

Licinia de Lurdes Gomes Justino

ESTUDOS DE COMPLEXOS DE VANÁDIO(V)
POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
E TEORIA DOS FUNCIONAIS DA DENSIDADE

Licinia de Lurdes Gomes Justino

**ESTUDOS DE COMPLEXOS DE VANÁDIO(V)
POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
E TEORIA DOS FUNCIONAIS DA DENSIDADE**

*Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor em
Química, na especialidade de Espectroscopia Molecular, pela
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de
Coimbra*

Supervisores: Prof. Doutor Victor M. S. Gil e Prof. Doutor Carlos Fiolhais

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

2006

*A meus Pais,
a meus irmãos, Rui e Genito,
ao Mário*

A meus tios Jorge e Lourdes

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e colaboração de várias pessoas, a quem desejo agradecer. Em primeiro lugar, desejo expressar o meu agradecimento aos meus orientadores, Prof. Doutor Victor M. S. Gil e Prof. Doutor Carlos Fiolhais, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela ajuda que permitiram concretizar esta dissertação.

Desejo agradecer ao Prof. Doutor Hugh Burrows a sua ajuda, o seu apoio e o seu encorajamento na finalização desta tese.

Gostaria de expressar à Doutora Madalena Caldeira o meu reconhecimento pelo seu apoio e ajuda e pelos conhecimentos que me transmitiu.

Desejo também expressar o meu agradecimento ao Prof. Doutor Martin Kaupp, da Universidade de Würzburg, Alemanha, pela colaboração e pelo modo acolhedor como me recebeu durante o estágio que realizei no seu laboratório. O meu agradecimento vai igualmente para os Profs. Vladimir Malkin e Olga Malkina, da Academia de Ciências da Eslováquia, pela sua simpatia e pelas discussões científicas que travámos durante a sua visita à Universidade de Coimbra.

Gostaria de agradecer à Doutora Luísa Ramos a sua ajuda e o seu incentivo constantes, a sua amizade, as suas sugestões e os conhecimentos que me transmitiu.

Agradeço ao Doutor Abílio Sobral o seu incentivo, as suas sugestões e a leitura de versões iniciais desta dissertação.

Quero expressar igualmente o meu agradecimento aos restantes Professores e outros elementos do grupo de RMN pelo apoio e ajuda que sempre me dispensaram.

Desejo ainda referir o apoio que recebi do Doutor Fernando Nogueira e do Doutor Pedro Vieira Alberto do Centro de Física Computacional da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, a quem agradeço toda a ajuda que me dispensaram. Agradeço igualmente aos restantes elementos do Centro de Física Computacional, em especial aos Drs. Pedro Serra e Gueorgui Gueorguiev. Quero expressar igualmente o meu agradecimento ao Engenheiro Pedro Almeida pela ajuda dispensada.

A todos os Professores do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação científica, uma palavra de reconhecimento e gratidão.

Agradeço aos Departamentos de Química e Física da Universidade de Coimbra a disponibilização de condições para realização deste trabalho de investigação.

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia o apoio financeiro para realizar este trabalho (POCTI, SFRH/BD/1060/2000) e para a realização de um estágio na Universidade de Würzburg.

Resumo

Este trabalho consiste num estudo de caracterização estrutural dos peroxocomplexos formados nos sistemas V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H₂O₂, em solução aquosa, para os ácidos glicólico, L-láctico e L-málico. Fez-se uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) multinuclear (¹H, ¹³C, ¹⁷O, ⁵¹V), uni- e bidimensional e realizaram-se cálculos estruturais e de desvios químicos RMN utilizando métodos computacionais adequados à teoria dos funcionais da densidade (DFT, *Density Functional Theory*).

Reconhecem-se algumas regularidades nos resultados para os sistemas V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H₂O₂ estudados, como se explica a seguir. Em todos os sistemas se observa preferência do vanádio(V) por formar peroxocomplexos (espécies metal:ácido:peróxido) de estequiometria metal:peróxido 1:1. Em nenhum dos casos detectámos peroxocomplexos diperoxo. Comum aos três sistemas é igualmente a não ocorrência de peroxocomplexos de estequiometria metal:ácido 1:2, frequentes em peroxocomplexos de vanádio(V) com outros ligandos. A evolução no tempo ocorre igualmente de modo paralelo nos diferentes sistemas, envolvendo perda de grupos peroxo dos complexos e conseqüente formação de complexos metal:ácido (oxocomplexos) e peroxocomplexos possuindo um centro metálico do tipo oxo e um centro metálico do tipo peroxo, um tipo de peroxocomplexos não antes referido na literatura, que designámos por complexos “mistos”.

Com o ácido glicólico e o peróxido de hidrogénio, o vanádio(V) forma três peroxocomplexos dominantes de estequiometrias 1:1:1, 2:2:2 e 2:2:1 (metal:ácido:peróxido) na gama de pH 1 – 7. Estes complexos possuem centros do

tipo VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$ e $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$, respectivamente e, em todos eles, o ácido glicólico actua como ligando bidentado, coordenando ao vanádio através do grupo carboxílico e do grupo hidroxilo. Nos complexos dinucleares, os átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo do ácido estão coordenados aos dois átomos de vanádio, estabelecendo pontes entre os dois metais.

Com o ácido L-láctico formam-se, igualmente na gama de pH 1 – 7, espécies 1:1:1, 2:2:2 e 2:2:1, de centros VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$ e $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$, em que o ácido coordena ao metal através dos grupos carboxílico e hidroxilo adjacente. Pelo facto de o carbono $\text{C}_{(2)}$ ser assimétrico neste ligando, é agora possível a formação de isómeros diferindo na orientação relativa entre as ligações $\text{C}_{(2)}\text{-C}_{(3)}$ do ácido e as ligações V=O nos centros de tipo peroxo. Em consequência, formam-se duas espécies isoméricas de estequiometria 2:2:1, num total de quatro peroxocomplexos dominantes.

No ácido L-málico existe um terceiro grupo funcional. Formam-se, por isso, espécies adicionais, em que o ácido actua como ligando tridentado, coordenando através dos grupos carboxílico e hidroxilo e através do grupo carboxílico do carbono $\text{C}_{(4)}$. Formam-se, na gama de pH 2 – 7, nove peroxocomplexos dominantes de estequiometrias 1:1:1, 2:2:2, 2:2:1 e 2:1:1, com centros do tipo VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$, $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ e $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$, respectivamente. Nas espécies 2:2:1 o ácido é bidentado, coordenando ao metal através do grupo carboxílico em $\text{C}_{(1)}$ e do grupo hidroxilo. Nas espécies 2:1:1 o ácido é tridentado e, nos complexos de estequiometria 2:2:2 e 1:1:1, observam-se ambos os modos de coordenação do ligando.

A aproximação *Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory* (SOS-DFPT) de “ordem zero”, aplicada às geometrias de equilíbrio das moléculas isoladas, permite prever os desvios químicos de ^1H , ^{13}C , ^{17}O e ^{51}V para estes complexos com diferenças relativamente aos valores experimentais de 0,01 a 1,9 ppm para ^1H , de 0,03 a 11,9 ppm para ^{13}C , de 25 a 167 ppm para ^{17}O e de *ca.* 150 ppm para ^{51}V (de 16 a 176 ppm para ^{51}V em 87% dos desvios). Esta aproximação permitiu

ainda prever correctamente, num elevado número de casos, o sentido das variações do desvio químico do metal entre os complexos estudados e um complexo tomado como referência e, em alguns casos, entre os complexos estudados.

O nível teórico B3LYP/SBKJC (que envolve o uso do funcional B3LYP e dos pseudopotenciais SBKJC e correspondentes bases), utilizado na optimização das estruturas dos complexos considerando as moléculas isoladas, permite prever correctamente alguns aspectos da química dos sistemas em solução e aspectos estruturais de estado sólido. Nomeadamente, prevê a baixa estabilidade de complexos de estequiometria metal:ácido 1:2, complexos esses que, de facto, não se formam nestes sistemas. Prevê, ainda, que sejam os átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo dos ácidos a estabelecer pontes V-O-V nos complexos, em detrimento do envolvimento dos grupos carboxílico. Este resultado está em completo acordo com as estruturas de estado sólido de complexos de V(V) contendo estes ligandos.

Por último, da análise de alguns efeitos nos desvios químicos RMN em moléculas pequenas utilizadas como modelos, concluiu-se que os desvios químicos de ^{51}V e de ^{17}O nos complexos estudados serão extremamente sensíveis a alguns parâmetros geométricos, nomeadamente ao comprimento das ligações V=O nos centros peroxo e nos centros oxo. Obtiveram-se valores $\Delta\delta/\Delta(\text{parâmetro geométrico})$ para esses modelos simples, valores que, numa primeira aproximação, podem ser transpostos para complexos.

Abstract

This work consists of a study of structural characterization of the peroxocomplexes formed in the V(V) – α -hydroxycarboxylic acid – H₂O₂ systems, in aqueous solution, for glycolic, L-lactic and L-malic acids. Multinuclear (¹H, ¹³C, ¹⁷O, ⁵¹V) uni- and bidimensional nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy has been used and calculations on the structures and their chemical shifts have been performed using Density Functional Theory (DFT).

Some regularities are recognized in the analysis of the V(V) – α -hydroxycarboxylic acid – H₂O₂ systems studied in this thesis, as follows. In the three systems, preference of vanadium(V) to form peroxocomplexes (metal:acid:peroxide species) of 1:1 (metal:peroxide) stoichiometry was found. In none of the cases diperoxo peroxocomplexes were detected. Also, in none of the systems peroxocomplexes of 1:2 metal:acid stoichiometry were detected, species which are frequently observed in vanadium(V) peroxocomplexes of other ligands. The time evolution of the different systems occurs also in a parallel way, involving loss of peroxo groups of the complexes and the consequent formation of metal:acid complexes (oxocomplexes), and of peroxocomplexes having a oxo metal centre and a peroxo metal centre, a new kind of complexes which we named “mixed” peroxocomplexes.

With glycolic acid and hydrogen peroxide, vanadium(V) forms three dominant peroxocomplexes of stoichiometries 1:1:1, 2:2:2 and 2:2:1 (metal:acid:peroxide) in the pH range 1 – 7. These complexes have VO³⁺, V₂O₂⁶⁺ and V₂O₃⁴⁺ metal centres, respectively, and, in all these complexes, glycolic acid bonds to the vanadium atoms in a bidentate way, through both the carboxylic and the

hydroxyl groups. In the dinuclear complexes, the vanadium atoms are bridged by the hydroxyl oxygen atoms of the acid.

Similarly, 1:1:1, 2:2:2 and 2:2:1 species, having VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$ and $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ metal centres, are formed with L-lactic acid for the pH range 1 – 7. In these complexes, L-lactic acid bonds to the vanadium atoms through both the carboxylic and the hydroxyl groups. Since the $\text{C}_{(2)}$ carbon of this ligand is asymmetric, the formation of isomers depending on the relative orientation of the $\text{C}_{(2)}$ - $\text{C}_{(3)}$ bond in the acid and the $\text{V}=\text{O}$ bonds in the peroxo centres is possible. Thus, two isomeric 2:2:1 species are formed, in a total of four major peroxocomplexes.

In L-malic acid, a third functional group is present. Thus, additional species, in which the acid acts as a tridentate ligand, are formed. Nine major peroxocomplexes of 1:1:1, 2:2:2, 2:2:1 and 2:1:1 stoichiometries, having VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$, $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ and $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ centres, respectively, are formed for the pH range 2 – 7. In the 2:2:1 species, the acid bonds to the metal through the carboxylic group in $\text{C}_{(1)}$ and the hydroxyl group. In the 2:1:1 species, the acid is tridentate and, in the 2:2:2 and 1:1:1 complexes, both types of coordination of the acid are found.

The Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory (SOS-DFPT) “zero order” approximation, applied to the equilibrium geometries of the isolated molecules, allowed the prediction the ^1H , ^{13}C , ^{17}O e ^{51}V chemical shifts for these complexes with differences relatively to experimental values ranging from 0,01 to 1,9 ppm for ^1H , from 0,03 to 11,9 ppm for ^{13}C , from 25 to 167 ppm for ^{17}O and of *ca.* 150 ppm for ^{51}V (from 16 to 176 ppm for ^{51}V in 87% of the shifts). This approximation also allowed the correct prediction, in a large number of cases, of the trends in the variations of the metal chemical shifts between the complexes studied and a complex taken as reference and, in some cases, between the complexes studied.

The theoretical level B3LYP/SBKJC (which involves using the B3LYP functional and the SBKJC pseudopotentials and the corresponding basis), used in

the optimization of the structures of the complexes considering isolated molecules, correctly predicts some aspects of the solution chemistry of these systems and some solid state structural features. Namely, it predicts the low stability of complexes of 1:2 metal:acid stoichiometry, complexes which, in fact, do not form in these systems. It also predicts the involvement of oxygen atoms of the hydroxyl groups of the acids in the establishment of V-O-V bridges, instead of the involvement of the carboxylic groups. This result is in total agreement with the solid state structures of V(V) complexes with these ligands.

Finally, from the analysis of some effects in the NMR chemical shifts in small molecules, used as models, we have concluded that the ^{51}V and ^{17}O chemical shifts in these complexes are extremely sensible to some geometrical parameters, namely to the V=O bond lengths in the peroxy and in the oxo centres. $\Delta\delta/\Delta(\text{geometrical parameter})$ values were obtained for these simple models. These values, as a first approximation, can be transposed to complexes.

Índice

Objectivos 1

1 Introdução 3

1.1 Vanádio, 3

1.2 Importância dos compostos de vanádio, 8

1.3 Química do vanádio(V) em solução aquosa, 10

1.3.1 Hidrólise e polimerização, 10

1.3.2 Complexação com peróxido de hidrogénio, 14

1.3.3 Complexação com alguns ácidos α -hidroxicarboxílicos, 19

1.4 Teoria dos funcionais da densidade no cálculo de desvios químicos RMN, 29

1.4.1 Introdução à teoria dos funcionais da densidade, 31

1.4.2 Constante de protecção magnética nuclear. Equação de Ramsey, 39

1.4.3 Aproximações UDFT e SOS-DFPT no cálculo de desvios químicos RMN, 41

2 Metodologia experimental 45

2.1 Sistemas e síntese inorgânica, 45

2.2 Condições experimentais em RMN, 48

2.3 Métodos computacionais, 49

3 Caracterização dos sistemas químicos V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H_2O_2 por ressonância magnética nuclear 51

3.1 Ácidos glicólico, L-láctico e L-málico em solução aquosa, 52

3.2 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido glicólico, 53

3.3 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-láctico, 66

- 3.4 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-málico, 80
- 4 Estudos com base na teoria dos funcionais da densidade 97**
- 4.1 Teste de diferentes aproximações de DFT na otimização de estruturas e no cálculo de desvios químicos RMN, 98
- 4.1.1 Compostos de referência: estruturas e constantes de protecção magnética nuclear, 98
- 4.1.2 Teste de diferentes aproximações de DFT na otimização de um complexo típico: $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$, 100
- 4.1.3 Comparação entre as aproximações SOS-DFPT LOC1 e SOS-DFPT de ordem zero no cálculo de desvios químicos RMN, 110
- 4.2 Estruturas e desvios químicos RMN teóricos dos peroxocomplexos V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H_2O_2 , 113
- 4.2.1 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido glicólico, 113
- 4.2.2 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-láctico, 124
- 4.2.3 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-málico, 134
- 4.3 Análise de alguns aspectos estruturais em peroxocomplexos de vanádio(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos, 146
- 4.3.1 Unidade V_2O_2 envolvendo átomos de oxigénio dos grupos OH *vs.* átomos de oxigénio dos grupos CO_2H , 146
- 4.3.2 Complexos $VO(OO)(\text{ácido})(H_2O)$ *vs.* complexos $VO(OO)(\text{ácido})_2$, 148
- 4.3.3 Diperoxocomplexos *vs.* monoperoxocomplexos de vanádio(V): comparação com molibdénio(VI), 149
- 4.4 Análise de alguns efeitos nos desvios químicos RMN em complexos de vanádio(V), 150
- 4.4.1 Efeito da coordenação de um ligando simples, 150
- 4.4.2 Efeitos da modificação de parâmetros estruturais – estudos em modelos moleculares, 152
- 5 Conclusões 164**
- Bibliografia 173**

Objetivos

A relevância dos peroxocomplexos de vanádio(V) prende-se com a sua importância a nível biológico, com ênfase para os seus efeitos insulínomimético e antitumorigénico, e com a aplicação destes complexos a nível industrial como oxidantes de compostos orgânicos. Em particular, os peroxocomplexos de V(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos têm sido objecto de interesse especial como potenciais moléculas bioquimicamente relevantes, um interesse justificado pela participação dos aniões destes ácidos em vários processos bioquímicos básicos. Um dos factores essenciais à interpretação das interacções destes compostos a nível biológico é o conhecimento das suas estruturas em solução aquosa.

Pretende-se, neste trabalho, caracterizar os sistemas V(V)-ácido α -hidroxicarboxílico-H₂O₂ com os ácidos glicólico, L-láctico e L-málico em solução aquosa, no que respeita ao número de peroxocomplexos formados, às suas estequiometrias, aos locais de coordenação do ligando ao metal e ao tipo de centro metálico existente. Faz-se uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) uni- e bidimensional, recorrendo a todos os núcleos activos em RMN presentes nos complexos como sondas estruturais (¹H, ¹³C, ¹⁷O e ⁵¹V). Pretende-se, igualmente, avaliar as possibilidades de uso de métodos computacionais baseados na Teoria dos funcionais da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) para prever desvios químicos neste tipo de complexos, prever aspectos estruturais dos complexos formados e utilizar estes métodos na análise de algumas relações entre estrutura e desvios químicos RMN.

