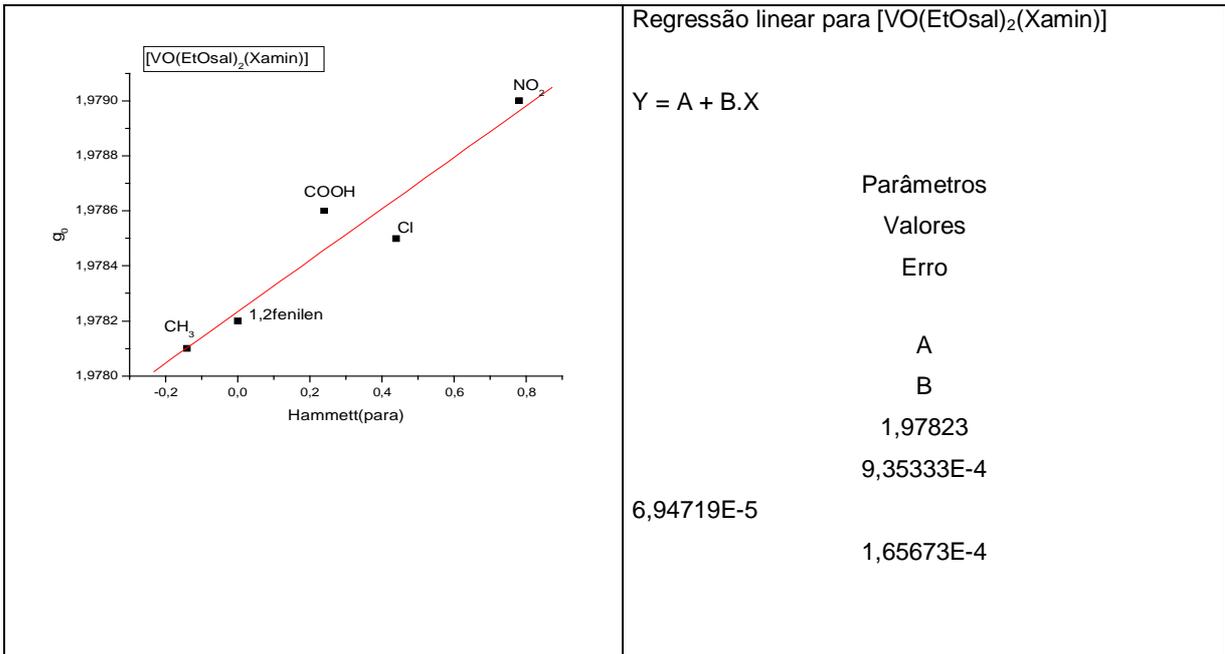


Regressão linear para $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$

$Y = A + B.X$

Parâmetros	Valores	Erro
A	1,97817	0,0011
B	2,46348E-5	6,1183E-5
R	0,99536	
SD	3,9585E-5	
N	5	
P	3,78857E-4	

$g_0 = 1,9782 + (0,0011 \pm 6,1183E-5)\sigma_m$



Regressão linear para $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$

$Y = A + B.X$

Parâmetros	Valores	Erro
A	1,97823	9,35333E-4
B	6,94719E-5	1,65673E-4

	R SD N P 0,95602 1,20693E-4 5 0,011
$g_0 = 1,9782 + (9,35333E-4 \pm 1,65673E-4)\sigma_p$	

	<p>Regressão linear para [VO(EtOsal)₂(Xamin)]</p> <p>$Y = A + B.X$</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parâmetros</th> <th>Valores</th> <th>Erro</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>1,9782</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>5,11752E-4</td> <td>4,77412E-5</td> </tr> <tr> <td></td> <td>5,83548E-5</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td>R</td> <td>0,98105</td> </tr> <tr> <td>SD</td> <td>7,97332E-5</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>0,00312</td> </tr> </table>	Parâmetros	Valores	Erro	A	1,9782		B	5,11752E-4	4,77412E-5		5,83548E-5		R	0,98105	SD	7,97332E-5	N	5	P	0,00312
Parâmetros	Valores	Erro																			
A	1,9782																				
B	5,11752E-4	4,77412E-5																			
	5,83548E-5																				
R	0,98105																				
SD	7,97332E-5																				
N	5																				
P	0,00312																				
$g_0 = 1,9782 + (5,11752E-4 \pm 5,83548E-5)\sum\sigma$																					

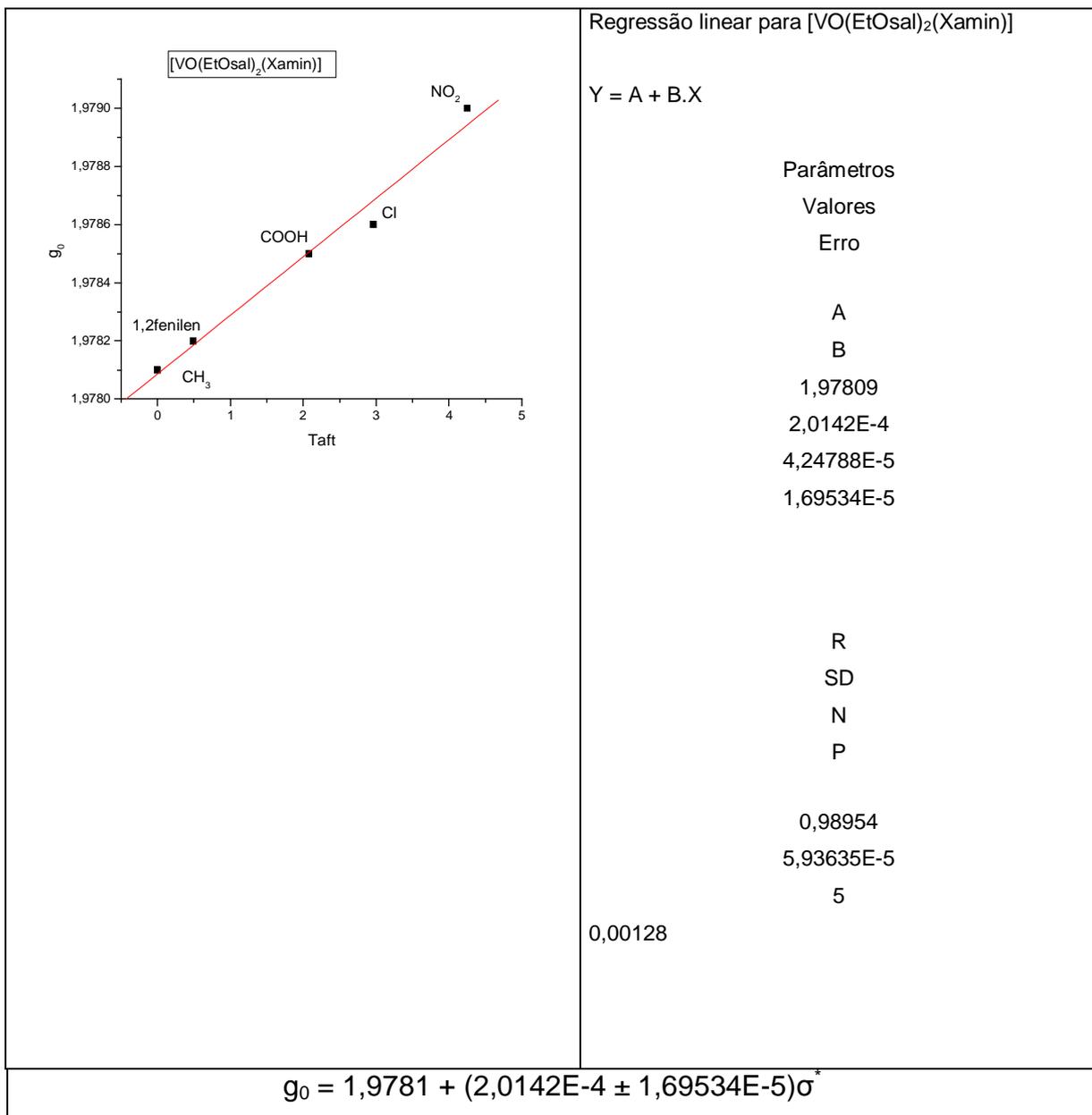
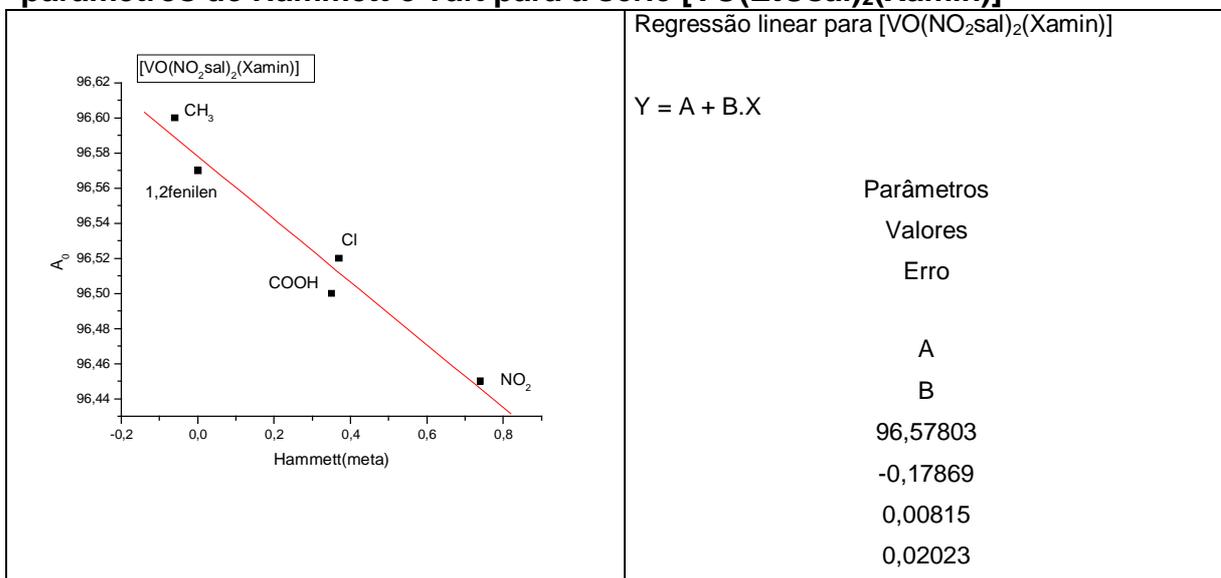
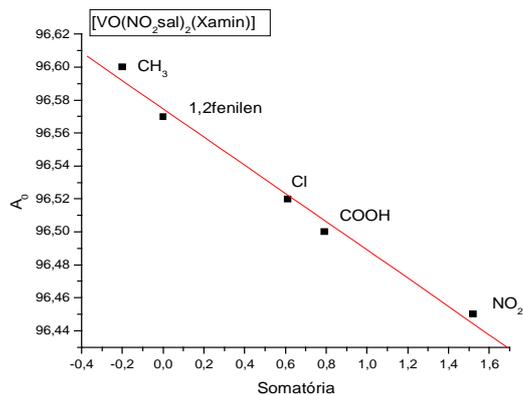


Figura 32 : Correlações lineares entre os parâmetros Hamiltonianos (A₀ e g₀) e parâmetros de Hammett e Taft para a série [VO(EtOsal)₂(Xamin)]



	R SD N P -0,98131 0,01309 5 0,00306
$A_0 = 96,5780 + (-0,1786 \pm 0,0202)\sigma_m$	

<p> [VO(NO₂(Xamin))] A₀ Hammett(para) </p>	<p> Regressão linear para [VO(NO₂sall)₂(Xamin)] Y = A + B.X </p> <table> <thead> <tr> <th>Parâmetros</th> <th>Valores</th> <th>Erro</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>96,57036</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>-0,16046</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,00487</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,01162</td> <td></td> </tr> <tr> <td>R</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>SD</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>N</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>-0,99222</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,00847</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>5</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>8,22725E-4</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Parâmetros	Valores	Erro	A	96,57036		B	-0,16046			0,00487			0,01162		R			SD			N			P				-0,99222			0,00847			5			8,22725E-4	
Parâmetros	Valores	Erro																																						
A	96,57036																																							
B	-0,16046																																							
	0,00487																																							
	0,01162																																							
R																																								
SD																																								
N																																								
P																																								
	-0,99222																																							
	0,00847																																							
	5																																							
	8,22725E-4																																							
$A_0 = 96,5704 + (-0,604 \pm 0,0116)\sigma_p$																																								



Regressão linear para $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$

$$Y = A + B.X$$

Parâmetros

Valores

Erro

A

B

96,57461

-0,08568

0,00457

0,00558

R

SD

N

P

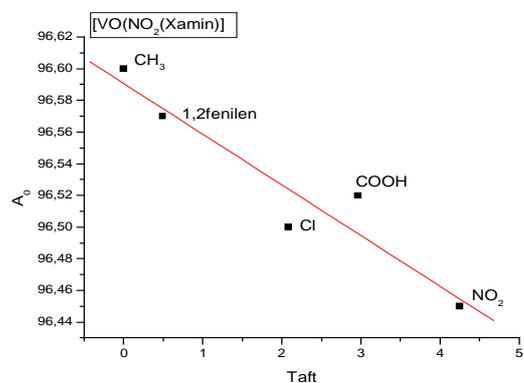
-0,99370

0,00763

5

6,00184E-4

$$A_0 = 96,5746 + (-0,0857 \pm 0,0056) \sum \sigma$$



Regressão linear para $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$

$$Y = A + B.X$$

Parâmetros

Valores

Erro

A

B

96,59067

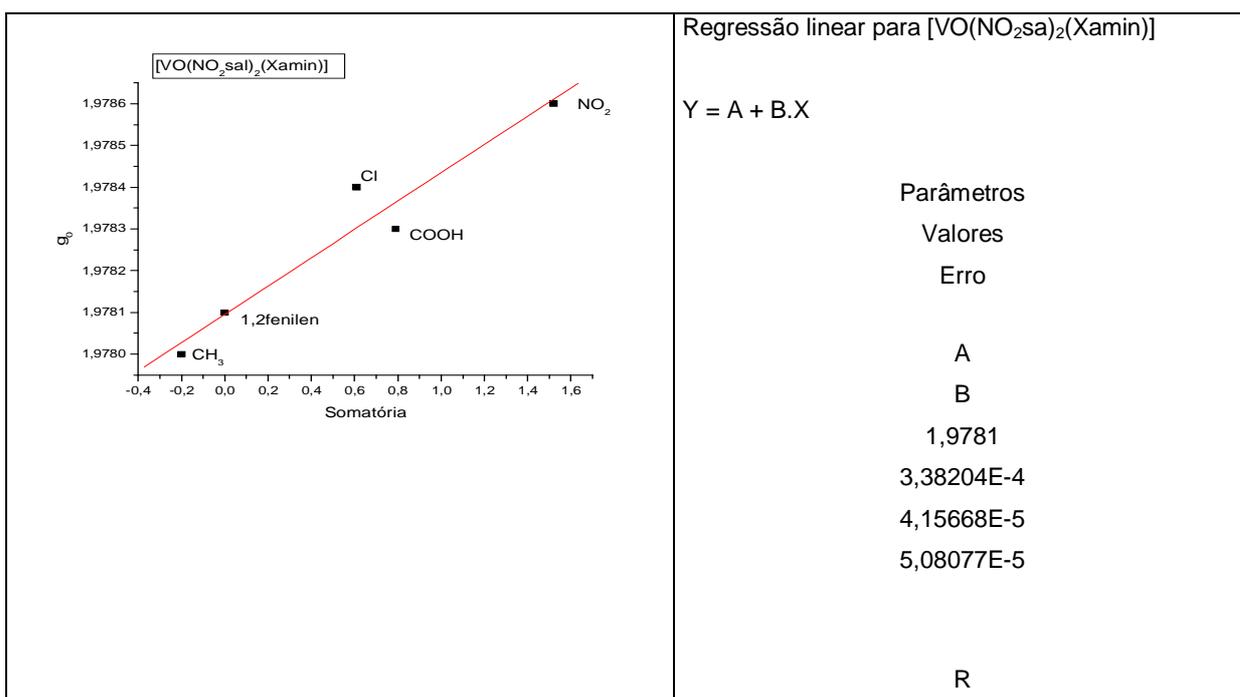
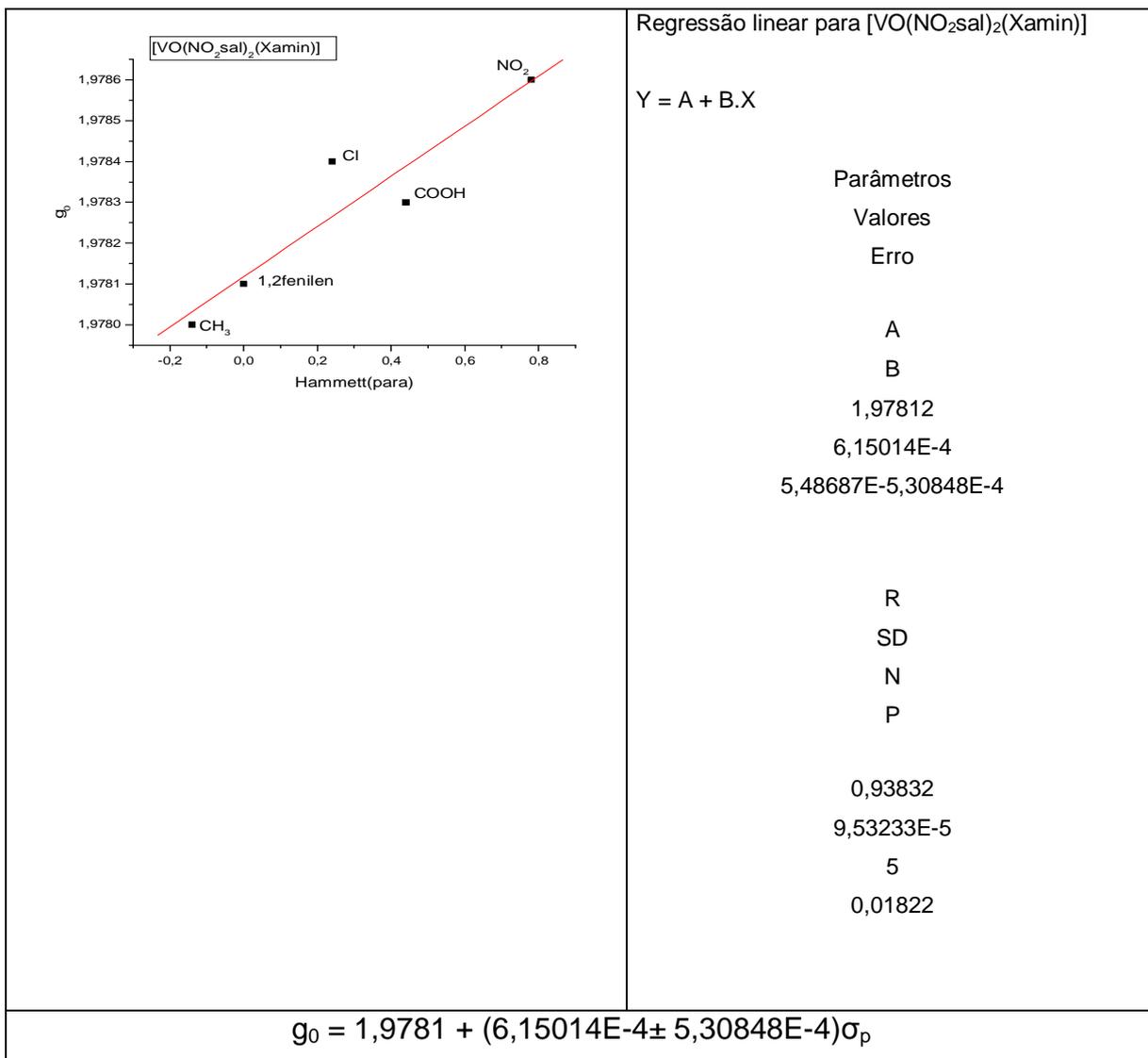
-0,03204