Após um capítulo introdutório (Capítulo 1), onde se discutem alguns aspectos da química em solução aquosa do vanádio(V) e do cálculo de desvios

químicos RMN utilizando a DFT, apresenta-se no Capítulo 2 informação relativa a aspectos experimentais e de cálculo computacional. Nos Capítulos 3 e 4 apresentam-se e discutem-se os resultados da caracterização dos vários sistemas por RMN e DFT e, por último, no Capítulo 5, apresentam-se as conclusões mais importantes deste trabalho.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Vanádio

O vanádio, metal de transição do grupo VA da Tabela Periódica, surge na Natureza como elemento vestigial, sendo, não obstante, um elemento essencial à vida de alguns organismos. Concretamente, é essencial à vida das plantas verdes, onde participa no processo de síntese da clorofila, à vida de alguns roedores e aves, indispensável ao seu normal crescimento¹ e, possivelmente, será essencial também ao ser humano.² O vanádio está presente nos tecidos dos mamíferos em concentrações da ordem de 10 μM , ou inferiores.³

São vários os efeitos fisiológicos deste elemento, tanto a nível dos órgãos como a nível celular. Desses efeitos destacam-se o efeito inibidor sobre algumas fosfatases, ATPases, fosfotransferases, nucleases e cinases, entre outras enzimas, por parte dos iões vanadato(V) e/ou vanadilo(IV), a capacidade do vanádio de mimetisar a insulina, a capacidade de diminuir a biosíntese de colesterol e os níveis

de triglicerídeos no plasma sanguíneo e, conseqüentemente, diminuir a incidência de doença cardíaca, a capacidade de aumentar a mineralização dos dentes e ossos³ e as suas propriedades antitumorígenicas.^{4,5}

A bioquímica do vanádio está fortemente relacionada com a sua química redox e de coordenação. Em especial, o paralelismo entre a química dos íons vanadato e a química dos íons fosfato pode explicar as funções inibitórias, estimulatórias e regulatórias do vanádio relativamente a algumas fosfohidrolases e fosfotransferases¹.

O vanádio foi descoberto em 1801 por Andrés Manuel del Rio, professor de Mineralogia na Escola de Minas no México.³ Este metal surge na crosta terrestre com uma abundância de 0,014%, sendo tão comum quanto o zinco, um metal cuja relevância biológica é conhecida há muito.¹ O vanádio existe nas rochas, nos solos, nas plantas, nos animais e, em menor quantidade, nas águas.³ A sua concentração na água do mar, onde a vida terá surgido, é apenas 50 nM. No entanto, alguns grupos de animais marinhos têm a capacidade de acumular vanádio, nomeadamente algumas espécies de ascídeos, organismos invertebrados da ordem dos tunicatos, que acumulam vanádio até à concentração de 0,15 M em células sanguíneas especializadas.¹ Estas espécies de ascídeos foram descobertas em 1911 e, embora algumas hipóteses tenham sido avançadas a respeito da função do vanádio no sangue destes animais, incluindo funções no transporte de oxigénio, não existe até hoje consenso a este respeito.²

Em 1931 foi descoberto que o cogumelo *Amanita muscaria* e outras espécies do género *Amanita* possuem elevadas concentrações de vanádio. No entanto, apenas em 1972 foi possível isolar o composto natural contendo vanádio sintetizado por estas espécies. Desde então foi possível determinar a sua estrutura e têm sido realizados estudos no sentido de determinar as suas propriedades e funções. O

composto, designado amavadina, é um complexo de V(IV) que possui duas unidades de ligando, o ácido *S,S*-2,2'-hidroxiiminodipropiónico (H₃hidpa), coordenadas ao átomo metálico ([V(hidpa)₂]²⁻) (Figura 1.1). No que respeita à função deste complexo no cogumelo, julga-se que funcionará como agente redox.²

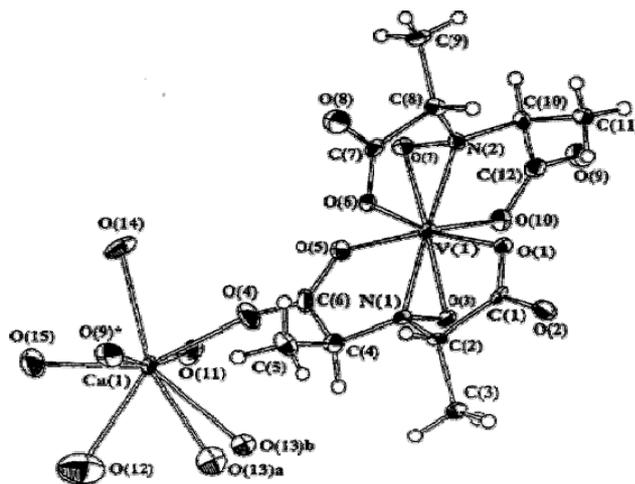


Figura 1.1 Estrutura do complexo [Ca-(H₂O)₅][A-V((*S,S*)-hidpa)₂] \cdot 2H₂O (cristal de amavadina obtido na presença de íons Ca²⁺ (extraído da ref. 2).

Mais recentemente, em 1993, foi descoberto que o verme *Pseudopotamilla ocellata* também acumula vanádio. A função do vanádio nestes animais não é conhecida, tendo sido propostas as hipóteses de ter funções na regulação de reacções de oxidação-redução, na absorção de O₂ e em mecanismos de destoxificação.²

Noutras espécies o vanádio existe no centro activo de algumas enzimas. Exemplos dessas espécies são a bactéria fixadora de azoto, *Azotobacter*, que possui uma nitrogenase de vanádio, e os líquens, várias algas marinhas e fungos terrestres, nos quais o vanádio se encontra nas enzimas haloperoxidasas.^{1,2} A enzima nitrogenase existente na bactéria *Azotobacter* catalisa a redução do N₂ atmosférico a NH₃, sendo responsável pelo deslocamento de 10⁸ toneladas de azoto por ano da atmosfera para o solo. Esta enzima é uma metaloproteína que contém Mo e Fe, V e

Fe, ou apenas Fe como cofactor metálico.² As haloperoxidasas (cloroperoxidasas, bromoperoxidasas e iodoperoxidasas) catalisam a oxidação dos haletos pelo peróxido de hidrogénio e pensa-se que estão envolvidas na biosíntese de um grande número de produtos naturais marinhos, muitos deles com importância a nível farmacológico devido à sua forte actividade antifúngica, antibacterial, antiviral (*e.g.*, anti-HIV) e antiinflamatória.⁶ A nomenclatura convencionada para estas enzimas baseia-se no haleto mais electronegativo que a enzima pode oxidar, isto é, as cloroperoxidasas podem oxidar tanto o Cl⁻ como o Br e as bromoperoxidasas podem oxidar o Br. Na Figura 1.2 é apresentada a estrutura do centro activo da cloroperoxidase de vanádio do fungo *Curvularia inaequalis*. Nesta estrutura o vanádio no estado de oxidação +5 encontra-se coordenado numa geometria trigonal bipiramidal.²

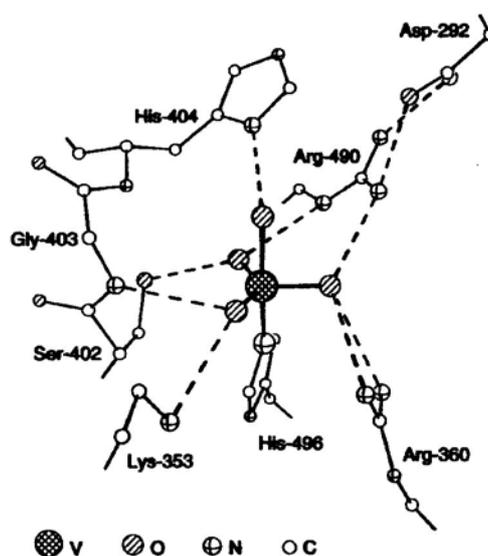


Figura 1.2 Estrutura do centro activo da cloroperoxidase do fungo *Curvularia inaequalis* (extraído da ref. 2).

A química do vanádio é caracterizada pela existência de uma multiplicidade

1.2 Importância dos compostos de vanádio

Desde os anos 70 se sabe, como já referido, que o vanádio é um metal essencial em alguns processos bioquímicos, nomeadamente na síntese da clorofila e no normal crescimento de alguns animais.¹ Nas últimas décadas, estudos *in vitro* e *in vivo* dos efeitos deste metal a nível biológico deram a conhecer outros importantes efeitos⁸, como a capacidade de inibir algumas enzimas e os efeitos antitumorigénico^{4,5} e insulinomimético.^{9,10}

Entre os compostos de vanádio que apresentam a capacidade de mimetisar a insulina, encontram-se os seus sais inorgânicos, tanto aniónicos (vanadatos $[\text{VO}_4]^{3-}$), como catiónicos (vanadilo $[\text{VO}^{2+}]$), encontram-se complexos resultantes da combinação de V(V) e peróxido de hidrogénio (mono- e diperoxovanadatos), peroxocomplexos do tipo $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L-L}')]^n$ ($n=0,1$) e $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{L-L}')]^n$ ($n=1,2,3$) e complexos de V(IV) quelatados. Sendo a insulina uma proteína, a sua ingestão por via oral não resulta numa hormona biologicamente activa no organismo. Os compostos de vanádio, pelo contrário, podem ser administrados por via oral, eliminando deste modo, ou reduzindo significativamente, a necessidade de injeções de insulina diárias em indivíduos diabéticos.¹⁰ Dos compostos referidos, os peroxocomplexos de V(V) são os únicos a apresentar um efeito insulinomimético significativamente superior ao dos sais inorgânicos de vanádio.²

A primeira referência aos efeitos antineoplásicos dos sais de vanádio surgiu em 1965, tendo em 1967 surgido resultados que vieram pôr em causa essa conclusão. Em 1983 foi comprovada a inibição pelo sulfato de vanadilo de uma carcinogénese quimicamente induzida. Desde então outros compostos de vanádio têm sido testados no que respeita à sua acção antitumoral e à sua toxicidade. Destes, observaram-se propriedades antitumorigénicas em sais inorgânicos aniónicos de vanádio, em peroxovanadatos e peroxocomplexos e em compostos organometálicos de V(IV).⁵

Vários peroxocomplexos de V(V) têm sido estudados como modelos funcionais das enzimas haloperoxidasas, uma vez que, tal como essas enzimas, estes complexos catalisam a oxidação do Br e do I pelo peróxido de hidrogénio.¹¹⁻¹³

O vanádio e alguns dos seus complexos induzem eficazmente reacções de oxidação ou redução, dependendo do seu estado de oxidação. A versatilidade do vanádio, devida à multiplicidade de estados de oxidação possíveis, permitiu o desenvolvimento de uma grande variedade de reacções orgânicas, em que o controlo do potencial redox do complexo é conseguido através de uma escolha cuidadosa dos ligandos e do solvente. Em geral, são conseguidos potenciais mais positivos utilizando ligandos aceitadores de electrões e potenciais mais negativos utilizando ligandos doadores de electrões. Os compostos de vanádio(V) são eficazes agentes oxidantes que utilizam o par V(V)/V(IV). O potencial de eléctrodo deste par aumenta com a acidez do meio, sendo as reacções por isso geralmente conduzidas em meio aquoso ácido. Exemplos da actuação do vanádio como agente indutor de transformações oxidativas são a descarboxilação oxidativa dos ácidos láctico, mandélico e maleico por parte do metavanadato(V) de amónio, formando os aldeídos correspondentes, a oxidação do ácido D-galacturónico a ácido fórmico pelo metavanadato(V) de sódio em solução aquosa de HCl, a epoxidação de álcoois alílicos pelo hidroperóxido de *tert*-butil catalisada pelo VO(acac)₂ (acac = acetilacetonato) e a hidroxilação do benzeno e de outros compostos aromáticos, a hidroxilação de alcanos, a epoxidação e hidroxilação de alquenos e de álcoois alílicos e a oxidação de sulfetos, haletos e álcoois primários e secundários por peroxocomplexos de vanádio(V).¹⁴⁻¹⁶

Alguns óxidos de vanádio têm igualmente sido utilizados no fabrico de eléctrodos para baterias utilizadas em computadores, telemóveis, máquinas fotográficas, etc.^{17,18}

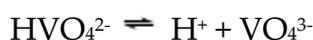
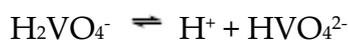
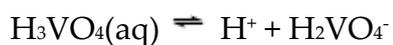
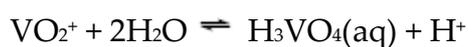
1.3 Química do vanádio(V) em solução aquosa

1.3.1 Hidrólise e polimerização

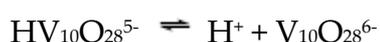
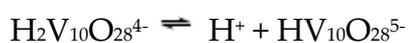
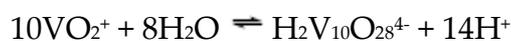
Na presença de ar, o estado de oxidação mais estável do vanádio é o estado V (ref. 19). A capacidade do vanádio para inibir ou activar algumas fosfohidrolases reside maioritariamente, embora não exclusivamente, neste estado de oxidação.³

A hidrólise do vanádio(V) é bastante complexa. Para além de espécies monoméricas, uma variedade de polioxovanadatos de nuclearidade 2, 3, 4, 5, 6 e 10 são conhecidos para soluções em equilíbrio. As cargas variam de +1 a -6. Em consequência, o tipo de espécies em solução depende fortemente da concentração total de vanádio e da concentração iónica do meio.²⁰

A pH 1 a espécie dominante em solução é o catião VO_2^+ . Este catião existe na forma $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, com número de coordenação seis. É o elevado número de coordenação da forma hidratada que explica a elevada estabilidade desta espécie²¹ relativamente a H_3VO_4 . A hidrólise do ião VO_2^+ é descrita pelas seguintes equações:



Para valores de pH entre 2 e 6 a espécie predominante em solução é o decavanadato $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (V_{10}^{6-}) (Figura 1.4) e as suas várias formas protonadas:



Para $\text{pH} \sim 7$ as espécies H_2VO_4^- (V^-) e HVO_4^{2-} (V^{2-}) oligomerizam havendo formação do dímero (V_2^{4-}), do tetrâmero (V_4^{4-}) e do pentâmero (V_5^{5-}). Acima de pH 12, o V(V) existe como^{19,1,2} VO_4^{3-} (V^{3-}).

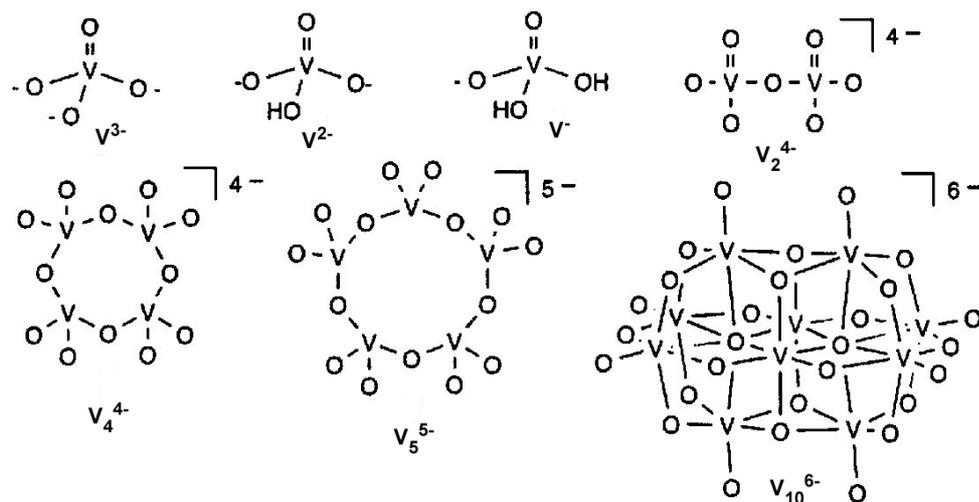


Figura 1.4 Estruturas de alguns dos oxoiões de V(V) formados em solução aquosa (extraído da ref. 2).

Os equilíbrios são rapidamente atingidos, excepto na gama de pH de 4 – 7. Nesta região de pH , devido à lenta decomposição dos decavanatos, os equilíbrios são lentamente atingidos. A Figura 1.5 apresenta a especiação para uma concentração total de vanádio, V, de 1,25 mM, em três concentrações diferentes de NaCl.