0,01486

0,00593

	R SD N P -0,95227 0,02076 5 0,01243
$A_0 = 96,5907 + (-0,0320 \pm 0,0059)\sigma^*$	

	<p>Regressão linear para $[VO(NO_2sal)_2(Xamin)]$</p> $Y = A + B.X$
	Parâmetros Valores Erro A B 1,97808 7,28619E-4 2,72954E-5 6,77908E-5 R SD N P 0,98726 4,38602E-5 5 0,00172
$g_0 = 1,9781 + (7,28619E-4 \pm 6,77908E-5)\sigma_m$	



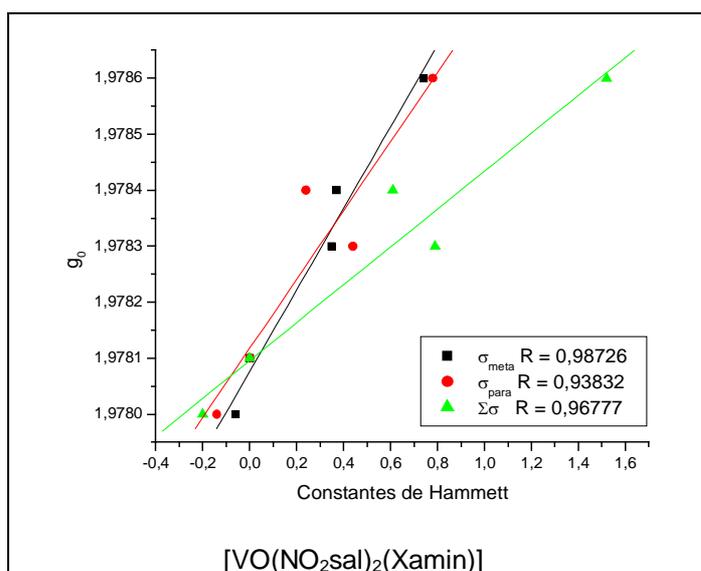
	SD N P 0,96777 6,94213E-5 5 0,00691
$g_0 = 1,9781 + (3,38204E-4 \pm 5,08077E-5) \sum \sigma$	

	<p>Regressão linear para $[VO(NO_2sa)_2(Xamin)]$</p> <p>$Y = A + B.X$</p> <table border="0"> <tr><td>Parâmetros</td></tr> <tr><td>Valores</td></tr> <tr><td>Erro</td></tr> <tr><td>A</td></tr> <tr><td>B</td></tr> <tr><td>1,97801</td></tr> <tr><td>1,36091E-4</td></tr> <tr><td>1,2522E-5</td></tr> <tr><td>4,99757E-6</td></tr> <tr><td>R</td></tr> <tr><td>SD</td></tr> <tr><td>N</td></tr> <tr><td>P</td></tr> <tr><td>0,99798</td></tr> <tr><td>1,74993E-5</td></tr> <tr><td>5</td></tr> <tr><td>1,08681E-4</td></tr> </table>	Parâmetros	Valores	Erro	A	B	1,97801	1,36091E-4	1,2522E-5	4,99757E-6	R	SD	N	P	0,99798	1,74993E-5	5	1,08681E-4
Parâmetros																		
Valores																		
Erro																		
A																		
B																		
1,97801																		
1,36091E-4																		
1,2522E-5																		
4,99757E-6																		
R																		
SD																		
N																		
P																		
0,99798																		
1,74993E-5																		
5																		
1,08681E-4																		
$g_0 = 1,9780 + (1,36091E-4 \pm 4,99757E-6) \sigma^*$																		

Figura 33 : Correlações lineares entre os parâmetros Hamiltonianos (A_0 e g_0) e os parâmetros de Hammett e Taft para a série $[VO(NO_2sa)_2(Xamin)]$

A figura 33 mostra as correlações lineares R efetivas entre σ_m e A_0 , σ_p e A_0 , $\Sigma\sigma$ e A_0 , σ^* e A_0 cujas inclinações das retas demonstram que os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes exercem uma influência direta e quantitativa sobre o centro metálico.

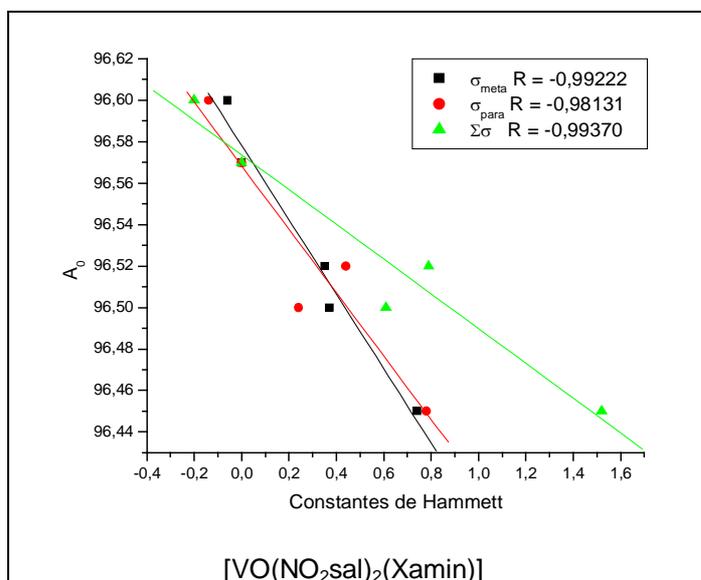
A figura 34 mostra comparativamente as correlações lineares e suas respectivas equações da reta.



$$g_0 = 1,9781 + (7,28619\text{E-}4 \pm 6,77908\text{E-}5)\sigma_m$$

$$g_0 = 1,9781 + (6,15014\text{E-}4 \pm 5,30848\text{E-}4)\sigma_p$$

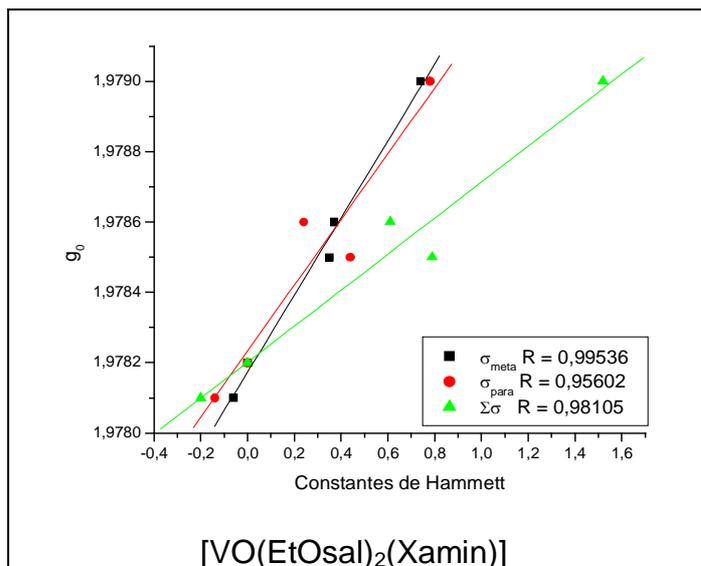
$$g_0 = 1,9781 + (3,38204\text{E-}4 \pm 5,08077\text{E-}5)\Sigma\sigma$$



$$A_0 = 96,5780 + (-0,1786 \pm 0,0202)\sigma_m$$

$$A_0 = 96,5704 + (-0,604 \pm 0,0116)\sigma_p$$

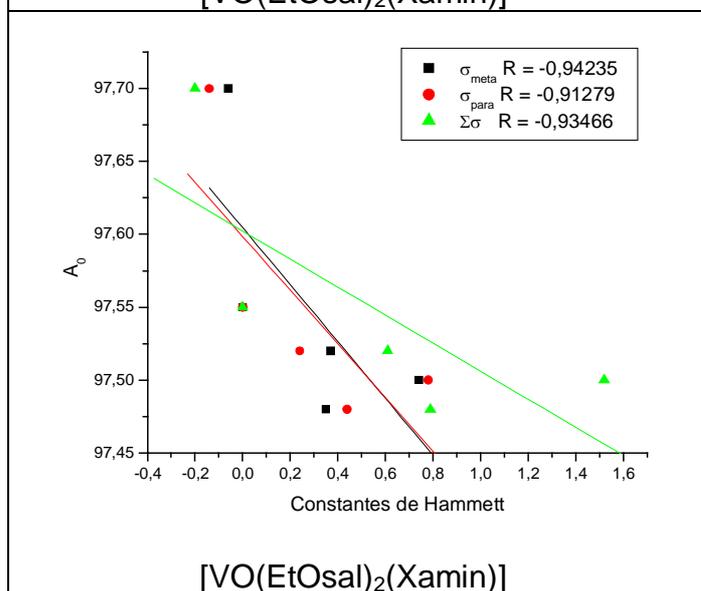
$$A_0 = 96,5746 + (-0,0857 \pm 0,0056)\Sigma\sigma$$



$$g_0 = 1,9782 + (0,0011 \pm 6,1183E-5)\sigma_m$$

$$g_0 = 1,9782 + (9,35333E-4 \pm 1,65673E-4)\sigma_p$$

$$g_0 = 1,9782 + (5,11752E-4 \pm 5,83548E-5)\Sigma\sigma$$



$$A_0 = 97,5670 + (-0,1323 \pm 0,0342)\sigma_m$$

$$A_0 = 97,5620 + (-0,1213 \pm 0,0249)\sigma_p$$

$$A_0 = 97,5649 + (-0,0642 \pm 0,0141)\Sigma\sigma$$

Figura 34: Comparações entre as correlações: constantes de Hammett vs parâmetros Hamiltonianos.

Como pode ser observado, os parâmetros Hamiltonianos se correlaciona linearmente com as constantes de Hammett.

Capítulo 4:

CONCLUSÕES

IV – CONCLUSÕES

A voltametria cíclica das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] possibilitou o estudo do efeito dos ligantes nos compostos de coordenação, permitindo obter a variação do potencial de oxidação/redução do íon-metálico, estudando a estabilidade das espécies e a reversibilidade destes processos. Para as séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], segundo os critérios de reversibilidade, observou-se processos reversíveis e quase reversíveis de um elétron. Constatando-se que os grupos substituintes periféricos X (NO₂, Cl, HOOC, CH₃ e 1,2-fenilen), interferiram nos processos eletroquímicos.

Comparando-se as duas séries, observou-se que ligantes fortemente básicos enriquecem o metal em elétrons, tornando-os mais facilmente oxidáveis e, por outro lado, ligantes com pouca tendência doadora não enriquecem grandemente o metal em elétrons acarretando uma maior dificuldade em elevar seu estado de oxidação.

Os efeitos dos grupos substituintes puderam ser quantificados através dos parâmetros substituintes de Hammett e Taft, possibilitando uma correlação quantitativa entre os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes e dos potenciais redox dos compostos. A correlação entre os potenciais anódicos (E_{pa}) dos compostos e os valores das constantes substituintes de Hammett (σ_m e σ_p) e Taft (σ^*), possibilitou a obtenção de informações a respeito da relativa magnitude da densidade eletrônica em torno do centro metálico. A dependência dos potenciais redox dos compostos com os valores das constantes substituintes de Hammett e Taft, refletiu as afinidades relativas dos íons oxidados e reduzidos pelos ligantes coordenados.

No estudo eletroquímico comparativo entre os complexos [VO(salen)] e [VO(sal)₂(1,2 fenilen)], verificou-se similar comportamento eletroquímico entre os complexos na ausência de ácido. Ambos apresentaram processos eletroquímicos

reversíveis de um elétron. Na comparação do comportamento entre esses dois complexos em meio fortemente ácido, verificou-se uma divergência entre eles. Para o complexo [VO(salen)], observou-se a formação de um segundo processo redox a potenciais mais positivos, caracterizando a formação de uma nova espécie, como descrito na literatura. A qual foi atribuída ao desproporcionamento ácido-induzido. Já para o complexo [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], o segundo processo redox a potenciais mais positivos só apresentou um pico catódico, caracterizando uma irreversibilidade desse processo. Poderíamos atribuir essa diferença de comportamento dos dois complexos frente ao meio ácido às suas estruturas, pois o que os diferencia é que em um há um grupo benzeno ligado aos nitrogênios e no outro há um grupo CH₂-CH₂. Talvez, a estrutura mais rígida do anel benzênico esteja dificultando essa protonação pelo ácido, dificultando a formação da segunda espécie. Em contrapartida, o grupo CH₂-CH₂ por ser mais flexível admitiria mais facilmente essa protonação pelo ácido.

O íon vanadilo é um d¹ e possui um elétron desemparelhado, sendo portanto paramagnético. Assim, os espectros de EPR para as séries . [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)], apresentaram as oito linhas características do vanádio neste estado de oxidação, 4+. Os valores de A₀ e g₀, obtidos e suas correlações com os parâmetro de Hammett e Taft, refletiram a influência dos grupos periféricos nestes complexos.

Os estudos eletroquímicos na presença de ácido trifluormetanossulfônico para os complexos das séries [VO(EtOsal)₂(Xamin)] e [VO(NO₂sal)₂(Xamin)] , tanto quanto para o complexo [VO(sal)₂(1,2-fenilen)], não apresentaram similaridades com os já existentes na literatura em relação ao [VO(salen)].

Capítulo 5:
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, J.D., Química Inorgânica não tão concisa, tradução 4^a ed. Inglesa, 1996.
2. Lanznaster, M., “*Estudo da Influência de Grupos Retiradores de Elétrons em Novos Complexos de Vanádio(III) e (IV) como Modelos para as Vanádio-Transferrinas*”, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, SC.
3. Thompsom, K.H.; McNeill, J.H.; Orvig, C., *Chem. Rev.* 99 (1999) 2561.
4. Rehder, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 148.
5. Sakurai, H.; Fujii, K.; Watanabe, H.; Tamura, H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 214 (1995) 1095.
6. Kakkar, A.K.; Khan, M.S., *Coord. Chem. Rev.* 146 (1995) 203.
7. Selbin, J., *Chem. Rev.* 65 (1965) 153.
8. Tasiopoulos, A.J.; Troganis, A.N.; Deligiannakis, Y.; Evangelou, A.; Kabanos, T.A.; Woolins, J.D.; Slawin, A., *J. Inorg. Biochem.* 79 (2000) 159.
9. Caravan, P.; Gelmini, L.; Glover, N.; Herring, F.G.; Li, H.; McNeill, J.H.; Rettig, S.J.; Setyawati, I.A.; Shuter, E.; Sun, Y.; Tracey, A.S.; Yuen, V.G.; Orvig, C., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12759.
10. Sakurai, H.; Watanabe, H.; Tamura, H.; Yasui, H.; Matsushita, R.; Takada, J., *Inorg. Chim. Acta.* 283 (1998) 175.

11. Guo, Z.P.; Sadler, J., *Adv. Inorg. Chem.* 49 (2000) 183.
12. Sun, Y.; James, B.R.; Retting, S.J.; Orvig, C., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1667.
13. Hanson, G.R.; Sun, Y.; Orvig, C., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6507.
14. Liu, Z. ; Anson, F.C., *Inorg. Chem.* 39 (2000) 274.
15. (a) Bonadies, J.A.; Pecoraro, V.L.; Carrano, C.J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1218. (b) Bonadies, J.A.; Butler, W.M.; Pecoraro, V.L.; Carrano, C.J., *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1218.
16. Bonadies, J.P., Carrano C.J., *J. Chem. Soc.* 108 (1986) 4088.
17. Marques, A.P.A., “*Estudo do Íon Vanadilo com Ligantes Polidentados*”, Universidade Federal de São Carlos, 1998, Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP.
18. Oyaizu, K.; Tsuchida, E., *Inorg. Chim. Acta.* 353 (2003) 332.
19. Perrin, D.D.; Dempsey, B.; Serjeant, E.P., *pK_a Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall Ltd., 1981.
20. Hansch, C.; Leo, A., *Substituent Constants for Anayisis in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, Inc., 1979.
21. Wohnrath, K. “*Correlações de alguns parâmetros Físico-Químicos na Série de Complexos [RuCl₂(CO)(L)(PPH₃)₂] (L = N-Heterocíclicos)*”, Universidade Federal de São Carlos, 1995, Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP.
22. Batista, A.A., “*A Química Bioinorgânica dos Cianoferratos*”, Universidade de São Paulo, 1982, Tese de Doutorado, São Paulo-SP.
23. Schwenz, R.W.; Moore, R.J., *Am.Chem.Soc.* (1993) 395.
24. Bard, A.J.; Fallkener, L.R., *Eletrochemical Methods*. 1^a ed., New lork, Jogon Wiley & Sons, 1990.
25. Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.M; Robinson, J. *Instrumental Methods in Eletrochemistry*. 1^a ed., New lork, Jogon Wiley & Sons, 1985.

26. Evans, D.H.; O'Connell, K.M.; Petersen, R.A.; Kelly, M.J., *J. Chem. Edu.* 60(4) (1983) 290.
27. Kissinger, P.T.; Heineman, W.R., *J. Chem. Edu.* 60(9) (1983) 702.
28. Paula, Q.A., "*Estudos Sobre a Reatividade de Complexos de Ru(III) Contendo Dimetilsulfeto e Dimetilsulfóxido*", Universidade Federal de São Carlos, 2004, Tese de Doutorado, São Carlos, SP.
29. McMillan, J.A., *Paramagnetismo Eletrônico*, 1ª ed, Ed. Willey-VCH, Washington – USA, 1975.
30. Bersohn, M., *Na Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin Inc., 1996.
31. Weil, A.; Bolton, J.R.; Wertz, J.E., *Electron Paramagnetic Resonance: elementary theory and practical applications*. New York, John Wiley, c1994.
32. Callahan, R.W.; Mayer, T.J., *J. Inorg. Chem.* 16 (1977) 574.
33. Manual do Potenciostato, modelo BAS 100B/W MF-9063.
34. Tsuchida, E.; Yamamoto, K.; Oyaizu, K.; Iwasaki, N.; Anson, F.C., *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1056.