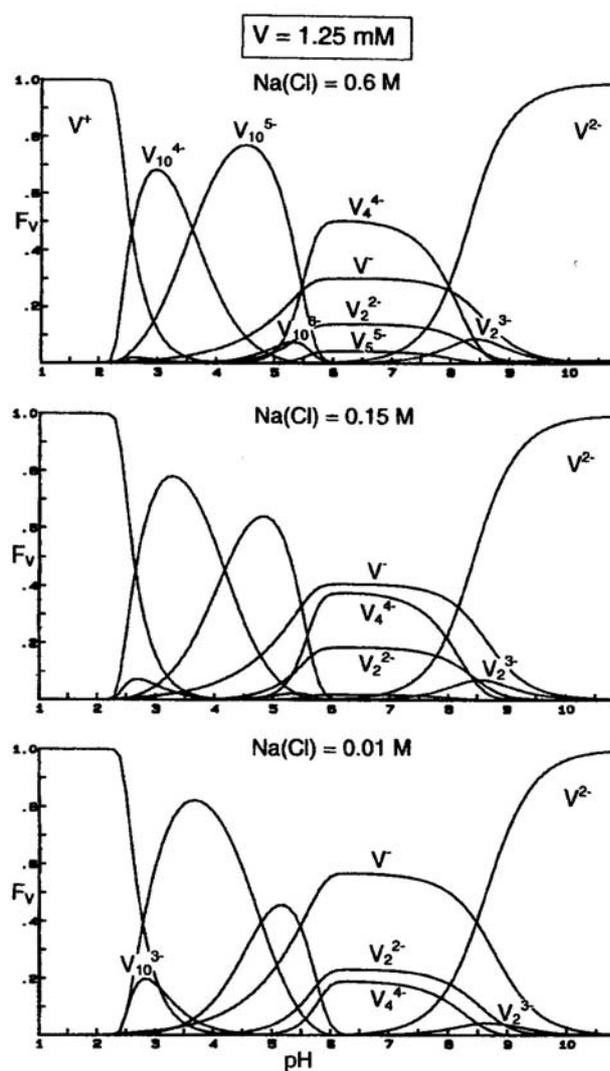


Figura 1.5 Diagramas de distribuição do vanádio, F_v , pelas diferentes espécies em função do pH para uma concentração total de vanádio, V , de 1,25 mM. São apresentados diagramas para três concentrações iônicas diferentes. F_v é definido como a razão entre a quantidade de vanádio na espécie e a concentração total de vanádio em solução. V^+ refere-se ao catião VO_2^+ (extraído da ref. 20).

Os desvios químicos RMN de ^{51}V para as diferentes espécies são apresentados na Figura 1.6, em função do pH, para dois meios de força iônica diferente. Excepto no caso dos tetramero, $c-V_4$, e pentâmero, V_5 , cíclicos, os desvios dependem do pH devido a protonação/desprotonação.

No decavanadato os átomos de vanádio encontram-se em três tipos de

ambientes químicos diferentes: dois átomos centrais (V_{10}), quatro átomos laterais (V'_{10}) e 4 átomos na parte superior e inferior (V''_{10}) (estrutura apresentada na Figura 1.4). São, por isso, detectadas nos espectros de RMN de ^{51}V três ressonâncias para estes átomos com a razão de intensidades 1:2:2.

A dependência dos desvios químicos RMN relativamente à força iónica do meio é significativa para as espécies de carga elevada²⁰, e.g. $c\text{-V}_4$ de carga -4 e o V_5 de carga -5, como se observa na Figura 1.6.

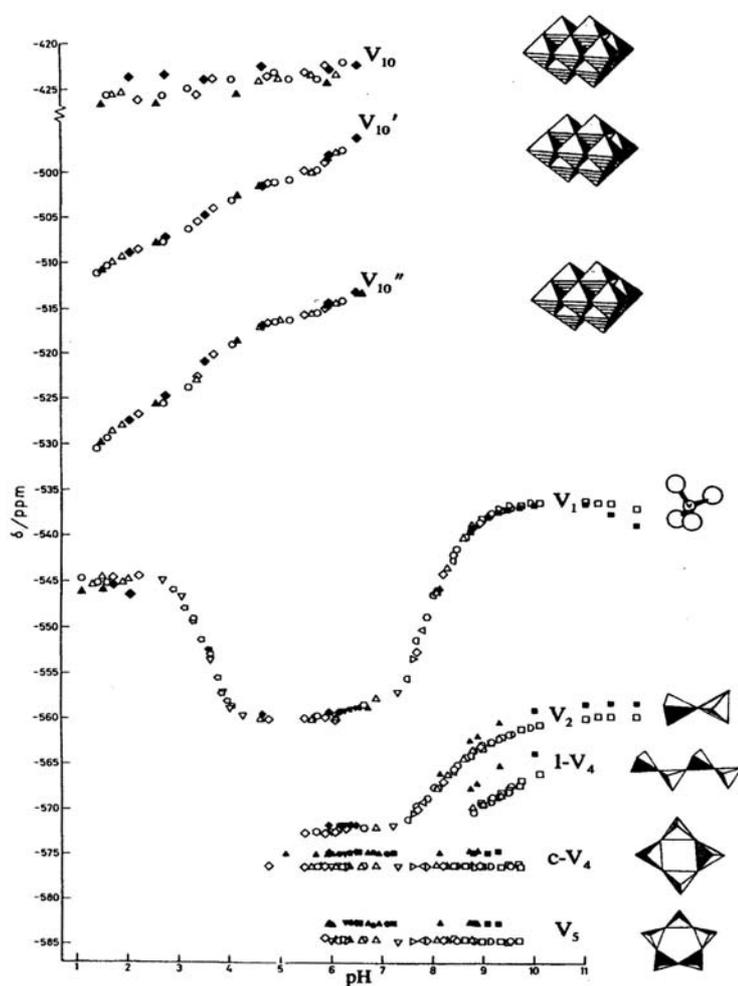


Figura 1.6 Desvios químicos RMN de ^{51}V em função do pH para o sistema $\text{H}^+/\text{H}_2\text{VO}_4^-$ para a gama de concentração de vanádio de 0,3 a 160 mM. Os símbolos abertos e preenchidos correspondem a resultados de RMN experimentais para soluções 0,60 M de NaClO_4 e 3,0 M de NaClO_4 , respectivamente. I-V_4 designa o tetrâmero linear (extraído da ref. 20).

1.3.2 Complexação com peróxido de hidrogénio

O vanádio(V) e o peróxido de hidrogénio reagem em solução aquosa para formar peroxovanadatos. Os equilíbrios são rapidamente atingidos, excepto a pH 10, em que o equilíbrio entre as espécies VX e VX₂ (X = H₂O₂; as notações utilizadas indicam apenas a proporção vanádio:peróxido no complexo) se estabelece ao fim de cerca de 45 minutos.

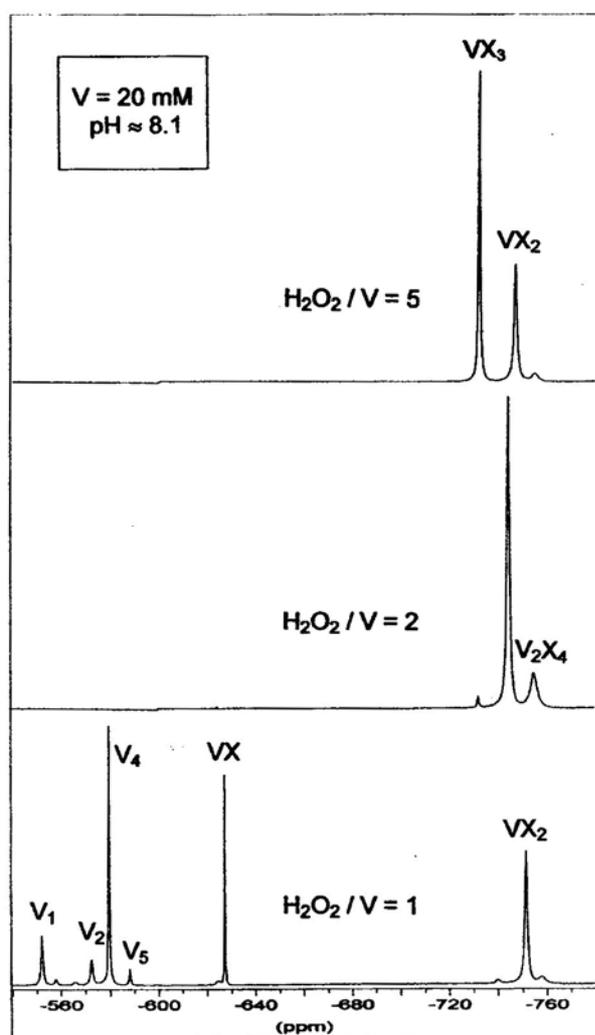


Figura 1.7 Espectros RMN de ⁵¹V de soluções com diferentes razões de concentração peróxido:vanádio. A concentração total de vanádio é 20 mM e pH 8,1 (extraído da ref. 22).

A complexação do vanádio com o peróxido de hidrogénio é bastante forte. Para uma razão de concentrações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}$ igual a 2 (Figura 1.7, espectro central), quase todo o vanádio está coordenado nos complexos VX_2 e V_2X_4 . Para uma razão molar de 5 (espectro superior) a espécie dominante é o peroxovanadato VX_3 e para a razão molar 1 a pH 8,1, não sendo o complexo VX tão estável quanto VX_2 , existe uma proporção substancial de vanádio envolvido em espécies do tipo vanadato (espécies V_1 , V_2 , V_4 e V_5) (espectro inferior na Figura 1.7).

A variação dos desvios químicos de ^{51}V em função do pH para todos os peroxovanadatos formados no sistema $\text{H}^+-\text{H}_2\text{VO}_4^--\text{H}_2\text{O}_2$ é apresentada na Figura 1.8 (a figura inclui ainda os desvios para algumas das espécies formadas no sistema $\text{H}^+-\text{H}_2\text{VO}_4^-$).

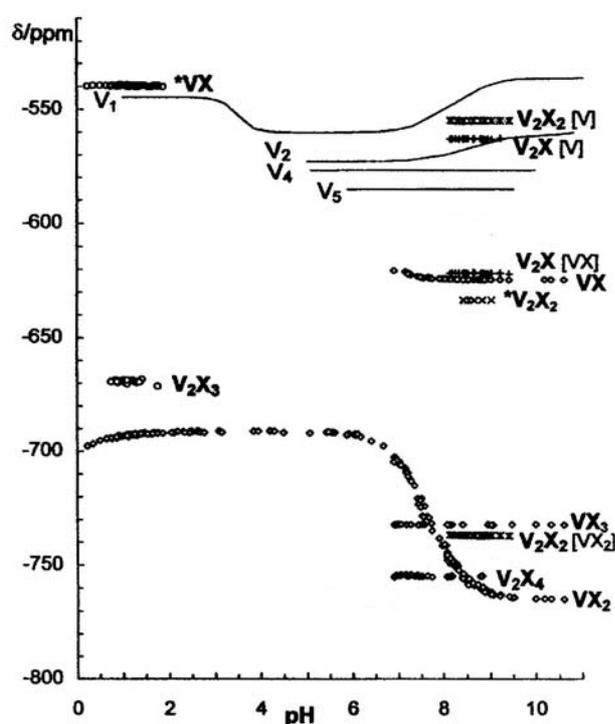


Figura 1.8 Desvios químicos de ^{51}V vs. pH para as espécies peroxovanadato formadas no sistema $\text{H}^+-\text{H}_2\text{VO}_4^--\text{H}_2\text{O}_2$. As linhas a cheio referem-se a algumas das espécies formadas no sistema $\text{H}^+-\text{H}_2\text{VO}_4^-$ (extraído da ref. 22).

A Figura 1.9 mostra a rápida decomposição do peróxido de hidrogénio a pH baixo. A pH ~ 5 a decomposição é mais lenta e a pH 7, 16 horas após a preparação das soluções, observa-se que praticamente não houve decomposição do peróxido.²²

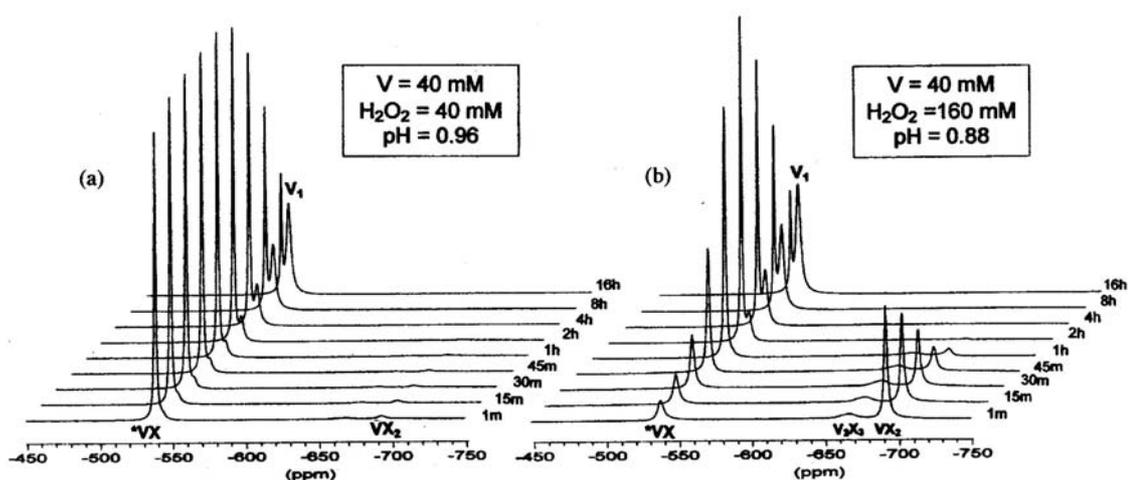


Figura 1.9 Sequências no tempo de espectros RMN de ^{51}V para soluções de razão de concentrações (a) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 1$ e (b) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 4$, onde se observa a decomposição do peróxido de hidrogénio (extraído da ref. 22).

A pH > 13,5 a espécie dominante é o tetraperoxovanadato dodecaédrico²³ $\text{V}(\text{O}_2)_4^{3-}$ ($\delta^{51}\text{V} = -742$ ppm).

Os diperoxovanadatos (VX_2) estão presentes em todo o intervalo de pH de 0-11, sendo que as espécies VX_2^{2-} (-764,5 ppm) e VX_2^- (-691,1 ppm) predominam em soluções ricas em peróxido.

A pH > 6,5 formam-se as espécies VX_3^{2-} (-732,2 ppm) e $\text{V}_2\text{X}_4^{3-}$ (-754,5 ppm). A espécie VX_3^{2-} é predominante a pH > 8 com peróxido de hidrogénio em excesso ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} > 3/1$). O dímero $\text{V}_2\text{X}_4^{3-}$ é favorecido para elevada concentração de vanádio, como esperado, e existe na gama de pH de 6 a 9.

Na região ácida, a pH < 3, para além da espécie VX_2^- , formam-se as espécies $^*\text{VX}^+$ (-539,5 ppm) e V_2X_3^+ (-669 ppm). $^*\text{VX}^+$ é o complexo dominante para a razão de concentrações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}$ igual a 1 e pH < 2 e dá à solução uma cor vermelho forte (ver Figura 1.9).

A Figura 1.10 apresenta a distribuição de vanádio pelas diferentes espécies em função do pH para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 2$. Observa-se, como seria de esperar, que as espécies VX_2^- e VX_2^{2-} são dominantes para esta razão molar a $\text{pH} > 2$. O diperoxovanadato $\text{V}_2\text{X}_4^{3-}$ torna-se predominante em concentrações mais elevadas. A Figura 1.11 apresenta a distribuição de vanádio para a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 1$. Para baixo pH (< 2), $^*\text{VX}^+$ é a espécie dominante. Na região de pH 2 – 8, aproximadamente 50% do vanádio está complexado em espécies VX_2 (ΣVX_2) encontrando-se o restante complexado em espécies do tipo vanadato. Em condições alcalinas forma-se o monoperóxovanadato²² VX^{2-} .

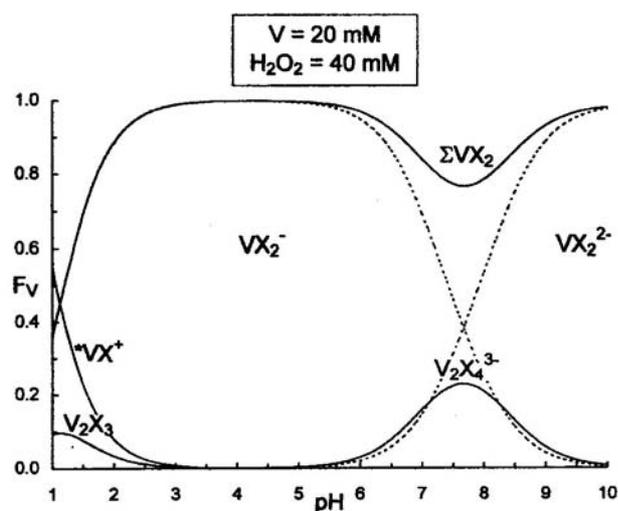


Figura 1.10 Diagrama de distribuição do vanádio, F_V , em função do pH para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 2$. As quantidades de VX_2^- e VX_2^{2-} estão indicadas por linhas a tracejado e a soma por uma linha contínua. F_V é definido como a razão entre a quantidade de vanádio na espécie e a concentração total de vanádio em solução (extraído da ref. 22).

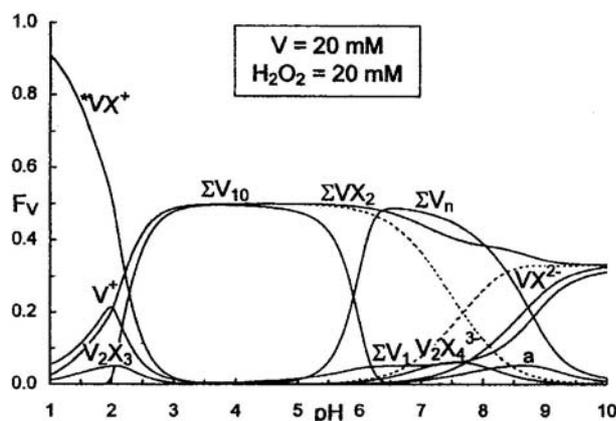


Figura 1.11 Diagrama de distribuição do vanádio em função do pH para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V} = 1$ e concentração de vanádio de 20mM. A curva designada 'a' representa a soma das quantidades das espécies minoritárias V_2X_3^- e $\text{V}_2\text{X}_2^{3-}$. As espécies monoméricas do tipo vanadato estão designadas por V^+ (VO_2^+) e ΣV_1 ($\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{HVO}_4^{2-}$) (extraído da ref. 22).