APÊNDICE A

APÊNDICE A

SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DA SÉRIE $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ EM SOLUÇÃO DE DMF:

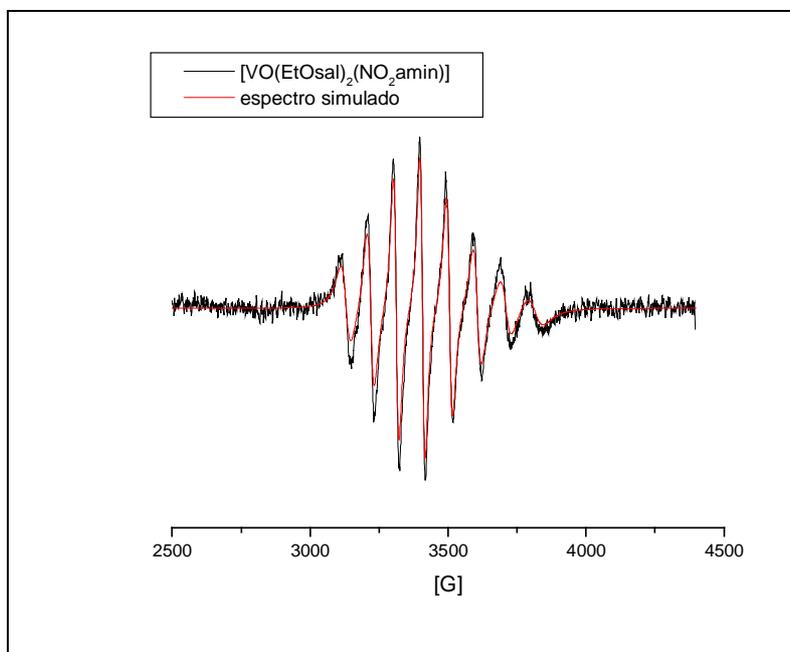


Figura 35: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

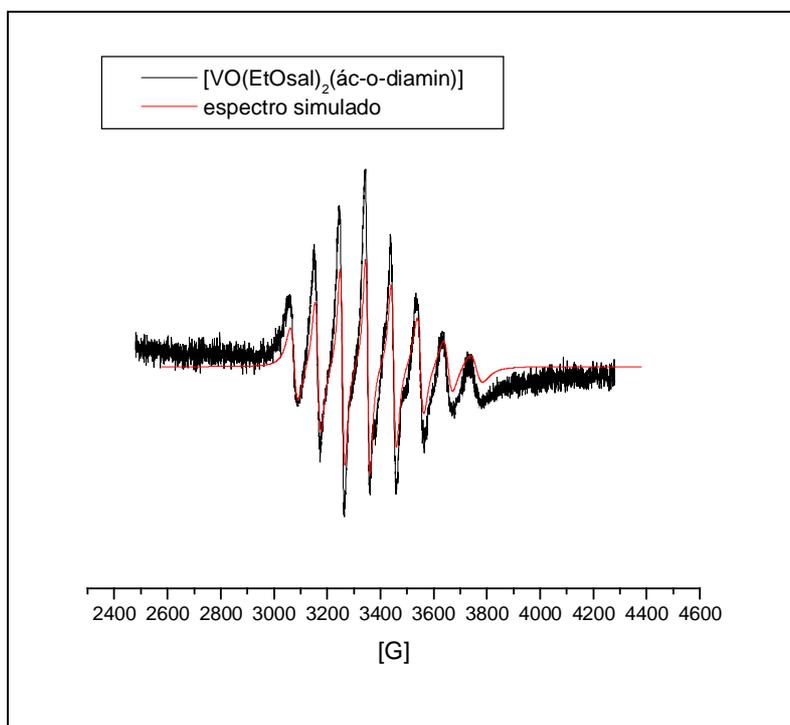


Figura 36: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

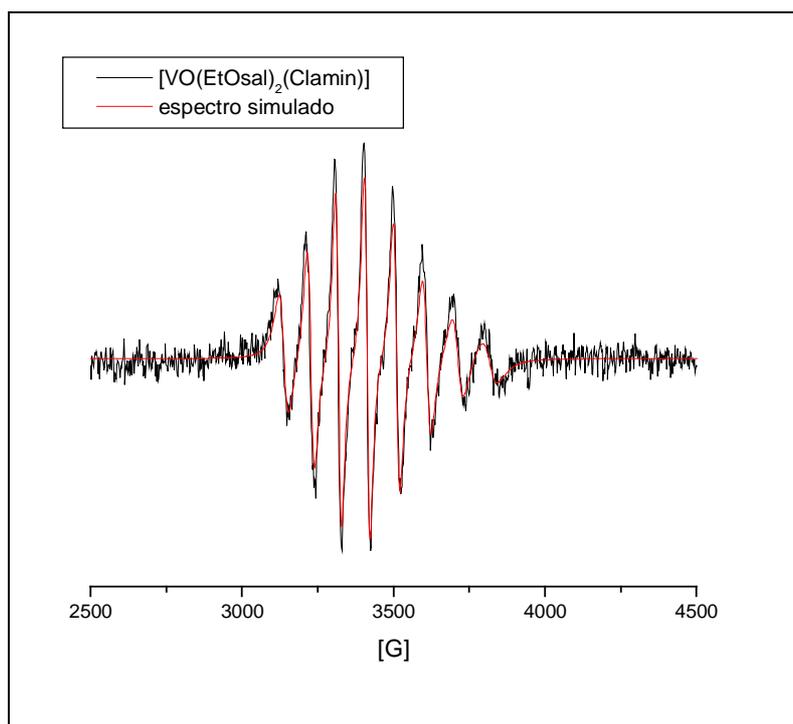


Figura 37: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Clamin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

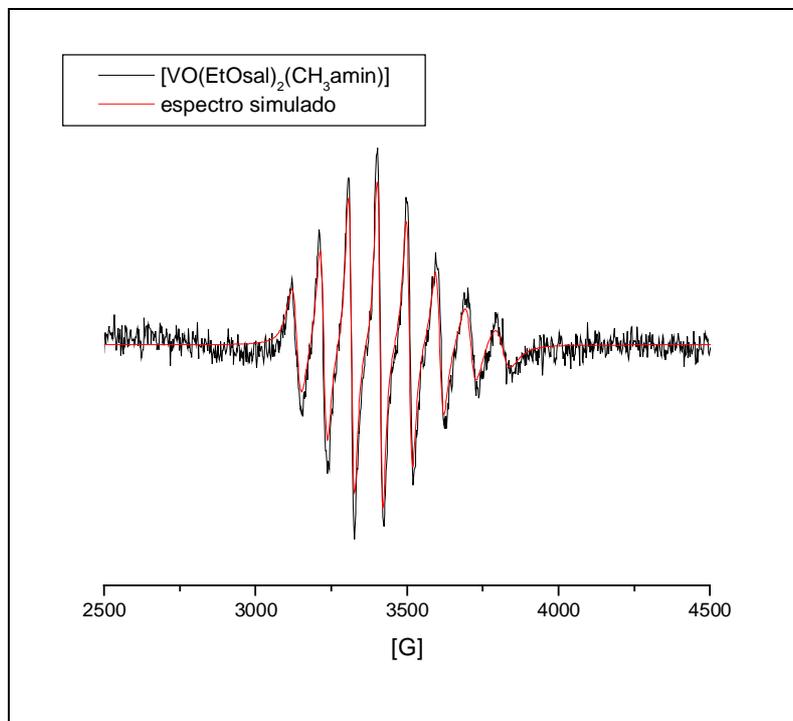


Figura 38: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

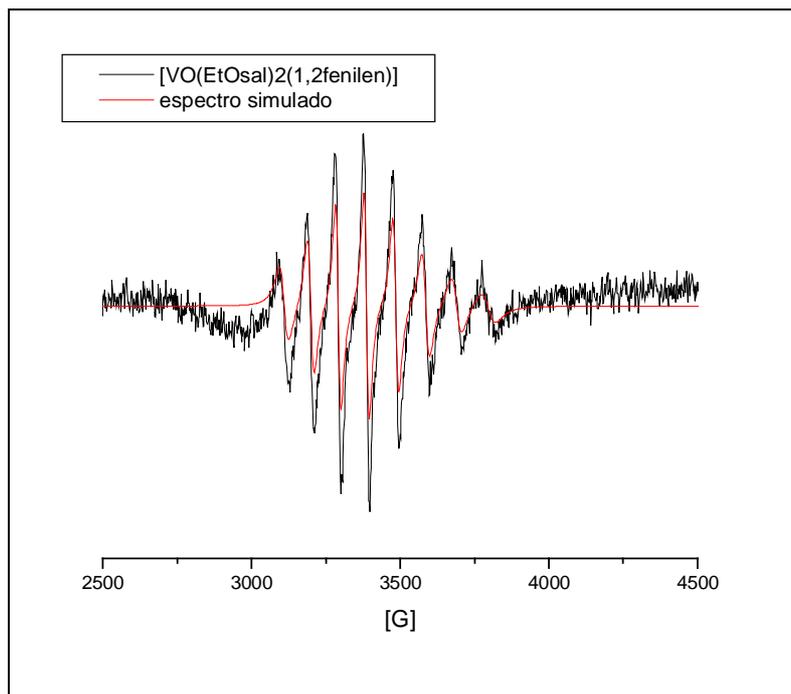


Figura 39: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(1,2\text{ fenilen})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