Campbell²³ e Harrison²⁴ sugeriram a fórmula química $[\text{V}_2(\text{OH})\text{O}_2(\text{O}_2)_4]^{3-}$ para a espécie $\text{V}_2\text{X}_4^{3-}$ (que observaram a $\delta^{51}\text{V} = -757$ ppm), $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ para VX_2^- (que observaram a $\delta^{51}\text{V} = -697$ ppm) e $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ para $*\text{VX}^+$ (que observaram a -543 ppm).

O grau de estabilização que ocorre quando moléculas de solvente (H_2O) coordenam ao monoperoxocatião $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ ($*\text{VX}^+$) foi analisado com cálculos *ab initio*.²⁵ Os resultados indicam que o máximo de estabilização é obtido com a coordenação de três moléculas de H_2O . Por outro lado, estudos realizados por espectrometria de massa baseada em ionização por "electrospray" (ESI-MS), em solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 a pH 1, indicam a existência em solução do monoperoxocatião $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ com 0, 1, 2, 3 e 4 moléculas de H_2O coordenadas, nas proporções 24:100:18:10:2, respectivamente.²⁶

1.3.3 Complexação com alguns ácidos α -hidroxicarboxílicos

Os ácidos α -hidroxicarboxílicos, devido à sua reconhecida importância biológica, representam um importante grupo de ligandos a considerar para complexação com o vanádio. Os aniões destes ácidos participam em vários processos bioquímicos básicos, *e.g.*, no ciclo de Krebs (malato, citrato, isocitrato), no ciclo de Cori (lactato), na fotorespiração (glicolato), etc. Adicionalmente, estes ácidos, possuindo os grupos hidroxilo e carboxilo, podem ser utilizados como modelos funcionais de ligandos mais complexos, nomeadamente dos ácidos de açúcares.

Em seguida, será dada atenção especial à complexação dos ácidos glicólico, láctico e málico com o vanádio(V), uma vez que o trabalho apresentado nesta tese centra-se no estudo dos peroxocomplexos de vanádio(V) com estes ligandos. A Figura 1.12 apresenta as projecções de Fischer dos ácidos.

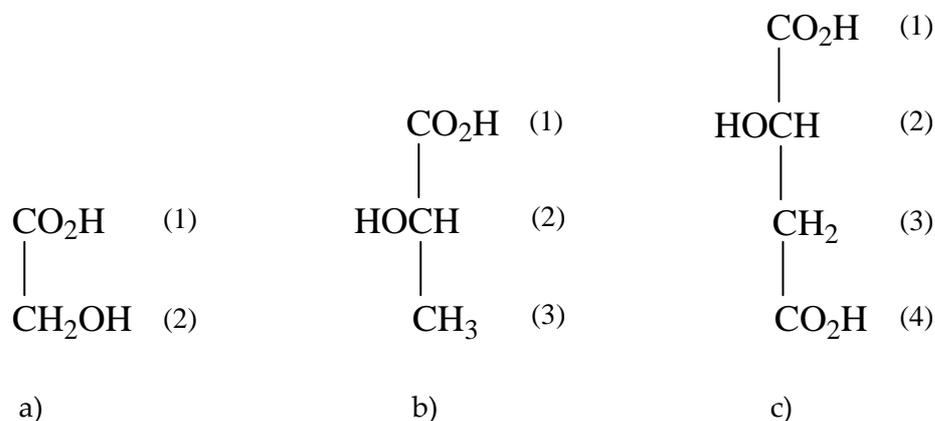


Figura 1.12 Projecções de Fischer dos ácidos (a) glicólico, (b) L-láctico e (c) L-málico.

Complexação com o ácido glicólico

No sistema V(V)-ácido glicólico em solução aquosa,^{27,28} formam-se dois complexos dominantes, de estequiometrias metal:ligando $n:n$ e $n:m$ ($n \geq m$), e alguns outros complexos em baixas concentrações. A Tabela 1.1 apresenta os desvios químicos RMN de ^1H , ^{13}C e ^{51}V dos complexos dominantes.

Tabela 1.1 Desvios químicos^a RMN de ^1H , ^{13}C e ^{51}V para o sistema V(V)-ácido glicólico (extraído da ref. 27).

| | | δ_{H} | δ_{C} | $\delta_{\text{V}}^{\text{b}}$ |
|-----------|-----------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| pH* = 3,1 | espécies livres | 4,28 (CH ₂) | 61,04 (CH ₂) 179,37 (CO ₂ H) | -502,0 -521,0 |
| | complexo a | 4,82 (CH ₂) ^c | 77,58 (CH ₂) 182,55 (CO ₂ H) | -525,6 |
| pH* = 5,0 | espécies livres | 4,02 (CH ₂) | 61,99 (CH ₂) 181,21 (CO ₂ H) | -496,5 -512,3 |
| | complexo a | 4,82 (CH ₂) ^c | 77,54 (CH ₂) 182,80 (CO ₂ H) | -525,6 |
| | complexo b | 4,67 (CH ₂) ^c | 76,30 (CH ₂) | -540,8 |
| | | | 183,12 (CO ₂ H) | |

^a Valores δ relativamente a DSS(^1H), TMS (^{13}C , usando δ_{C} (dioxano) = 67,4 ppm) e VOCl₃ (^{51}V) usado como referência externa.

^b Para o metal livre indicam-se apenas os principais sinais de V₁₀O₂₈⁶⁻ (espécie dominante na gama de pH considerada).

^c T = 275 K, para evitar interferência do sinal de OH.

Em estudos posteriores, de difracção de raios X, foi obtida²⁹ a estrutura apresentada na Figura 1.13 para um oxocomplexo de V(V) com o ácido glicólico. Neste complexo, de estequiometria metal:ligando 2:2, o anião glicolato(2-) coordena através do grupo carboxilato e do grupo álcool adjacente desprotonado, formando um anel de quelatação de cinco membros. Os átomos de oxigénio dos grupos álcool das duas unidades de ligando formam ponte entre os dois átomos de metal. Cada átomo de metal tem cinco átomos de oxigénio ligados a si, um de um grupo

carboxilato, dois de grupos álcool desprotonados e dois átomos de oxigênio oxo. A geometria em torno do vanádio é do tipo bipiramidal trigonal distorcida e as duas metades do complexo são equivalentes, devido à existência de um centro de inversão.²⁹

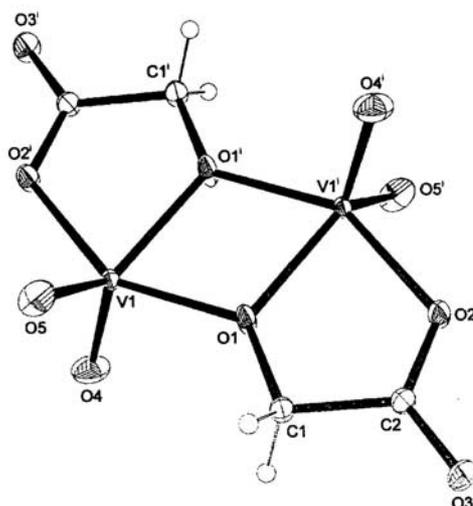


Figura 1.13 Estrutura do anião $[\text{VO}_2(\text{glic})_2]^{2-}$ (glic = glicolato) (extraído da ref. 29).

Complexação com o ácido láctico

Formam-se em solução aquosa^{27,28,30,31} quatro oxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico, dois deles em diferentes estados de protonação. Dois dos complexos são dominantes e têm estequiometrias metal:ácido 2:2 (complexo **a**) e 3:2 (complexo **b**); os complexos minoritários **c** e **d** têm estequiometrias 4:2 e 1:1. A Figura 1.14 apresenta os desvios químicos de ^{51}V para estas espécies em função do pH. Tanto o complexo **b** como o complexo **c** apresentam dois sinais de ^{51}V , designados, nessa figura, respectivamente por **b** e **b'** e **c** e **c'**.

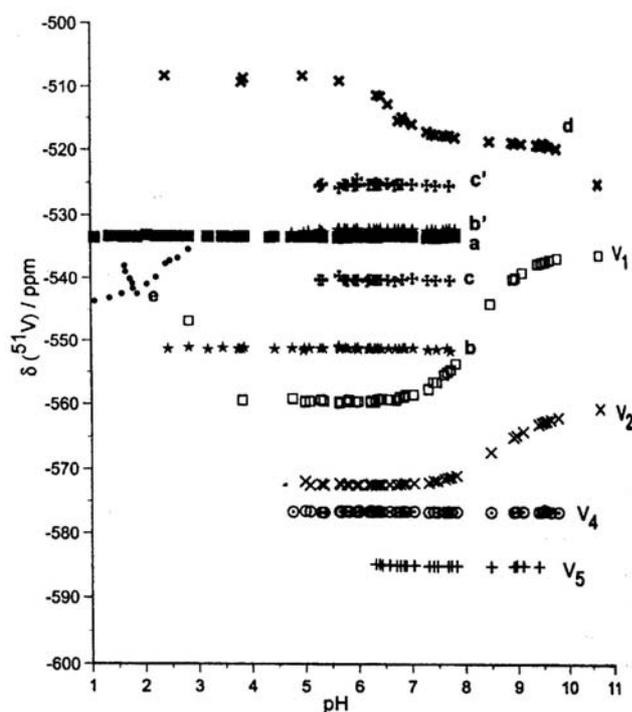


Figura 1.14 Desvios químicos de ^{51}V para as espécies formadas no sistema V(V)-ácido L-láctico em função do pH. As designações V_1 , V_2 , V_4 e V_5 referem-se aos oxoiões do metal já referidos na secção 1.3.1 (extraído da ref. 31).

Apresentam-se na Tabela 1.2 os desvios químicos de ^1H e ^{13}C dos complexos dominantes, **a** e **b**. Na Figura 1.15 observam-se as distribuições de metal e ligando pelas diferentes espécies formadas.

Tabela 1.2 Desvios químicos^a RMN de ¹H e ¹³C para oxocomplexos dominantes existentes o sistema V(V)–ácido L-láctico a pH* = 5,0 (extraído da ref. 27).

| | δ_H | δ_C |
|-----------------|-------------------------|----------------------------|
| espécies livres | 1,34 (CH ₃) | 20,48 (CH ₃) |
| | 4,12 (CH) | 69,23 (CH) |
| | | 183,80 (CO ₂ H) |
| complexo a | 1,55 (CH ₃) | 18,87 (CH ₃) |
| | 4,72 (CH) | 84,15 (CH) |
| | | 184,72 (CO ₂ H) |
| complexo b | 1,48 (CH ₃) | 18,87 (CH ₃) |
| | 4,63 (CH) | 83,13 (CH) |
| | | 185,30 (CO ₂ H) |

^a Valores δ relativamente a DSS (¹H) e TMS (¹³C, usando $\delta_C(\text{dioxano}) = 67,4$ ppm).

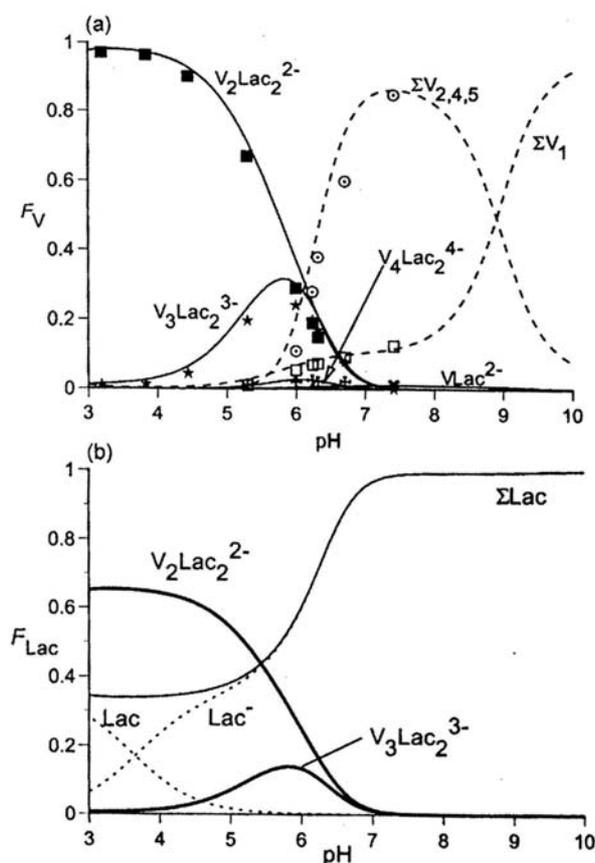


Figura 1.15 (a) Distribuição de vanádio no sistema V(V)–ácido L-láctico com $[V(V)]_{tot} = 10$ mM e $[\text{ácido láctico}]_{tot} = 15$ mM. (b) Distribuição de lactato com $[V(V)]_{tot} = 10$ mM e $[\text{ácido láctico}]_{tot} = 15$ mM; as espécies minoritárias $V_4Lac_2^{4-}$ e $VLac^{2-}$ foram omitidas para clareza do gráfico (extraído da ref. 31).

Foram propostas estruturas do tipo das apresentadas na Figura 1.16 para os complexos **a**, **b** e **d**.³⁰

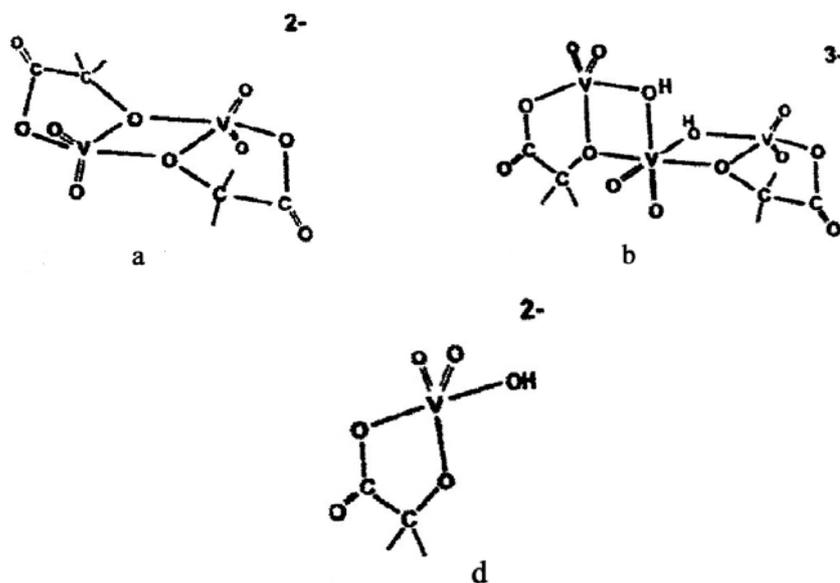


Figura 1.16 Tipos de estruturas propostas para os principais oxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-láctico em solução aquosa (extraído da ref 30).

Apesar de em solução aquosa serem observados diversos tipos de estequiometria e modos de coordenação para os oxocomplexos do ácido L-láctico, apenas são conhecidas estruturas de estado sólido²⁹ para o oxocomplexo de estequiometria 2:2 (complexo **a**) (Figura 1.17).

Ao contrário do que acontece no complexo homólogo com o ácido glicólico, neste caso os dois centros de coordenação são ligeiramente diferentes, com diferenças nos comprimentos das ligações ao metal nas duas metades da unidade dimérica inferiores a 0,03 Å.

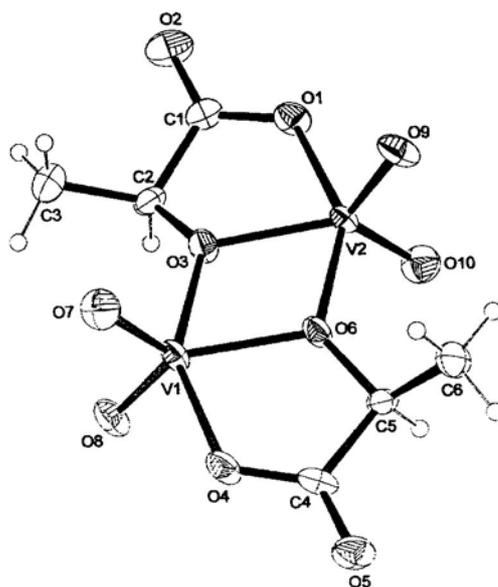


Figura 1.17 Estrutura do anião $[[VO_2(L-lact)]_2]^{2-}$ (lact = lactato) (extraído da ref. 29).

Complexação com o ácido málico

Em solução formam-se dois oxocomplexos de V(V) com o ácido L-málico^{27,28} na gama de pH 2,0 – 6,5, ambos de estequiometria metal:ácido *n:n*. No complexo **a**, dominante até pH* \cong 4,2, o ligando coordena ao metal através dos três grupos funcionais, como indicado pelos desvios químicos de ¹³C para o ligando neste complexo (Tabela 1.3). No complexo **b**, o único complexo presente a partir de pH* \cong 5, o ligando coordena através do grupo carboxílico do carbono C₍₁₎ e do grupo álcool adjacente.

Tabela 1.3 Desvios químicos^a RMN de ¹H, ¹³C e ⁵¹V para o sistema V(V)–ácido L-málico a pH* = 4,8 (extraído da ref. 27).

| | δ_H | J_{HH}/Hz | δ_C | δ_V^b |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|--|--------------|
| espécies livres | 2,49 (CH ₂ , A) | 15,7 ($ J_{AB} $) | 42,31 (CH ₂) | -496,5 |
| | 2,74 (CH ₂ , B) | 8,2 (J_{AX}) | 70,52 (CH) | -512,3 |
| | 4,34 (CH, X) | 2,7 (J_{BX}) | 179,24 (C ₍₁₎ O ₂ H) | |
| | | | 176,92 (C ₍₄₎ O ₂ H) | |
| complexo a | 2,99 (A ou B) | 17,5 ($ J_{AB} $) | 39,30 (CH ₂) | |
| | 3,06 (B ou A) | 1,7 (J_{AX} ou J_{BX}) | 84,46 (CH) | -534,4 |
| | 4,79 (X) | 5,0 (J_{BX} ou J_{AX}) | 183,63 (C ₍₁₎ O ₂ H) | |
| | | | 181,39 (C ₍₄₎ O ₂ H) | |
| complexo b | 2,87 (A ou B) | 15,6 ($ J_{AB} $) | 40,56 (CH ₂) | |
| | 2,91 (B ou A) | 4,2 (J_{AX} ou J_{BX}) | 79,50 (CH) | -546,2 |
| | 5,26 (X) | 9,8 (J_{BX} ou J_{AX}) | 183,71 (C ₍₁₎ O ₂ H) | |
| | | | 177,44 (C ₍₄₎ O ₂ H) | |

^a Valores δ relativamente a DSS(¹H), TMS (¹³C, usando $\delta_C(\text{dioxano}) = 67,4$ ppm) e VOCl₃ (⁵¹V) usado como referência externa.

^b Para o metal livre indicam-se apenas os principais sinais de V₁₀O₂₈⁶⁻ (espécie dominante na gama de pH considerada).

Na Figura 1.18 apresenta-se a estrutura obtida por difracção de raios X para um oxocomplexo do ácido D,L-málico em que o ligando coordena ao metal através do grupo carboxílico do carbono C₍₁₎ e do grupo álcool adjacente.²⁹

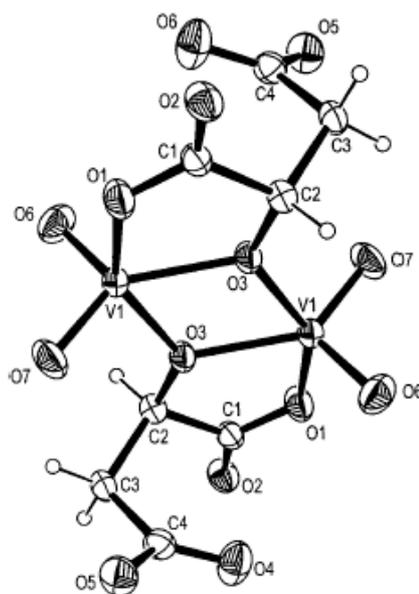


Figura 1.18 Estrutura do anião $[\{VO_2(\text{malat})\}_2]^{2-}$ (malat = malato) (extraído da ref. 29).

As estruturas de estado sólido caracterizadas para estes (e para outros) ácidos α -hidroxicarboxílicos podem ser descritas como sendo complexos dinucleares com dois centros metálicos de número de coordenação cinco ligados por duas pontes formadas pelos oxigénios dos grupos hidroxilo dos ligandos. A geometria em torno dos átomos de vanádio é do tipo bipiramidal trigonal distorcida ou piramidal tetragonal. O esquema da Figura 1.19 apresenta a unidade estrutural básica destes complexos.³²

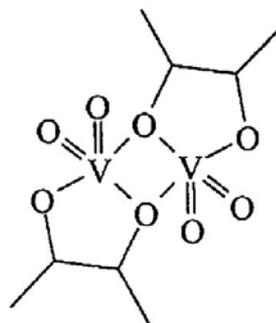


Figura 1.19 Representação esquemática da unidade estrutural básica dos oxocomplexos de vanádio(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos caracterizados até à actualidade (extraído da ref. 32).

1.4 Teoria dos funcionais da densidade no cálculo de desvios químicos RMN

Os parâmetros RMN reflectem a estrutura electrónica particular de uma molécula e são sensíveis aos pormenores de estrutura e de ligação química. Assim, o cálculo de parâmetros RMN através de métodos da mecânica quântica constitui uma importante ferramenta de análise estrutural, permitindo quer a previsão de espectros RMN para sistemas de estrutura conhecida, quer a previsão de estruturas em casos de incerteza, através da comparação entre os parâmetros RMN experimentais e os calculados para os diferentes modelos em hipótese. Por outro lado, possibilita a obtenção de informação qualitativa sobre as ligações químicas na molécula.³³ Simultaneamente, a concordância entre os parâmetros RMN calculados e os observados experimentalmente possibilita a validação dos métodos computacionais utilizados, o que proporciona alguma garantia de exactidão para cálculo de parâmetros RMN que possam não ser conhecidos experimentalmente.³⁴

Algumas correlações entre desvios químicos RMN e parâmetros cinéticos e actividades catalíticas foram encontradas para compostos de metais de transição. De um ponto de vista prático, estas correlações são bastante úteis, uma vez que quantidades que são difíceis de determinar, tais como constantes de velocidade de reacções, etc., podem ser estimadas a partir de parâmetros RMN.³⁵

O cálculo de parâmetros RMN permite ainda a interpretação desses parâmetros em resultado das contribuições individuais de orbitais moleculares localizadas (ou deslocalizadas, ou combinação dos dois tipos), possibilitando uma melhor compreensão dos factores estruturais e de ligação química que determinam os desvios químicos.³³

Os maiores progressos no desenvolvimento de métodos de cálculo de desvios químicos RMN verificaram-se nos últimos 15 anos. A criação de variantes do

método *coupled* Hartree-Fock (CHF) (e.g., as aproximações *Individual Gauge for Localized Orbitals* - IGLO e *Gauge Including Atomic Orbitals* - GIAO) constituiu um avanço extremamente importante uma vez que possibilitou o tratamento quantitativo de sistemas de tamanho significativo. Estes avanços envolveram fundamentalmente moléculas dos elementos representativos. Os principais problemas que impediam o tratamento quantitativo de compostos de metais de transição advinham da importância dos efeitos de correlação electrónica nestes compostos e do elevado tamanho dos sistemas de interesse químico. Desde o início dos anos 90 foram criadas (e aplicadas no cálculo de desvios químicos de elementos representativos) aproximações pós-Hartree-Fock com inclusão dos efeitos de correlação electrónica. Estes métodos têm, no entanto, um custo computacional demasiado elevado no presente para poderem ser aplicados a complexos e agregados de metais de transição de tamanho elevado. Os métodos de DFT vieram resolver este problema, uma vez que permitem incluir os efeitos de correlação electrónica, através do funcional de correlação, com um custo computacional menor que o de um tratamento de Hartree-Fock.^{36,37} Mas, os efeitos de troca, ao combinar com os de correlação, não podem, em geral, ser dados de forma exacta, como acontece na teoria de Hartree-Fock, uma vez que há um cancelamento de erros entre aproximações do mesmo tipo para a troca e a correlação.

1.4.1 Introdução à teoria dos funcionais da densidade

Densidade electrónica

Num sistema polieletrónico (N electrões), como um átomo, uma molécula ou um sólido, o número de electrões por unidade de volume no estado fundamental é a densidade electrónica. Designa-se esta quantidade por $\rho(\mathbf{r})$ e a sua expressão como funcional (função de função) de Ψ é

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1.1)$$

onde \mathbf{r}_i são as coordenadas espaciais dos electrões. Para simplificar as expressões não consideramos o spin nesta e nas seguintes secções. A densidade é uma função não negativa das três variáveis espaciais, x , y e z , cujo integral sobre todo o volume corresponde ao número total de electrões:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (1.2)$$

A teoria dos funcionais da densidade permite substituir a complicada função de onda de N electrões $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, que depende de $3N$ variáveis, pela muito mais simples densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$, que depende apenas de três variáveis.

O modelo de Thomas-Fermi

A teoria dos funcionais da densidade baseia-se em ideias introduzidas por Thomas e Fermi no final dos anos 20. Na aproximação desenvolvida por estes autores, a energia cinética do sistema é um funcional da densidade electrónica, considerando localmente um sistema electrónico homogéneo de electrões independentes com a mesma densidade nesse ponto do sistema verdadeiro. O funcional da energia cinética que Thomas e Fermi aplicaram a electrões atómicos é

(utilizam-se unidades atómicas):

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,871. \quad (1.4)$$

Este funcional permite obter um valor aproximado da energia cinética electrónica do gás não-homogéneo de uma maneira simples a partir da densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Para calcular a energia total no modelo de Thomas-Fermi, consideram-se apenas as energias electrostáticas de atracção electrão-núcleo e de repulsão electrão-electrão, isto é, desprezam-se as energias de troca e de correlação. O funcional de Thomas-Fermi para a energia de um átomo é, assim, dado por:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.5)$$

onde Z é o número atómico. Para moléculas, para além de se somar as energias de interacção electrões-núcleos, devem acrescentar-se ainda as energias de repulsão núcleo-núcleo. O primeiro termo do lado direito da equação (1.5) representa, como vimos, uma aproximação para a energia cinética do sistema electrónico não-homogéneo. O segundo e terceiro termos representam, respectivamente, as energias de interacção clássicas electrão-núcleo e electrão-electrão (termo de Hartree) para o sistema electrónico de densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Para o estado fundamental, a densidade electrónica deve minimizar o funcional da energia $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$, impondo a restrição de o número total de electrões no átomo,

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

ser constante. A densidade electrónica do estado fundamental obtém-se pelo princípio variacional

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (1.7)$$

que dá origem à equação de Euler-Lagrange

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2. \quad (1.8)$$

Da resolução desta equação, obtém-se a densidade electrónica do estado fundamental que, inserida em (1.5), permite obter a energia total do sistema.

Ao longo dos anos foram propostas várias modificações e aperfeiçoamentos da teoria de Thomas-Fermi. O método original, sendo atraente pela sua simplicidade, falha no que respeita à previsão da existência de moléculas: o método não prevê a ligação molecular. Além disso, a sua exactidão é também baixa em cálculos atómicos, comparativamente com outros métodos. Tal levou a que este método, mesmo sujeito a refinamentos, deixasse de ser considerado para cálculos quantitativos em sistemas atómicos, moleculares e de estado sólido. A situação mudou, no entanto, radicalmente, quando Hohenberg e Kohn apresentaram teoremas que mostram que o modelo de Thomas-Fermi representa uma aproximação a uma teoria em princípio exacta, a teoria dos funcionais da densidade.

Os teoremas de Hohenberg–Kohn

Para um sistema de N electrões sujeito à atracção de vários núcleos de cargas Z_α , o potencial $v(\mathbf{r})$ a que os electrões estão sujeitos,

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}, \quad (1.9)$$

determina completamente o hamiltoniano do sistema ($v(\mathbf{r})$ define a moldura nuclear da molécula ou sólido que, juntamente com o número de electrões, determina todas as propriedades físico-químicas). Assim, N e $v(\mathbf{r})$ determinam todas as

propriedades do estado fundamental (consideram-se apenas estados fundamentais não-degenerados, embora seja possível estender a teoria a estados fundamentais degenerados e também, embora seja terreno mais difícil, a estados excitados). O primeiro teorema de Hohenberg–Kohn legitima o uso da densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como variável fundamental. Este teorema afirma que *o potencial $v(\mathbf{r})$ é determinado, a menos de uma constante, pela densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$* . Uma vez que ρ determina também o número de electrões (ver equação (1.2)), segue-se que $\rho(\mathbf{r})$ determina também a função de onda Ψ do estado fundamental e todas as outras propriedades electrónicas do sistema, nomeadamente a energia total $E[\rho]$ do estado fundamental,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \end{aligned} \quad (1.10)$$

onde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (1.11)$$

com $V_{ne}[\rho]$ a energia potencial correspondente à interacção entre electrões e núcleos e $V_{ee}[\rho]$ a energia potencial correspondente à interacção entre electrões, não depende do potencial externo.

O segundo teorema de Hohenberg–Kohn traduz o princípio variacional para a energia. O teorema afirma que, *para uma densidade hipotética $\hat{\rho}(r)$, tal que $\hat{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \hat{\rho}(r)dr = N$,*

$$E_0 \leq E[\hat{\rho}], \quad (1.12)$$

onde $E[\hat{\rho}]$ é o funcional da energia da equação (1.10).

O princípio variacional (1.12) exige que a densidade do estado fundamental satisfaça o princípio de estacionaridade

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (1.13)$$

que dá origem à equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.14)$$

Se o funcional $F[\rho]$ fosse exactamente conhecido, a equação (1.13) seria uma equação exacta para a densidade electrónica do estado fundamental. Note-se que $F[\rho]$ de (1.11) não depende do potencial $v(\mathbf{r})$, o que significa que $F[\rho]$ é um funcional universal da $\rho(\mathbf{r})$. Logo que se consiga uma forma (aproximada) de $F[\rho]$, este método pode ser aplicado a qualquer sistema. Vimos já uma aproximação, pouco exacta, ao funcional $F[\rho]$, quando apresentámos o modelo de Thomas–Fermi (primeiro e terceiro termos do lado direito da equação (1.5)).

As equações de Kohn–Sham

Como esquema prático, Kohn e Sham desenvolveram um método relativamente simples de calcular a energia de um sistema de muitos electrões sem interacções entre si. Consideraram um sistema fictício de N electrões independentes (electrões que interagem directamente apenas por via do princípio de exclusão de Pauli), cujo hamiltoniano é dado por

$$H_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{s,i}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

(o índice s lembra que o sistema de electrões não tem interacções; $v_{s,i}(\mathbf{r})$ é o potencial de partícula única a que está sujeito o electrão i). A densidade do sistema fictício é a mesma que a densidade do verdadeiro estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$. Para um sistema deste tipo, o estado fundamental é descrito por um determinante de Slater feito de orbitais ψ_i que satisfazem as equações

$$h_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.16)$$

A energia cinética total e a densidade são dadas, respectivamente, por:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.17)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.18)$$

A quantidade $T_s[\rho]$ não é, no entanto, a energia cinética exacta de um sistema de electrões com interacções. Reescrevendo a equação (1.11) de modo a separar esta componente da energia cinética, tem-se:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.19)$$

onde $J[\rho]$ é a energia de interacção clássica electrão-electrão (termo de Hartree) e

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (1.20)$$

$E_{xc}[\rho]$ é a chamada energia de troca e correlação, que contém a diferença entre T e T_s e a parte não clássica de $V_{ee}[\rho]$.

A equação de Euler-Lagrange torna-se agora

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.21)$$

onde o potencial de Kohn-Sham (KS) é definido como

$$\begin{aligned} v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.22)$$

com o potencial de troca e correlação

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.23)$$

Para um determinado $v_s(r)$, obtemos a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaz a equação (1.21) resolvendo as N equações para um electrão :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.24)$$

Aqui, v_s depende de $\rho(\mathbf{r})$ através de (1.23); assim, (1.18), (1.22) e (1.24) devem ser resolvidas auto-consistentemente. Inicia-se o processo com uma $\rho(\mathbf{r})$ hipotética, constrói-se o potencial $v_s(\mathbf{r})$ a partir de (1.22) e obtém-se uma nova $\rho(\mathbf{r})$ a partir de (1.24) e (1.18). A energia total pode então ser calculada usando a expressão

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (1.25)$$

com $F[\rho]$ definido em (1.19). As equações (1.18) e (1.22) a (1.24) são as equações de Kohn–Sham.

A energia de troca e correlação

As equações de Kohn–Sham, embora incorporem a energia cinética $T_s[\rho]$, que é exacta para um sistema de electrões independentes, deixam no entanto o funcional $E_{xc}[\rho]$ da equação (1.19) por definir. É necessária uma forma explícita de $E_{xc}[\rho]$ para resolver as equações de Kohn–Sham. A procura de um funcional $E_{xc}[\rho]$ continua a ser o maior desafio na teoria dos funcionais da densidade. Apresentam-se em seguida alguns aspectos da aproximação mais simples, a *local-density approximation* (LDA), introduzida por Hohenberg e Kohn.

A energia de troca e correlação é dada, na LDA, por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\mathbf{r}, \quad (1.26)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de electrões homogéneo distribuídos num fundo uniforme de carga positiva. O correspondente

potencial de troca e correlação de (1.22) fica

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (1.27)$$

e as orbitais de Kohn–Sham ficam

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.28)$$

A resolução auto-consistente de (1.28) define a LDA.