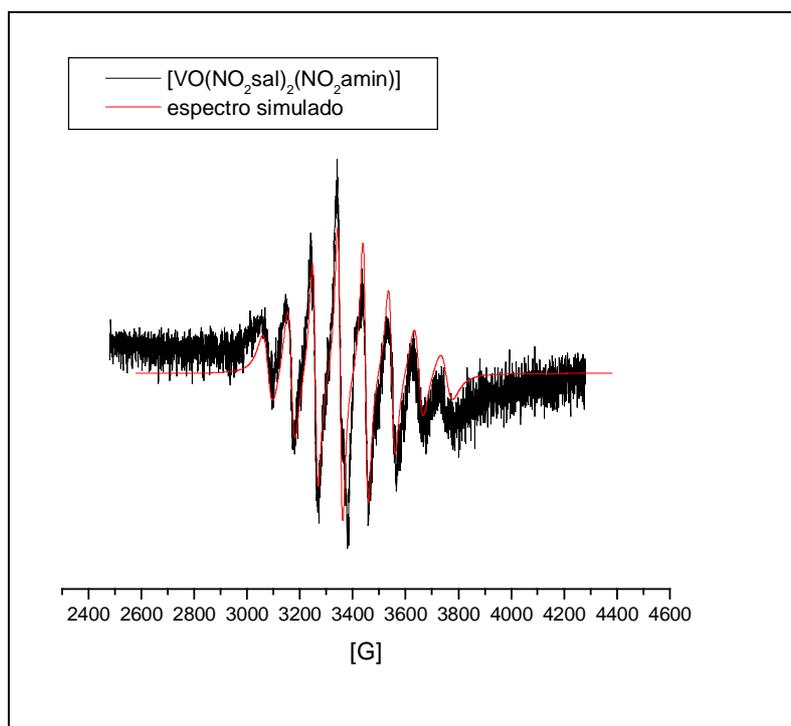


Figura 40: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

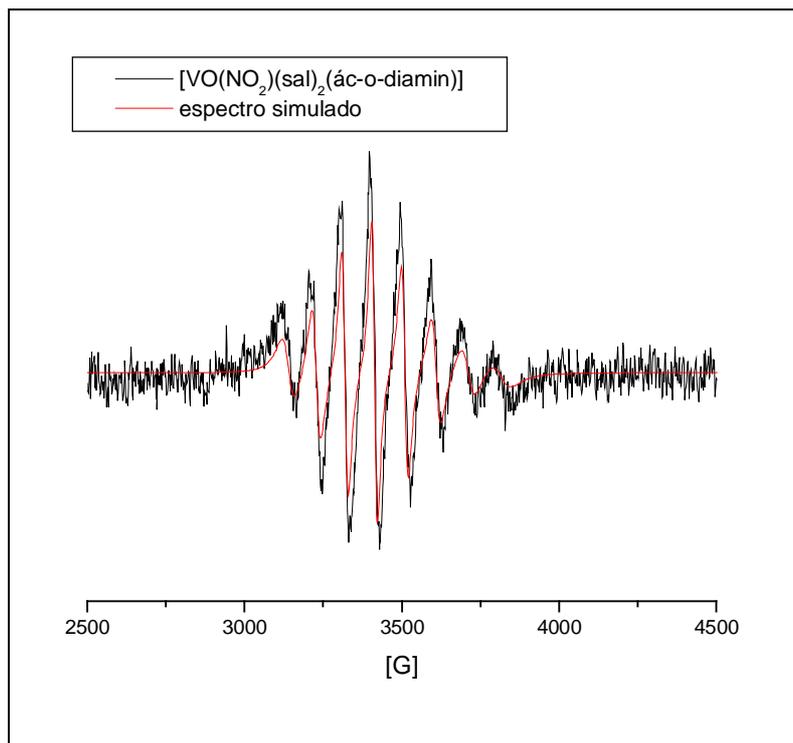


Figura 41: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

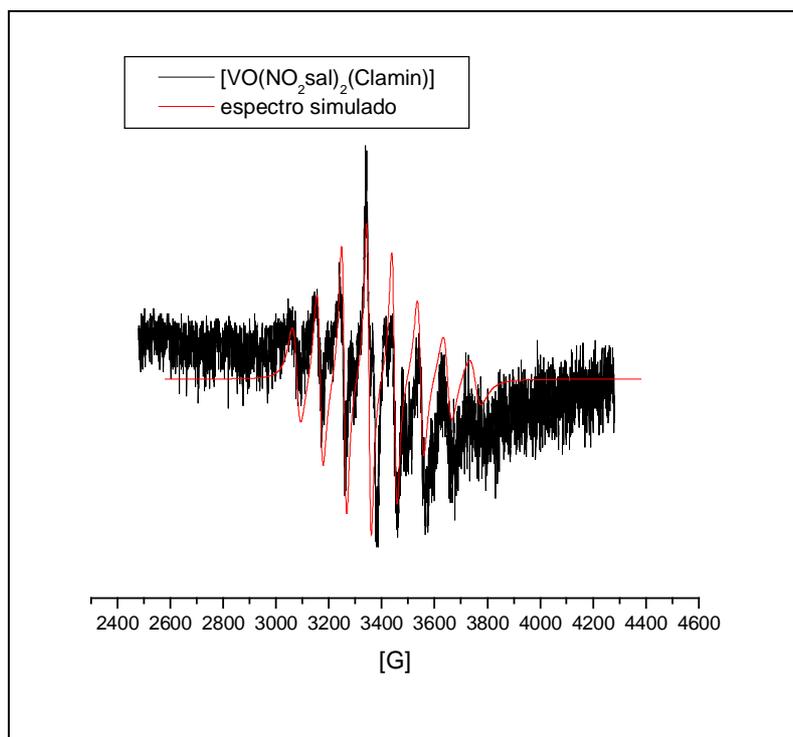


Figura 42: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Clamin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

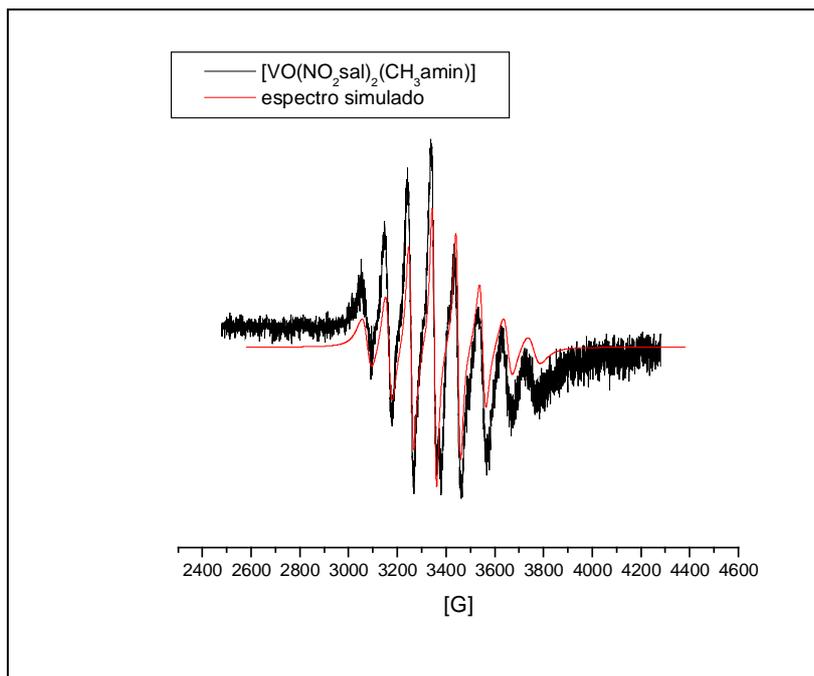


Figura 43: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

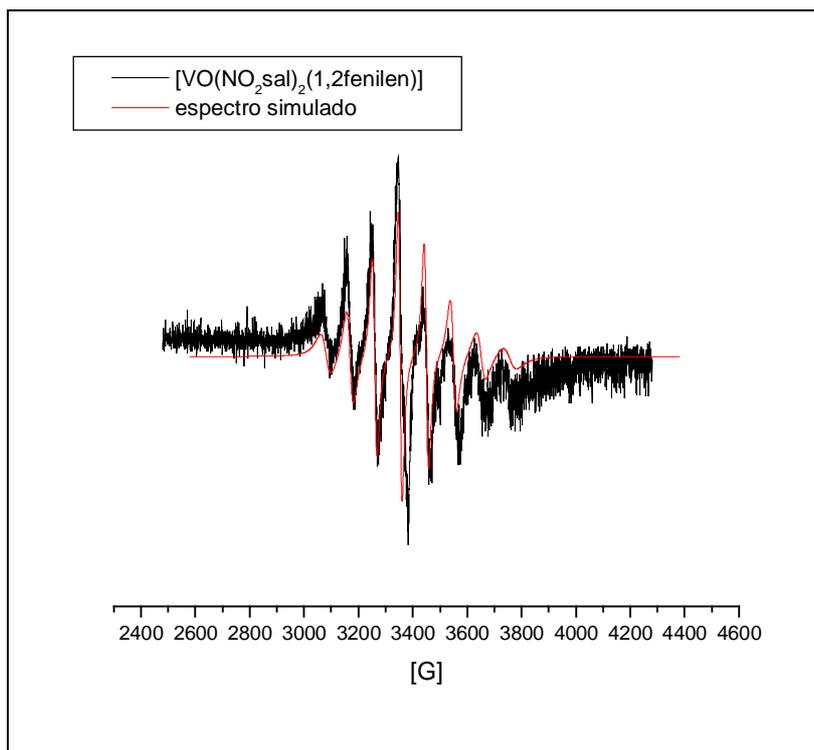


Figura 44: Espectro de EPR do complexo (—) experimental e (—) simulado de $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(1,2\text{fenilen})]$ em solução de DMF à temperatura ambiente

APÊNDICE B

APÊNDICE B

Voltamogramas de pulsos diferenciais das séries $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Xamin})]$ e $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Xamin})]$

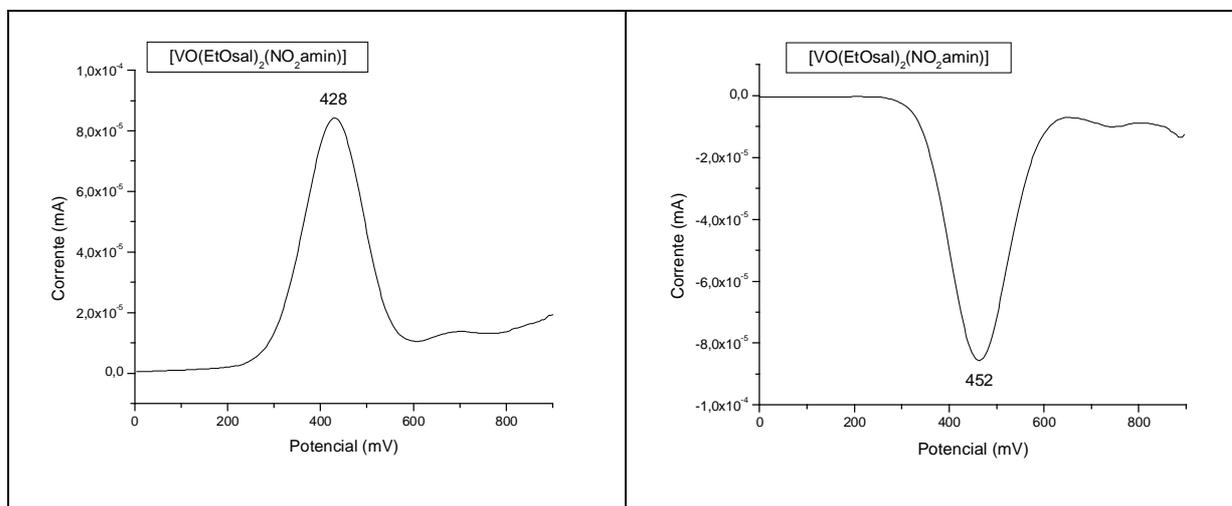


Figura 45: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{NO}_2\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