A função $\varepsilon_{xc}[\rho]$ pode ser dividida nas contribuições de troca e correlação:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]. \quad (1.29)$$

O primeiro termo tem forma analítica simples. Existem actualmente diversos funcionais que descrevem $\varepsilon_c[\rho]$. O uso da LDA, apesar de apenas ser justificado em sistemas com densidades quase homogêneas, pode fornecer resultados com alguma precisão mesmo em sistemas de densidade fortemente oscilante. Essa precisão não é, no entanto, excelente. Foi proposta uma aproximação para $E_{xc}[\rho]$ com vista a reduzir os erros da LDA que inclui, para além da dependência da densidade $\rho(\mathbf{r})$, a dependência do gradiente da densidade, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Esta aproximação, que fornece melhores resultados que a LDA, foi designada de *generalized gradient approximation* (GGA).³⁸ Mais recentemente, foi proposta uma aproximação designada de *meta-generalized gradient approximation* (MGGA), que inclui, para além de $\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla\rho(\mathbf{r})$, a densidade da energia cinética, ou, o que vem a ser equivalente, o laplaciano da densidade, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

1.4.2 Constante de protecção magnética nuclear. Equação de Ramsey

A aplicação de um campo magnético estático, \mathbf{B}_0 , a um átomo isolado, com simetria esférica, induz correntes eléctricas em torno do núcleo, que criam, por sua vez, um campo magnético \mathbf{B}' que, na posição do núcleo, se opõe a \mathbf{B}_0 (efeito diamagnético):³⁹

$$\mathbf{B}' = -\sigma\mathbf{B}_0 \quad (1.30)$$

A constante de proporcionalidade σ é designada por constante de protecção magnética do núcleo em questão. Para átomos que integram moléculas esta constante é, na realidade, um tensor:

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

Numa molécula, mesmo no caso de esta ter camadas fechadas, para além de correntes induzidas que conduzem a uma contribuição diamagnética para $\tilde{\sigma}$, haverá correntes induzidas por \mathbf{B}_0 que determinam um efeito de sinal oposto, uma contribuição paramagnética:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}^d + \tilde{\sigma}^p \quad (1.32)$$

A função de onda electrónica de uma molécula na presença de um campo magnético estático \mathbf{B}_0 (tratado como perturbação ao sistema) pode ser descrita com base numa combinação linear do estado fundamental Ψ_0 com os estados excitados $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{n \neq 0} c_n \Psi_n \quad (1.33)$$

Esta expressão pode escrever-se:

$$\Psi = \Psi_0 - \beta B_0 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_n | L_z | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \Psi_n \quad (1.34)$$

em que se considerou $B_0 \equiv B_z$; β é o magnetão de Bohr, L_z a componente z o operador de momento angular orbital e $E_n - E_0$ é a diferença de energias entre os estados excitados e o estado fundamental.

Definindo $\langle B'_z \rangle = \langle \Psi | B'_z | \Psi \rangle$ como o valor expectável de B'_z , obtém-se para um dos valores principais do tensor $\tilde{\sigma}$,

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= -\frac{\langle B'_z \rangle}{B_0} = \\ &= \frac{\mu_0}{8\pi} \cdot \langle \Psi_0 | \sum_i \frac{x_i^2 + y_i^2}{r_i^3} | \Psi_0 \rangle - \\ &\quad - \frac{\mu_0}{8\pi} \cdot \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_i l_{iz} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \sum_i r_i^{-3} l_{iz} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle \Psi_0 | \sum_i r_i^{-3} l_{iz} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \sum_i l_{iz} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \end{aligned} \quad (1.35)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e l_{iz} o operador de momento angular orbital do electrão i . Esta equação foi obtida pela primeira vez por N. F. Ramsey, sendo por isso conhecida por equação de Ramsey. Expressões semelhantes a (1.35) obtêm-se para os outros componentes principais de $\tilde{\sigma}$, isto é, σ_{xx} e σ_{yy} . O valor médio de $\tilde{\sigma}$ é dado por:

$$\sigma = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (1.36)$$

Este valor corresponde à constante de protecção nuclear isotrópica (σ_{iso}), obtida para líquidos, gases e soluções isotrópicas. Nestes casos, devido aos movimentos moleculares rápidos e isotrópicos, não é possível obter experimentalmente as diferentes componentes do tensor σ , correspondendo o valor observado à média das três componentes principais.

1.4.3 Aproximações UDFT e SOS-DFPT no cálculo de desvios químicos RMN

Como já foi referido, a DFT é particularmente adequada ao estudo de complexos de metais de transição, por permitir a inclusão dos efeitos de correlação electrónica com um custo computacional razoável. No entanto, os teoremas fundamentais da DFT – teoremas de Hohenberg e Kohn – foram formulados para um sistema na ausência de um campo magnético. Considerando a ocorrência de um campo magnético, o funcional de troca e correlação deve depender do campo, ou seja, seriam necessários funcionais de troca e correlação dependentes da corrente electrónica, induzida pelo campo magnético.³⁷ Foram desenvolvidas algumas teorias e modelos de DFT que têm em conta a corrente electrónica,⁴⁰⁻⁴² designadas por *Current Density Functional Theory* (CDFT), uma das quais desenvolvida por Vignale e Rasolt.⁴⁰ Esta última foi concretizada num programa computacional (ver ref. 43). No âmbito do modelo que utilizaram, estes autores verificaram que as contribuições dependentes da corrente para os desvios químicos RMN eram muito pequenas e não melhoravam a concordância dos valores teóricos com os desvios químicos experimentais.

Ao nível da teoria de Hartree-Fock, a aplicação da teoria de perturbações para descrever a resposta a um campo magnético, como uma constante de protecção magnética nuclear, dá origem a equações designadas de *coupled* Hartree-Fock (CHF). A mesma aproximação no quadro de Kohn-Sham, com funcionais (não dependentes da corrente) locais ou com correcções de gradiente, dá origem a equações designadas *uncoupled* DFT (UDFT). Este método (UDFT), obtido sem considerar termos dependentes da corrente, fornece resultados surpreendentemente bons.³⁶ No primeiro caso de concretização eficiente do método UDFT foi utilizada a aproximação IGLO.^{44,45} Entretanto, surgiram também várias realizações do método UDFT usando as aproximações GIAO^{43,46-48} e LORG (*Localized Orbital Local Gauge Origin*).⁴⁹

Embora, de um modo geral, haja boa concordância entre os valores de desvios químicos calculados com a aproximação UDFT e os valores experimentais, em alguns casos estes cálculos tendem a sobrestimar o termo paramagnético. No sentido de corrigir este problema, Malkin e colaboradores,⁵⁰ fazendo uso de uma representação *sum-over-states* das equações UDFT, introduziram uma correcção ao termo paramagnético do tensor de protecção magnética nuclear. Esta aproximação foi designada *Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory* (SOS-DFPT), tendo sido desenvolvidas várias expressões para o termo de correcção. Omitindo o termo de correcção na expressão do termo paramagnético, obtém-se a aproximação UDFT (neste enquadramento designada de aproximação SOS-DFPT de ordem zero).

Apresentam-se em seguida as equações⁵⁰ dos métodos SOS-DFPT LOC1+IGLO e SOS-DFPT de ordem zero+IGLO, usados no código utilizado neste trabalho para o cálculo do tensor de protecção magnética nuclear, $\tilde{\sigma}$.

Método SOS-DFPT LOC1 + IGLO

Utilizam-se as seguintes equações para cálculo do tensor $\tilde{\sigma}$, em que o índice ⁽⁰⁾ corresponde a funções e operadores não perturbados, o índice ⁽¹⁾, corresponde a termos de primeira ordem relativamente ao campo magnético, a representa uma orbital virtual, m , k , j e n representam orbitais moleculares ocupadas (m representa uma orbital molecular canónica e k , j e n representam orbitais moleculares localizadas).

$$\sigma_{uv} = \sigma_{uv}^d + \sigma_{uv}^{p0} + \sigma_{uv}^{p1}, \quad u, v = \{x, y, z\}, \quad (1.37)$$

$$\sigma_{uv}^d = 2 \sum_k \langle k | h_{uv}^{11} | k \rangle, \quad (1.38)$$

$$\sigma_{uv}^{p0} = -2 \sum_k \sum_j \langle k | h_u^{01} | j \rangle \langle j | (\Lambda_j - \Lambda_k)_v | k \rangle, \quad (1.39)$$

$$\sigma_{uv}^{p1} = -4 \sum_k \sum_a \langle k | h_u^{01} | a \rangle \beta_{ak}(v), \quad (1.40)$$

com os operadores

$$h_u^{01} = -\frac{1}{c} \frac{l_{au}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^3}, \quad (1.41)$$

$$h_u^{11} = \frac{1}{2c^2} \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)\delta_{uv} - (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)_u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)_v}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^3}, \quad (1.42)$$

onde \mathbf{R}_α é a posição do núcleo α , \mathbf{R}_k é a origem padrão para a orbital molecular k e

$$l_{au} = \{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \times \nabla\}_u, \quad (1.43)$$

$$(\Lambda_j)_v = -\frac{1}{2c} (\mathbf{R}_j \times \mathbf{r})_v,$$

e (1.44)

$$\beta_{ak}(v) = \sum_m \left\{ \frac{\sum_n \left(-\frac{1}{2c} \langle a | l_{nv} | n \rangle + \sum_j \langle a | (\Lambda_n - \Lambda_j)_v | j \rangle \langle j | F^0 | n \rangle \right) U_{nm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_a - \Delta E_{m \rightarrow a}^{xc}} \right\} \times U_{km}, \quad (1.45)$$

onde F^0 é o hamiltoniano não perturbado da DFT, U_{nm} é uma matriz unitária de uma transformação das orbitais moleculares canónicas em orbitais moleculares localizadas e ε_m é a energia da orbital m . O termo de correcção $\Delta E_{m \rightarrow a}^{xc}$ é na aproximação LOC1:

$$\Delta E_{m \rightarrow a}^{xc} = (1/3) C_x \int \rho^\uparrow(\mathbf{r})^{-2/3} \rho_m(\mathbf{r}) \rho_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.46)$$

com

$$C_x = (3/2)(3/4\pi)^{1/3} \quad (1.47)$$

e ρ^\uparrow a densidade electrónica total com o mesmo spin da orbital ocupada m ,

$$\rho^\uparrow = \sum_m^{oc} \rho_m, \quad (1.48)$$

$$\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow, \quad (1.49)$$

$$\rho_m = \psi_m^* \psi_m. \quad (1.50)$$

Método SOS-DFPT de ordem zero + IGLO

Mantêm-se todas as equações do método SOS-DFPT LOC1 + IGLO, apenas com modificação do termo $\beta_{ak}(v)$ para:

$$\beta_{ak}(v) = \sum_m \left\{ \frac{\sum_n \left(-\frac{1}{2c} \langle a | l_{nv} | n \rangle + \sum_j \langle a | (\Lambda_n - \Lambda_j)_v | j \rangle \langle j | F^0 | n \rangle \right) U_{nm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_a} \right\} \times U_{km}. \quad (1.51)$$

Capítulo 2

Metodologia experimental

2.1 Sistemas e síntese inorgânica

Sistemas químicos

Indicam-se a seguir os sistemas químicos que foram objecto de análise neste trabalho. Todos os sistemas foram considerados em solução aquosa.

Sistema 1: V(V) – ácido glicólico – H₂O₂

Sistema 2: V(V) – ácido L-láctico – H₂O₂

Sistema 3: V(V) – ácido L-málico – H₂O₂

Procedeu-se, igualmente, a uma análise breve dos seguintes sub-sistemas, já analisados na literatura por outros autores, no sentido de os caracterizar por RMN em condições experimentais próximas das da análise dos sistemas 1 – 3.

Sub-sistemas: Ácido glicólico, ácido L-láctico, ácido L-málico, V(V) – H₂O₂, V(V) – ácido glicólico, V(V) – ácido L-láctico e V(V) – ácido L-málico, em solução aquosa.

Reagentes

O vanádio foi utilizado na forma de metavanadato de amónio de grau de pureza analítico, tendo sido adquirido da BDH-Chemicals Ltd.

Os ácidos glicólico e L-láctico foram obtidos da Sigma Chemical Company, EUA. O ácido L-málico, na forma de sal dissódico, foi igualmente obtido da Sigma Chemical Company, EUA. O peróxido de hidrogénio, 130 volumes, foi fornecido pela SPD-Sociedade Portuense de Drogas, S.A.

Os compostos deuterados D₂O e NaOD foram obtidos da Sigma Chemical Company, EUA, e o DCI da Aldrich Chemical Company, EUA.

Os compostos de referência *tert*-butanol (2-metilpropano-2-ol) e VOCl₃ foram adquiridos da Merck AG e da Aldrich Chemical Company, EUA, respectivamente.

Preparação de soluções

Foram preparadas soluções em D₂O/H₂O de concentração adequada de cada um dos reagentes metavanadato de amónio, ácidos glicólico, L-láctico e L-málico e peróxido de hidrogénio. As soluções de ácido L-láctico foram aquecidas em água a 100 °C durante duas horas para promover a despolimerização do ácido. As soluções dos sistemas em análise foram preparadas por adição de quantidades convenientes das soluções dos reagentes. O pH foi ajustado por adição de soluções de DCI e NaOD, tendo este ajuste sido efectuado lentamente (por adição de pequenas quantidades de ácido e base), de modo a reduzir a possibilidade de ocorrência de perturbações locais drásticas dos equilíbrios. Os valores de pH* apresentados são os

valores de leitura directa do medidor de pH à temperatura ambiente, após calibração com soluções tampão aquosas (H₂O).

Condições de síntese inorgânica

As gamas de concentração, proporções molares e pH abrangidas no estudo dos sistemas 1 – 3 por ressonância magnética nuclear foram as seguintes:

Sistema 1: Concentração total de espécies complexantes (Ct) de 0,15 M a 2,0 M, razão molar metal:ácido de 3:1 a 1:3 (isto é, de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3), razão molar metal:peróxido de hidrogénio de 1:1 a 1:5 (isto é, de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5) e gama de pH de 1,0 a 9,6. Os estudos de variação da razão molar metal:ácido e da razão molar metal:peróxido foram realizados a pH* 3 – 4 e em condições de Ct ~ 1,5 M e Ct ~ 0,2 M, respectivamente.

Sistema 2: Concentração total de espécies complexantes de 0,15 M a 2,0 M, razão molar metal:ácido de 3:1 a 1:3, razão molar metal:peróxido de 1:1 a 1:5, e valores de pH de 1,0 a 9,5. Os estudos de variação da razão molar metal:ácido e da razão molar metal:peróxido foram realizados a pH* 3 – 4 e em condições de Ct ~ 1,5 M e Ct ~ 0,2 M, respectivamente.

Sistema 3: Concentração total de espécies complexantes de 0,09 M a 2,5 M, razão molar metal:ácido de 3:1 a 1:3, razão molar metal:peróxido de 1:1 a 1:5, e valores de pH de 2,0 a 9,0. O estudo de variação da razão molar metal:ácido foi realizado em condições de Ct ~ 0,2 M e pH* = 4 e em condições de Ct ~ 2 M e pH* = 4 ou 6. O estudo de variação da razão molar metal:peróxido foi realizado em condições de Ct ~ 0,2 M e pH* = 4.

2.2 Condições experimentais em RMN

Os espectros de ^1H , ^{13}C , ^{17}O e ^{51}V foram obtidos num espectrómetro RMN Varian UNITY-500 a 499,824, 125,692, 67,792 e 131,404 MHz, respectivamente. O sinal residual de HDO foi reduzido utilizando a sequência de pulsos PRESAT. Os espectros de ^{13}C foram obtidos usando técnicas de desacoplamento de próton, com supressão do efeito Overhauser nuclear. Um tempo de espera entre pulsos de 30 s foi utilizado quando necessário de modo a permitir a completa relaxação dos núcleos ^{13}C dos grupos carboxilato, por forma a que as intensidades dos sinais pudessem ser comparadas.

O sinal dos grupos metilo do *tert*-butanol foi usado como referência interna para ^1H ($\delta = 1,2$ ppm) e ^{13}C ($\delta = 31,2$ ppm), relativamente ao TMS. O VOCl_3 ($\delta = 0$ ppm) e o D_2O ($\delta = 0$ ppm) foram usados como referência externa para os desvios químicos de ^{51}V e ^{17}O , respectivamente.

Os espectros de ^1H foram obtidos com uma janela espectral de 5000 Hz, um tempo de aquisição de 5 s, um tempo de espera entre pulsos de 3 s e um número de transientes de aproximadamente 100. Para os espectros de ^{13}C , ^{51}V e ^{17}O , os parâmetros correspondentes foram 30000, 80000 e 100000 Hz, 1, 0,04 e 0,02 s, 10, 0,01 e 0 s, 5000, 16000 e 4×10^6 transientes, respectivamente.

Os espectros RMN bidimensionais (2D), HETCOR⁵¹⁻⁵³ e DQFCOSY⁵⁴⁻⁵⁶ foram igualmente adquiridos no espectrómetro RMN Varian UNITY-500.

2.3 Métodos computacionais

As estruturas moleculares foram otimizadas sem restrições de simetria utilizando o programa GAMESS⁵⁷ (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). Para determinar uma aproximação de cálculo adequada testámos diferentes funcionais e diferentes bases na optimização da estrutura de um complexo conhecido.

Testámos os funcionais híbridos B3LYP e BHHLYP. O funcional B3LYP consiste no funcional híbrido DFT/Hartree-Fock para a troca com três parâmetros devido a Becke⁵⁸ combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.⁵⁹ O funcional BHHLYP é definido como a combinação do funcional de troca composto por 50% Hartree-Fock + 50% B88,⁶⁰ combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.⁵⁹ Testámos igualmente o funcional BVWN, que combina o funcional de GGA de troca B88⁶⁰ e o funcional de LDA de correlação VWN.⁶¹ Foram ainda testados os funcionais BLYP (combinação de troca B88⁶⁰ e correlação de Lee, Yang e Parr⁵⁹) e PBLYP (combinação de troca⁶² PBE^{63,64} e correlação de Lee, Yang e Parr⁵⁹), ambos de GGA.

Foram testados os seguintes pseudopotenciais e bases: a) os pseudopotenciais relativistas SBKJC^{65,66} e correspondentes bases para vanádio, oxigénio e carbono e base 31G para hidrogénio; b) o pseudopotencial relativista Stuttgart⁶⁷ RSC 1997 e correspondente base para vanádio e as bases TZP 6-311G* para oxigénio, carbono e hidrogénio⁶⁸; c) a base Wachters+f (14s11p6d3f)/[8s6p4d1f] para vanádio⁶⁹⁻⁷¹ e as bases TZP 6-311G* para oxigénio, carbono e hidrogénio. Nas estruturas finais de equilíbrio com energia mínima o gradiente $\partial E/\partial r$ máximo foi de 10^{-5} hartree bohr⁻¹.

Para calcular os desvios químicos RMN foi utilizado o programa deMon^{72,73} (incluindo os módulos deMon-NMR^{50,74}). Os desvios químicos foram calculados utilizando a aproximação de ordem zero do método SOS-DFPT.^{44,45,50,74} Foi igualmente testada a aproximação LOC1^{50,74} deste mesmo método. Em ambos os

casos foi utilizado o método IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*).⁷⁵ Foram utilizados o funcional PW91⁷⁶⁻⁷⁸ de GGA e as bases para expansão das orbitais de Kohn-Sham 9s7p4d para vanádio^{67,79,80} e IGLO-II⁷⁵ para carbono, oxigénio e hidrogénio. Foi escolhida a opção FINE para a grelha de integração e foi utilizado o esquema de localização de orbitais moleculares de Pipek-Mezey.⁸¹

Para conversão em desvios químicos das constantes de protecção magnética nuclear de ^{17}O calculadas foi utilizado o valor +290,9 ppm para a constante de protecção magnética nuclear da H_2O líquida à temperatura ambiente.⁸² Para efectuar a mesma conversão no caso das constantes de ^1H , ^{13}C e ^{51}V , foram calculadas as constantes de protecção magnética nuclear destes núcleos nos compostos de referência utilizados experimentalmente, isto é, TMS e VOCl_3 , respectivamente.

Os cálculos de optimização das estruturas moleculares foram realizados no *cluster* “Centopeia” do Centro de Física Computacional situado no Departamento de Física da Universidade de Coimbra, composto actualmente por 108 processadores Intel Pentium IV desde 2,2 a 3,0 MHz e 2GB de RAM. Tipicamente, foram utilizados 8 processadores, tendo sido necessários tempos de CPU para cada optimização da ordem de centenas de horas. Os cálculos das constantes de protecção magnética nuclear foram realizados num computador pessoal com processador Intel Pentium IV a 2,8 MHz e 1 GB de RAM. Tipicamente, foram necessários tempos de cálculo para as constantes de protecção magnética nuclear de cada molécula da ordem de dezenas de horas.

Capítulo 3

Caracterização dos sistemas químicos V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H₂O₂ por ressonância magnética nuclear

Em solução aquosa, o vanádio(V) está envolvido em complexos equilíbrios de hidrólise e polimerização, formando uma grande variedade de oxoiões, dependendo da concentração, pH, força iónica e temperatura. Na presença de um ácido α -hidroxicarboxílico, para além de oxoiões do metal, formam-se oxocomplexos do ácido. Na presença adicional de peróxido de hidrogénio formam-se, para além desses, complexos que envolvem o metal e o peróxido de hidrogénio (peroxovanadatos) e complexos que envolvem o metal, o peróxido de hidrogénio e o ácido (peroxocomplexos). A formação de peroxocomplexos resulta, assim, de uma competição entre diversos equilíbrios.

3.1 Ácidos glicólico, L-láctico e L-málico em solução aquosa

Os ácidos L-láctico e L-málico em solução aquosa dão origem a espectros RMN do tipo A_3X e ABX , respectivamente. No ácido glicólico complexado os dois prótons CH_2 formam um sistema espectral AB , sendo, no entanto, equivalentes no ácido livre. Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros RMN para estes três ligandos em condições de pH^* convenientes aos estudos de complexação.

Tabela 3.1 Parâmetros RMN de 1H e ^{13}C para os ácidos glicólico, L-láctico e L-málico.

| | δ_H/ppm^a | J_{HH}/Hz | δ_C/ppm^a |
|------------------------------|---|--|--|
| ácido glicólico ^b | 4,13 ($C_{(2)}H_2$) | | 180,72 ($C_{(1)}O_2H$) 62,39 ($C_{(2)}H_2OH$) |
| ácido L-láctico ^c | 4,13 ($C_{(2)}H$) 1,32 ($C_{(3)}H_3$) | 6,8 (J_{AX}) | 182,89 ($C_{(1)}O_2H$) 69,46 ($C_{(2)}HOH$) 21,43 ($C_{(3)}H_3$) |
| ácido L-málico ^d | 4,28 ($C_{(2)}H$) 2,67 ($C_{(3)}H_2$ (A ou B)) 2,40 ($C_{(3)}H_2$ (B ou A)) | 15,54 ($ J_{AB} $) 7,90 (J_{AX} ou J_{BX}) 4,73 (J_{BX} ou J_{AX}) | 181,09 ($C_{(1)}O_2H$) 70,21 $C_{(2)}HOH$ 41,91 $C_{(3)}H_2$ 178,51 $C_{(4)}O_2H$ |

^a Valores δ relativamente ao TMS, usando o álcool tert-butanol ($\delta_H = 1,2$ ppm; $\delta_C = 31,2$ ppm) como referência interna.

^b $pH^* = 3,3$ (1H) e $pH^* = 4,1$ (^{13}C); $T = 298$ K.

^c $pH^* = 4,0$ (1H) e $pH^* = 4,2$ (^{13}C); $T = 298$ K.

^d $pH^* = 5,2$, $T = 292$ K (1H); $pH^* 5,2$, $T = 293$ K (^{13}C).

3.2 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido glicólico

No sistema V(V) – ácido glicólico – H₂O₂ em solução aquosa⁸³ formam-se seis peroxocomplexos, dos quais três são espécies minoritárias. A Figura 3.1 apresenta um espectro de ¹³C obtido para este sistema a pH* 4,1.

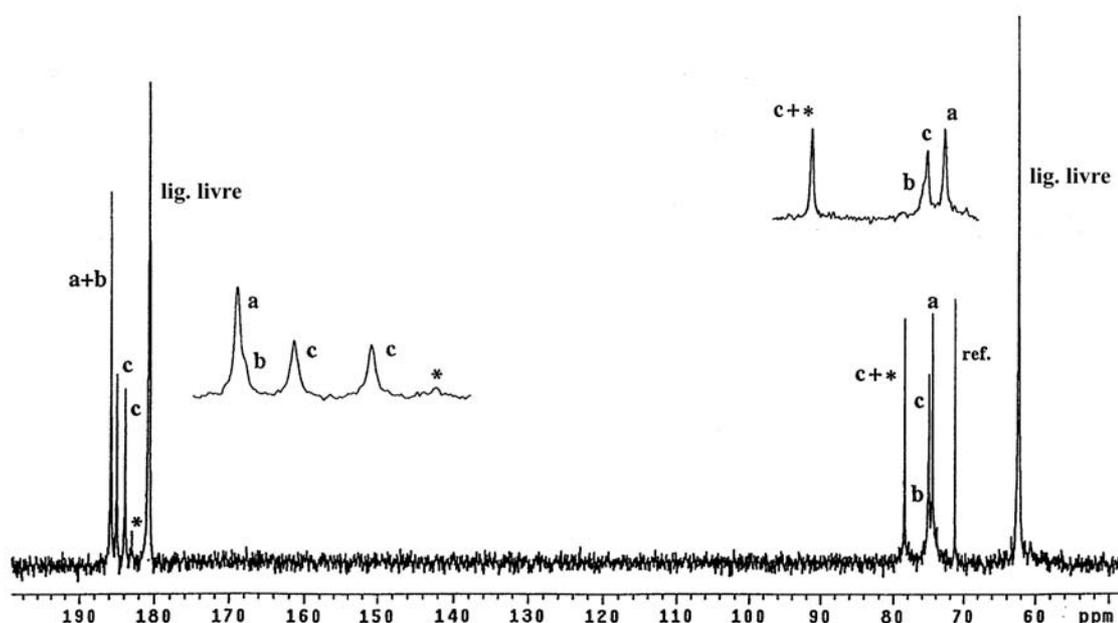


Figura 3.1 Espectro RMN de ¹³C (125,692 MHz) de uma solução aquosa (30% D₂O) 0,25 M:0,50 M:0,25 M de V(V)–ácido glicólico–H₂O₂; pH* = 4,1; T = 294 K; (*): oxocomplexo ($\delta\text{CO}_2\text{H} = 183,02$ ppm, $\delta\text{CH}_2 = 78,52$ ppm).

Complexos dinucleares a e c; complexo mononuclear b

Na Figura 3.1 estão identificados os sinais dos três peroxocomplexos dominantes, **a**, **b** e **c**, e os sinais de um oxocomplexo do ácido glicólico^{27,28} e do ligando livre. Detectam-se quatro conjuntos de sinais do ligando, dois deles que atribuímos à mesma espécie, complexo **c**. Esta atribuição baseou-se na constatação de que, independentemente das condições de concentração e pH, os dois sinais de

^{13}C dos grupos carboxilato apresentam constantemente igual intensidade. Além destes dados, estudos que realizámos de evolução no tempo do sistema após preparação da solução, onde observámos alteração das proporções relativas dos diferentes complexos, evidenciam uma evolução paralela dos dois sinais. Estes resultados sugerem que um mesmo complexo terá duas moléculas de ligando em diferentes ambientes químicos. Por sua vez, os resultados indicam que os sinais identificados com **a** e **b** são devidos a dois complexos distintos, cada um contendo um único ligando, ou vários ligandos em ambientes químicos equivalentes. Os espectros RMN de ^1H (espectros AB) (Figura 3.2) apresentam igualmente dois conjuntos de sinais do ácido para o complexo **c** e apenas um conjunto de sinais para cada um dos complexos **a** e **b**.

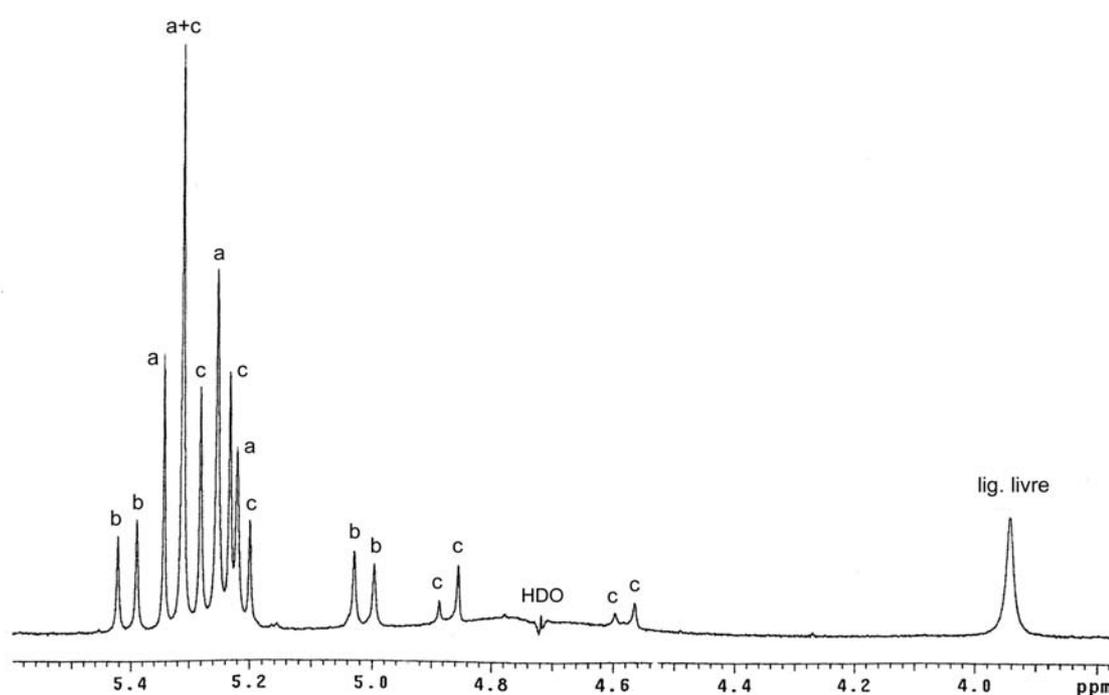


Figura 3.2 Espectro RMN de ^1H (499,824 MHz) de uma solução em D_2O 0,05 M:0,05 M:0,05 M de V(V) –ácido glicólico– H_2O_2 a $\text{pH}^* = 4,1$, aproximadamente uma hora após a preparação da solução; $T = 298$ K.

Na tabela 3.2 apresentamos os parâmetros RMN para os complexos **a**, **b**, **c** e **d**.

Tabela 3.2 Parâmetros RMN de ^1H e ^{13}C para o sistema V(V)–ácido glicólico– H_2O_2 a $\text{pH}^* = 3,3$ (^1H) e $\text{pH}^* = 4,1$ (^{13}C); $T = 298$ K.

| | $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ | J_{HH}/Hz | $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ |
|--------------------------------|---|---------------------------|---|
| complexo a ^b | | | |
| δ | 5,32 (CH ₂ , A) | 16,2 | 74,56 (CH ₂) |
| $\Delta\delta$ ^c | 1,19 | | 12,17 |
| δ | 5,23 (CH ₂ , B) | | 185,80 (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | 1,10 | | 5,08 |
| complexo b ^b | | | |
| δ | 5,41 (CH ₂ , A) | 16,1 | 75,16 (CH ₂) |
| $\Delta\delta$ | 1,28 | | 12,77 |
| δ | 5,01 (CH ₂ , B) | | 185,69 (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | 0,88 | | 4,97 |
| complexo c ^d | | | |
| δ | 5,32 4,87 (CH ₂ , A) | 16,4 16,2 | 75,06 78,50 (CH ₂) |
| $\Delta\delta$ | 1,19 0,74 | | 12,67 16,11 |
| δ | 5,25 4,58 (CH ₂ , B) | | 184,99/ ^e 183,89 (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | 1,12 0,45 | | 4,27 3,17 |
| complexo d ^f | | | |
| δ | 5,17 (CH ₂ , A) | 16,0 | – ^g (CH ₂) |
| $\Delta\delta$ | 1,04 | | |
| δ | 5,03 (CH ₂ , B) | | – ^g (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | 0,90 | | |

^a Valores δ relativamente ao TMS, usando o álcool tert-butanol ($\delta_{\text{H}} = 1,2$ ppm; $\delta_{\text{C}} = 31,2$ ppm) como referência interna.

^b Soluções 0,05 M:0,10 M:0,05 M (^1H) e 0,25 M:0,25 M:0,50 M (^{13}C) de V(V)–ácido glicólico– H_2O_2 .

^c $\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligando livre}}$.

^d Soluções 0,05 M:0,05 M:0,05 M (^1H) and 0,25 M:0,25 M:0,50 M (^{13}C) de V(V)–ácido glicólico– H_2O_2 .

^e A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

^f Solução 0,15 M:0,05 M:0,15 M de V(V)–ácido glicólico– H_2O_2 .

^g Não observado devido à sua baixa intensidade.

Devido à sua baixa concentração, não foi possível detectar o complexo **d** por RMN de ^{13}C . As atribuições dos desvios químicos de ^1H e ^{13}C dos complexos **a**, **b** e **c** foram confirmadas através de espectros de correlação heteronuclear C-H (HETCOR) (Figura 3.3).