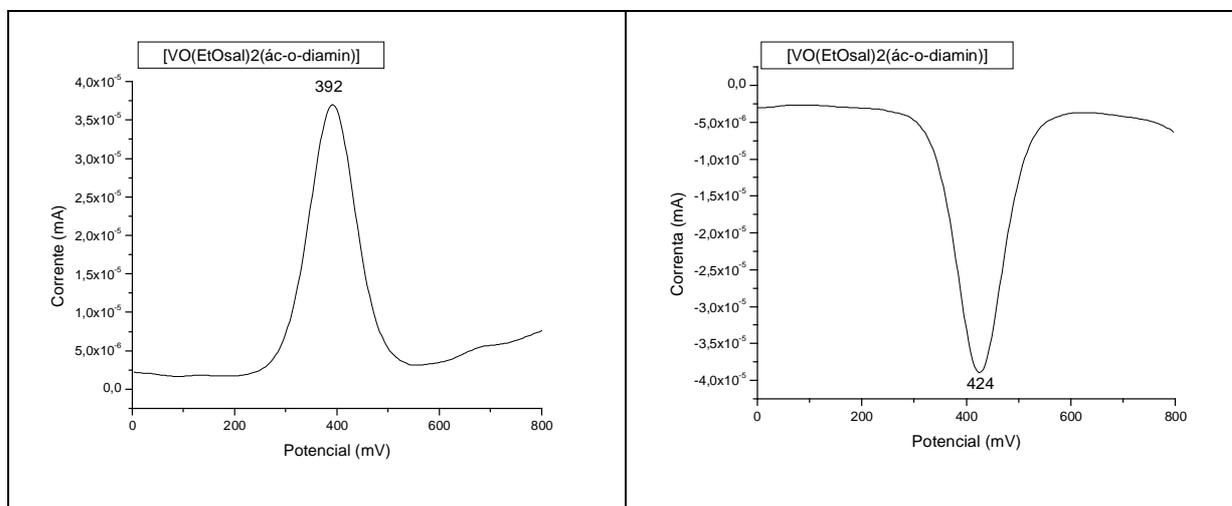


Figura 46: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{ác-o-diamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

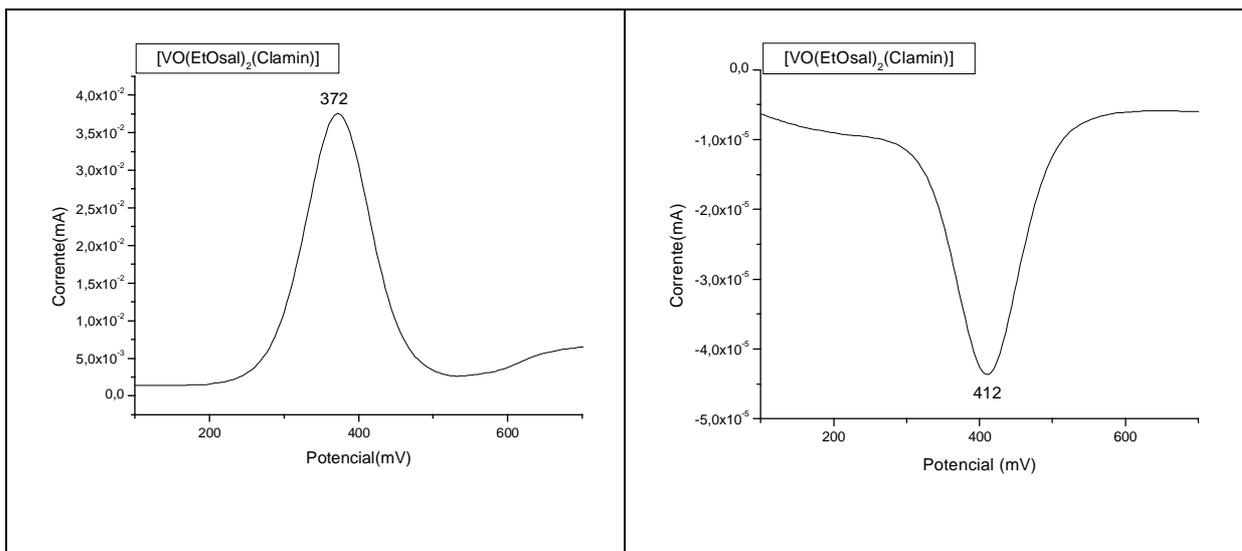


Figura 47: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{Clamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

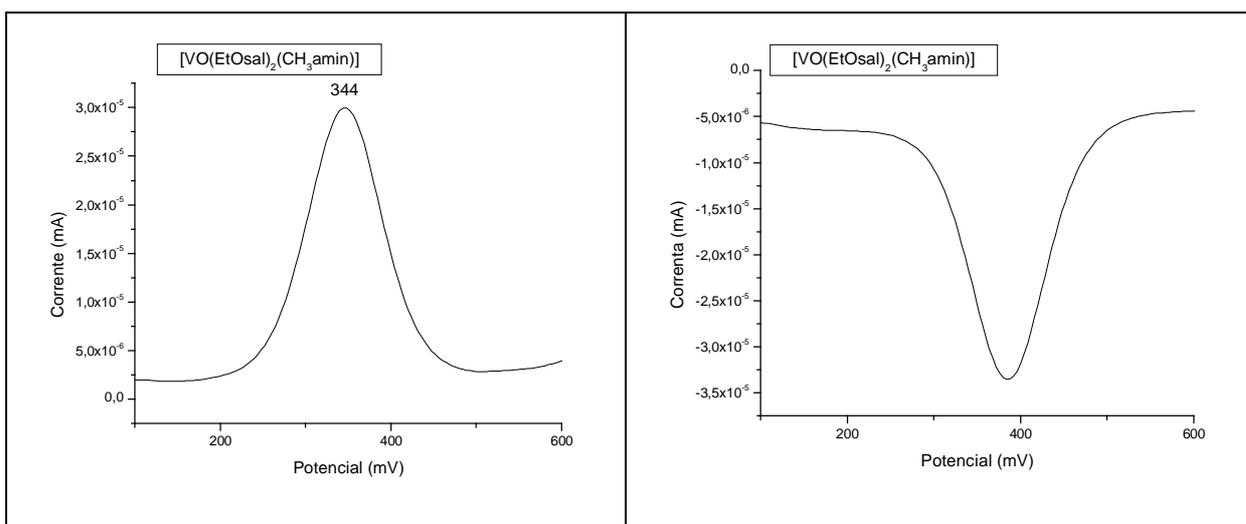


Figura 48: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{EtOsal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

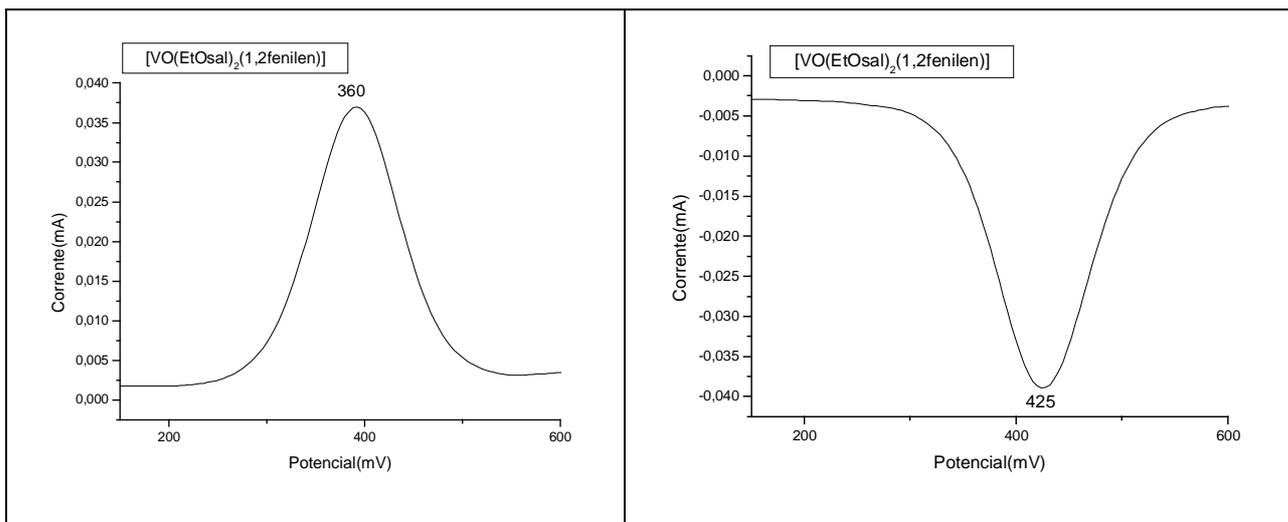


Figura 49: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[VO(EtOsal)_2(1,2\text{fenilen})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

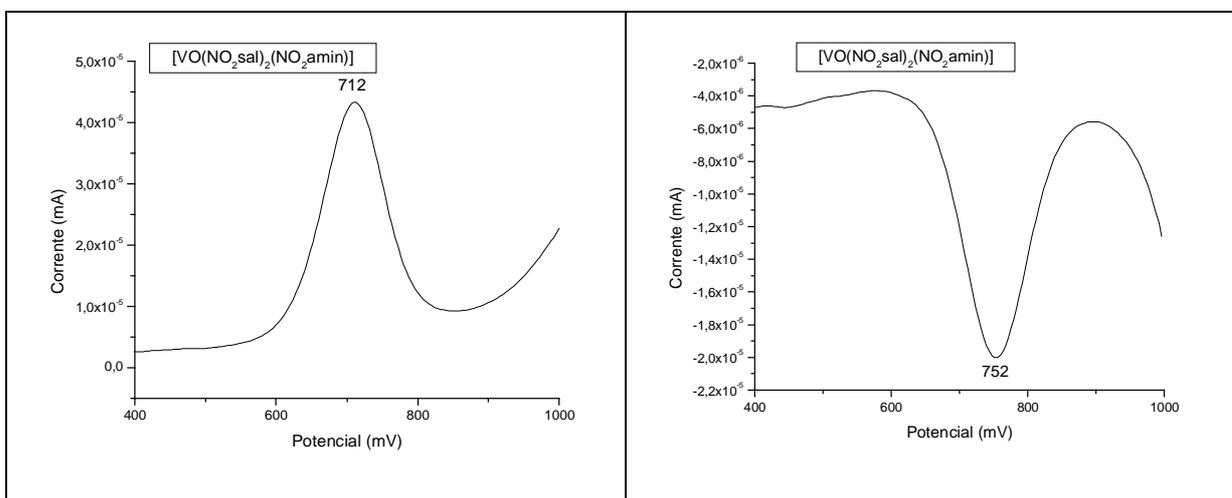


Figura 50: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[VO(NO_2sal)_2(NO_2amin)]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

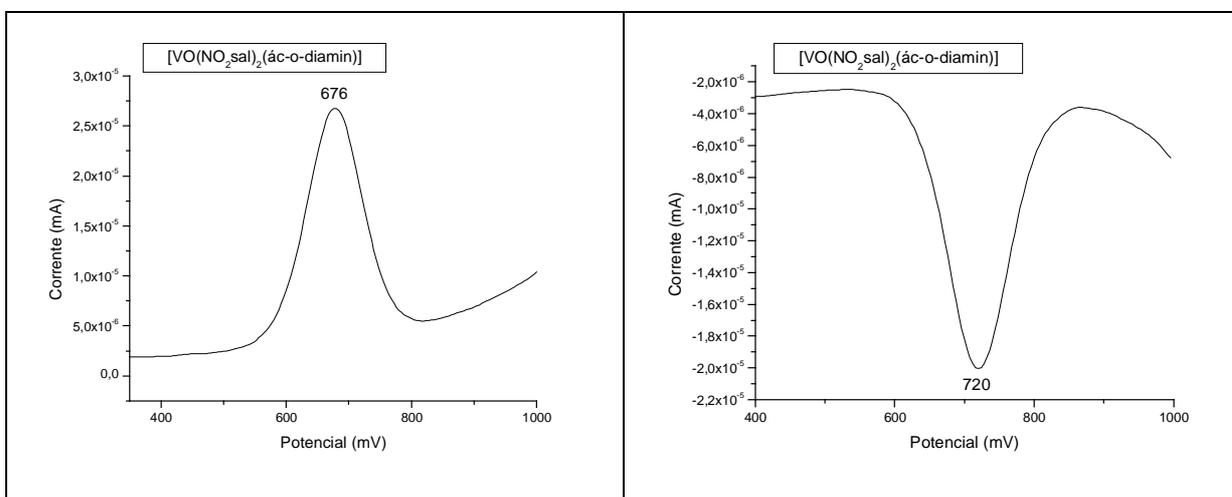


Figura 51: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[VO(NO_2sal)_2(ác-o-diamin)]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

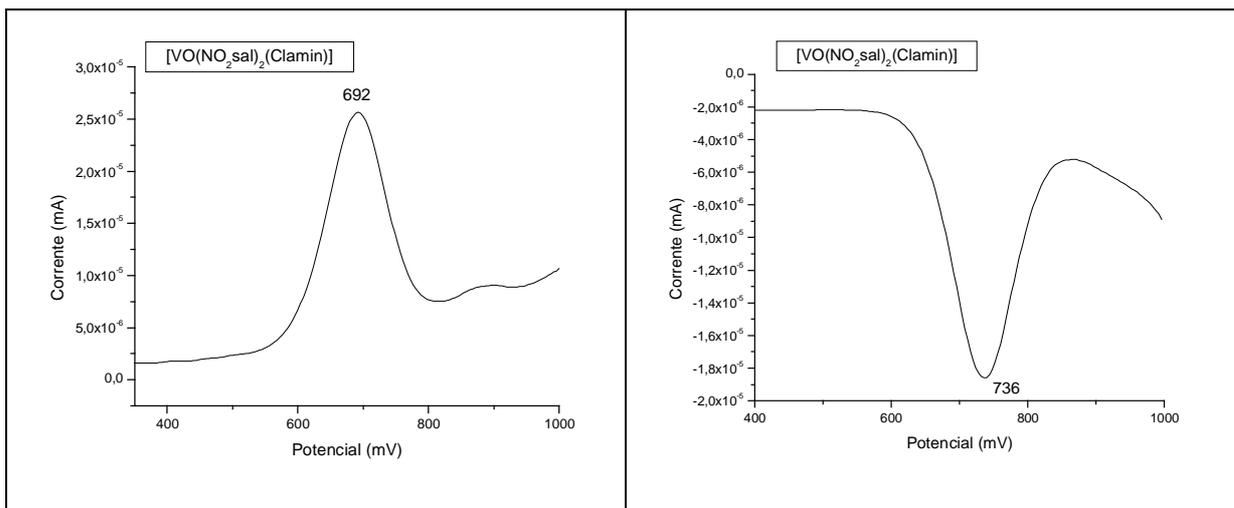


Figura 52: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{Clamin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

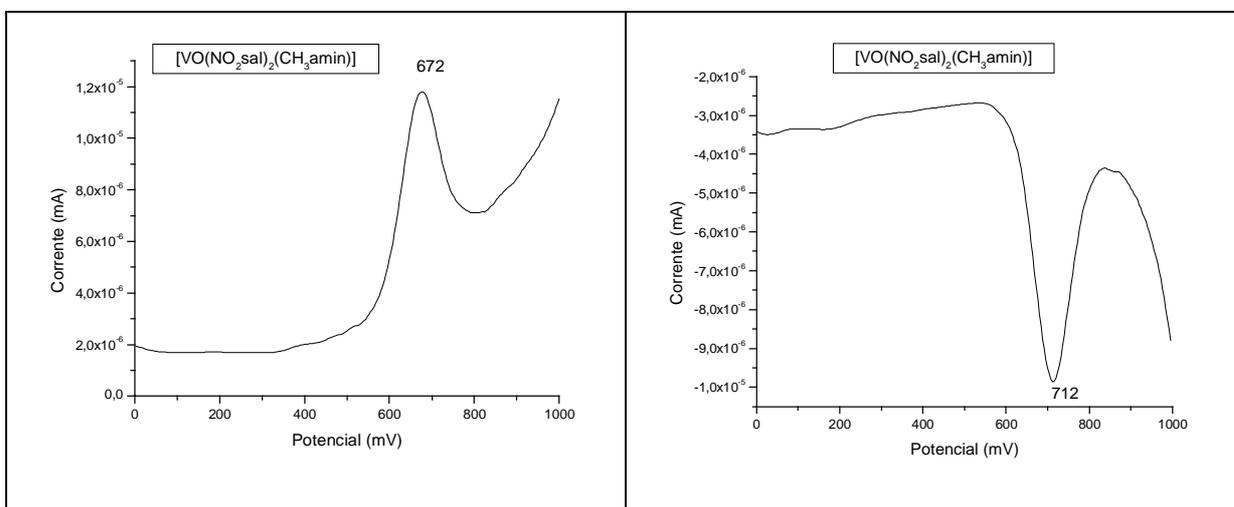


Figura 53: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(\text{CH}_3\text{amin})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

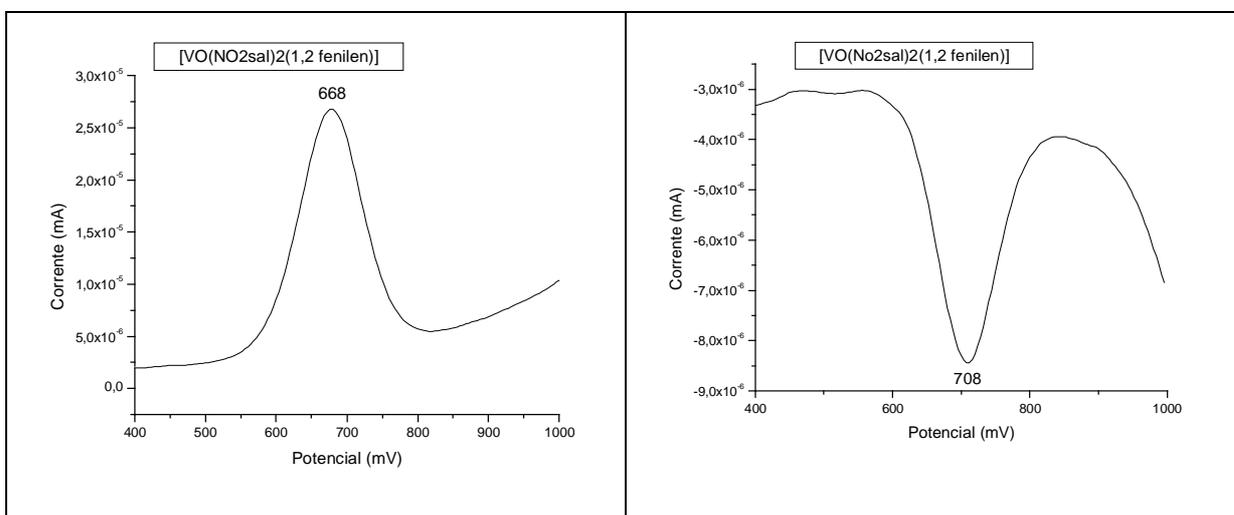


Figura 54: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{VO}(\text{NO}_2\text{sal})_2(1,2 \text{ fenilen})]$ em PTBA 0,1 M em DMF vs Ag/AgCl

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)