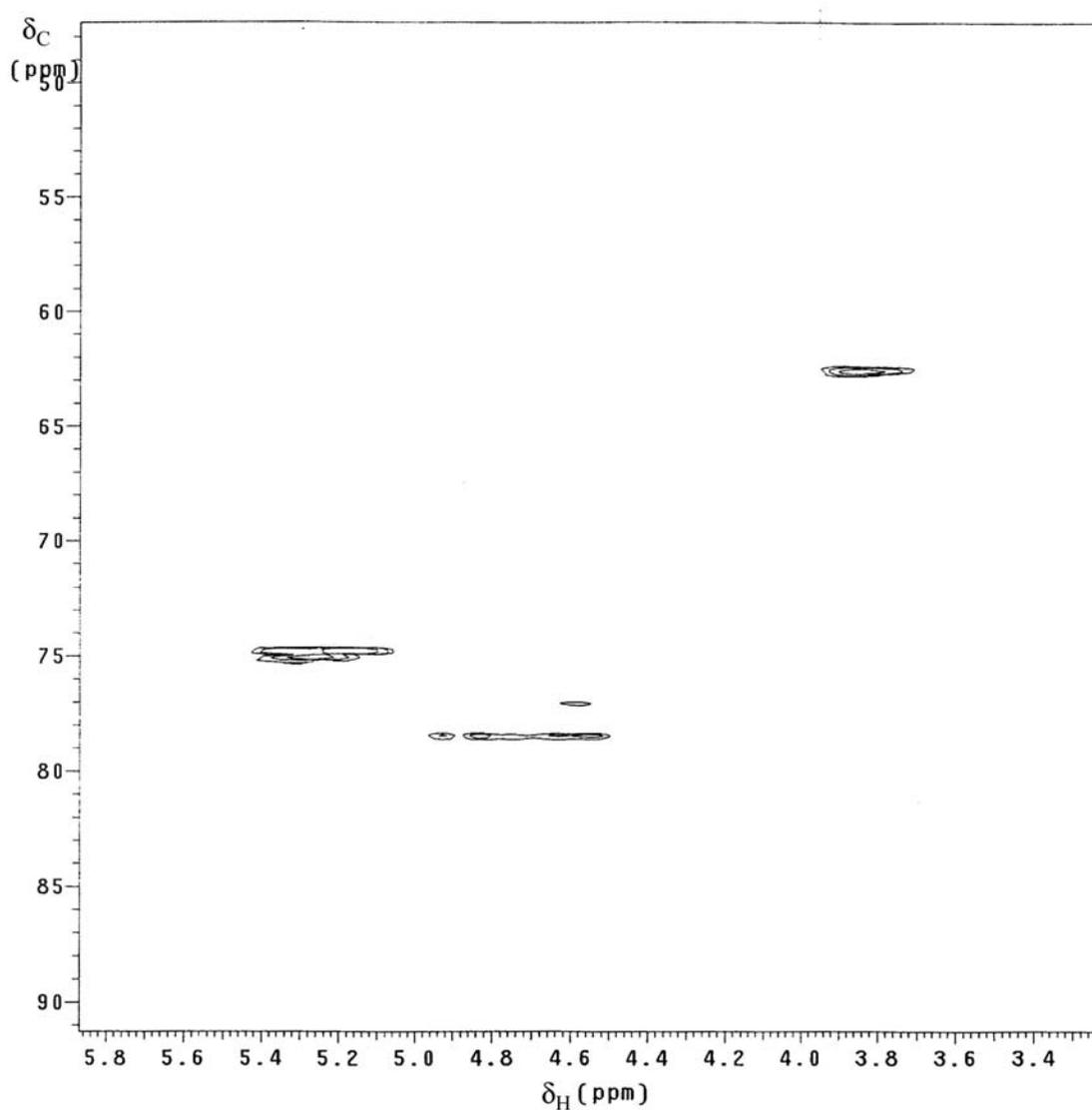


Figura 3.3 Espectro RMN de correlação heteronuclear HETCOR de uma solução aquosa (30% D_2O) 0,50 M:0,50 M:0,50 M de V(V)-ácido glicólico- H_2O_2 ; $\text{pH}^* = 4,2$; $T = 298 \text{ K}$.

Nos complexos **a**, **b** e **c** ambos os grupos carboxílico e hidroxilo do ácido estão coordenados ao metal, como indicado pelos desvios para alta frequência, relativamente ao ligando livre, dos sinais de ^1H dos grupos CH_2OH e dos sinais de ^{13}C dos grupos carboxílico e CH_2OH do ligando nestes complexos (Tabela 3.2).

Verifica-se que, para uma das moléculas de ácido no complexo **c**, os desvios de ^1H relativamente ao ácido livre (valores $\Delta\delta$) são significativamente inferiores (0,45 e 0,74 ppm) aos que ocorrem para a segunda molécula (1,12 e 1,19 ppm). Estes desvios são também inferiores aos que se verificam para as moléculas do ácido nos complexos **a**, **b** e **d** (0,88 – 1,28 ppm). Este resultado sugere uma diferença estrutural significativa entre os dois centros metálicos no complexo **c**. Reconhece-se também^{27,28} que estes valores $\Delta\delta$ inferiores são característicos dos oxocomplexos do ácido. Este resultado sugere que a diferença estrutural está relacionada com a ausência de grupos peroxo num dos centros metálicos.

Por forma a determinar a influência das razões molares metal:ácido e peróxido:metal nas concentrações dos vários complexos, realizámos estudos em que variámos essas razões molares. Estes estudos mostraram que a razão molar metal:ácido não tem um efeito significativo nas concentrações relativas dos complexos **a**, **b** e **c**, o que é uma indicação de que os três complexos possuem estequiometrias metal:ácido semelhantes. Foi possível, através de cálculos simples envolvendo a integração de sinais RMN de ^1H e de ^{51}V para o ácido e metal complexados e livres, determinar que essa estequiometria é para os complexos **a** e **b** de $n:n$, com $n \geq 1$. Para o complexo **c**, não foi possível realizar este cálculo, devido ao efeito da sequência PRESAT (utilizada para supressão do sinal da água residual) na intensidade dos sinais de ^1H do complexo, cuja ressonância é próxima da ressonância de HDO. No que respeita aos resultados da variação da razão molar peróxido:metal, verificámos que valores elevados desta razão molar favorecem os complexos **a** e **b** relativamente a **c**. Uma maior influência deste factor verifica-se, no entanto, ao considerar a concentração relativa dos peroxocomplexos do ácido

glicólico relativamente às restantes espécies em solução. Assim, verificámos que os peroxocomplexos do ácido estão presentes em solução apenas para $[H_2O_2]/[V(V)] \leq 2$. Para valores superiores a 2 a espécie dominante em solução é o diperoxovanadato^{20,23} $[VO(O_2)_2(H_2O)]^-$. Para a razão molar 2, inicialmente a espécie dominante é o diperoxovanadato mas, à medida que a concentração de peróxido diminui devido à sua disproporção catalisada⁸⁴ pelo V(V) os peroxocomplexos do ácido glicólico passam a ser as espécies dominantes. Por último, se forem utilizadas quantidades equimolares de V(V) e de peróxido de hidrogénio, os peroxocomplexos são de imediato as espécies dominantes em solução. Os resultados descritos sugerem que nos peroxocomplexos do ácido glicólico cada centro metálico tem no máximo um grupo peroxo. Os resultados de RMN de ^{51}V confirmam esta conclusão. Os desvios de ^{51}V são sensíveis ao número de coordenação do metal e ao tipo de ligando. Assim, para ácidos α -hidroxicarboxílicos, desvios químicos próximos de -595 ppm são atribuídos a centros metálicos monoperoxo VO^{3+} com número de coordenação sete, enquanto desvios de ^{51}V próximos de -695 ppm são atribuídos a centros metálicos diperoxos.⁸⁵ A Figura 3.4 mostra uma sequência no tempo de espectros RMN de ^{51}V onde observamos, na região próxima de -580 ppm, os sinais dos complexos **a**, **b** e **c**, desvios que sugerem centros monoperoxo de número de coordenação sete para estes complexos. Existe, no entanto, um sinal a -514,2 ppm que atribuímos também ao complexo **c**, (Figura 3.4 e Tabela 3.3) com base no facto de o desaparecimento dos complexos **a** e **b** ser acompanhado do aumento simultâneo dos sinais a -580,4 e -514,2 ppm, e de ambos os sinais diminuírem com o aumento da intensidade do sinal do oxocomplexo.

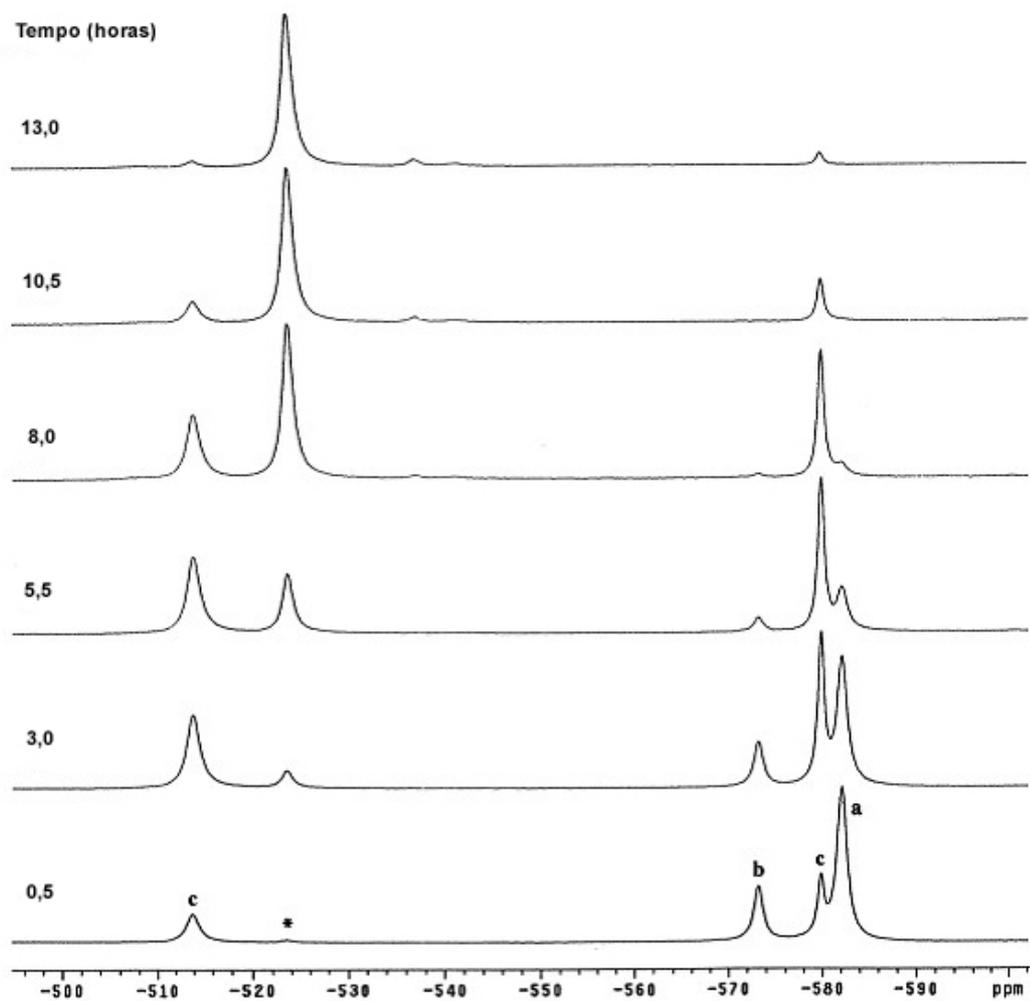


Figura 3.4 Sequência no tempo de espectros RMN de ^{51}V (131,404 MHz) de uma solução aquosa (30% D_2O) 0,05 M:0,10 M:0,05 M de V(V)-ácido glicólico- H_2O_2 , mostrando que à medida que a concentração dos complexos **a** e **b** diminui, as concentrações do complexo **c** e de um oxocomplexo do ácido glicólico aumentam; $\text{pH}^* 3,9$; $T = 298 \text{ K}$; (*): oxocomplexo.

Tabela 3.3 Desvios químicos RMN de ^{51}V para o sistema $\text{V(V)}\text{-ácido glicólico-H}_2\text{O}_2$; $T = 298 \text{ K}$.

| | $\delta_{\text{V}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ |
|--|---|
| complexo a ^b (pH* 4,1) | -582,8 |
| complexo b ^b (pH* 4,1) | -574,0 |
| complexo c ^b (pH* 4,1) | -514,2; -580,4 |
| complexo d ^c (pH* 5,7) | -610,9 |
| complexo e ^c (pH* 5,7) | -638,6 |
| complexo f ^c (pH* 5,7) | -652,4 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 ($\delta = 0 \text{ ppm}$) usado como referência externa.

^b Solução 0,05 M:0,05 M:0,05 M $\text{V(V)}\text{-ácido glicólico-H}_2\text{O}_2$.

^c Solução 0,40 M:0,20 M:0,40 M $\text{V(V)}\text{-ácido glicólico-H}_2\text{O}_2$.

Para além destes dados, a intensidade relativa dos dois sinais de ^{51}V atribuídos a **c**, obtida por integração, é unitária. Estes resultados constituem uma forte indicação de que ambos os sinais pertencem a uma só espécie. Por outro lado, desvios de ^{51}V a -514,2 ppm são característicos não de peroxocomplexos, mas de oxocomplexos de V(V) com número de coordenação cinco,^{85,86} o que sugere que o complexo **c** é um complexo dinuclear no qual um dos centros metálicos é um centro oxo com número de coordenação cinco e o outro é um centro monoperoxo com número de coordenação sete (um peroxocomplexo “misto”). Esta proposta está de acordo com a não equivalência dos dois átomos de vanádio e dos dois ligandos, e vem na sequência dos desvios de ^1H observados para uma das moléculas do ácido no complexo **c**, característicos, como vimos, de oxocomplexos de V(V) .

Com base nestes resultados, podemos propor que o complexo **c** tem estequiometria 2:2:1 (metal:ácido:peróxido). Várias hipóteses podem ser avançadas no que respeita à estrutura deste complexo, nomeadamente no que se refere aos grupos envolvidos nas pontes V-O-V e às possíveis posições dos grupos oxo e peroxo. Tendo por base as estruturas de estado sólido obtidas por difracção de raios X para peroxocomplexos de vanádio,⁸⁷⁻⁹³ propomos que o grupo peroxo ocupe uma posição equatorial (relativamente à ligação V=O apical) num centro metálico de

geometria bipiramidal pentagonal. Propomos ainda que os átomos de oxigênio dos grupos hidroxilo do ácido estabeleçam as pontes V-O-V, tal como encontrado em peroxocomplexos dinucleares de vanádio(V).⁸⁸⁻⁹² Uma estrutura possível para **c** é a estrutura **G-1** (Figura 3.5).

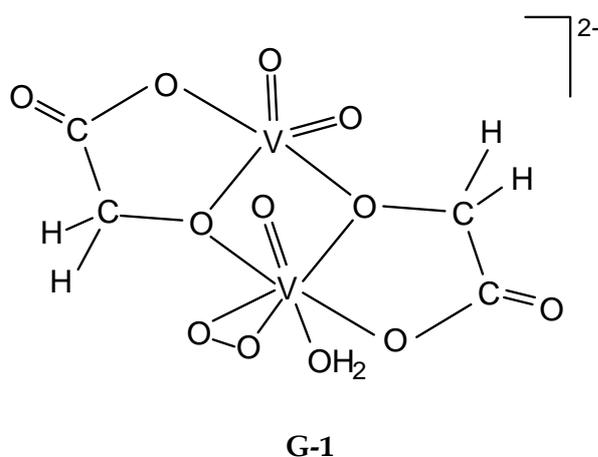


Figura 3.5 Estrutura possível para o complexo **c**.

No que respeita aos complexos **a** e **b**, os seus desvios de ^{51}V são característicos de centros metálicos monoperoxo com número de coordenação sete.⁸⁵ Como referimos anteriormente, os resultados indicam que **a** e **b** têm estequiometrias $n:n$ (metal:ácido). Uma vez que uma espécie 1:1:1 deverá ter duas moléculas de água ligadas ao metal para perfazer o número de coordenação sete, uma espécie 2:2:2, envolvendo apenas moléculas ligandos fortes, deverá, em princípio, ser favorecida. Podemos então propôr **a** e **b** como sendo espécies 2:2:2 e 1:1:1, respectivamente. A evolução no tempo observada para o sistema (Figura 3.4) está de acordo com esta proposta, uma vez que o complexo **a** poderá converter-se numa espécie 2:2:1 (complexo **c**) por perda de um dos grupos peroxo, levando a que um dos centros metálicos monoperoxo de coordenação sete se transforme num centro oxo de

coordenação cinco. O complexo **b** converte-se num oxocomplexo por perda do grupo peroxo. Confirmámos ainda esta proposta adicionando peróxido de hidrogénio a uma solução contendo o complexo **c** e oxocomplexos, tendo sido observada formação dos complexos **a** e **b**. Com base nestas considerações e no facto de os resultados RMN de ^1H e de ^{13}C exigirem que as duas moléculas de ácido no complexo **a** sejam quimicamente equivalentes, propomos as estruturas **G-2** ou **G-2anti** para este complexo (Figura 3.6) e as estruturas **G-3a** ou **G-3b** para o complexo **b** (Figura 3.7). No complexo **b** o ácido estará provavelmente ligado no plano equatorial, tal como foi observado para o complexo.⁹⁴

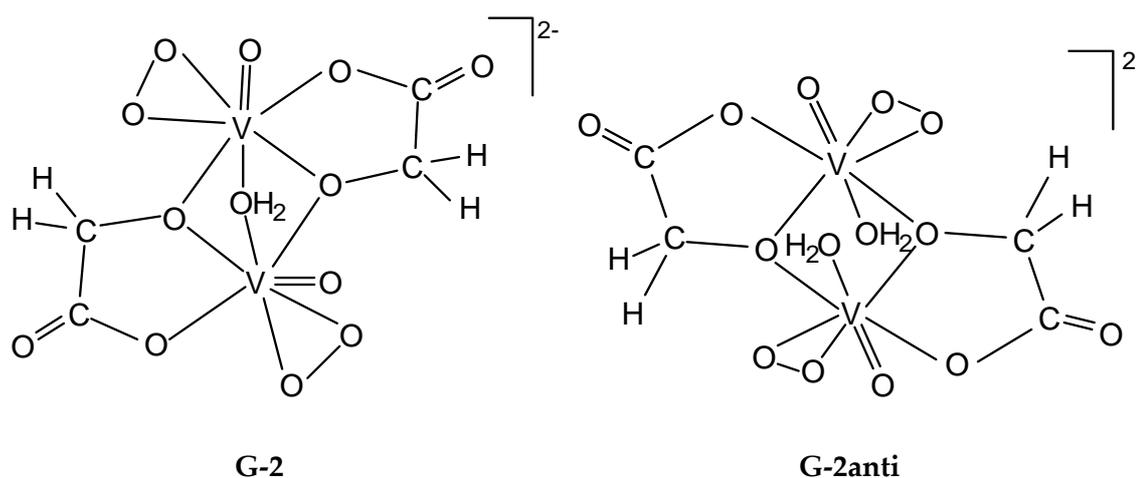


Figura 3.6 Duas estruturas possíveis para o complexo **a**.

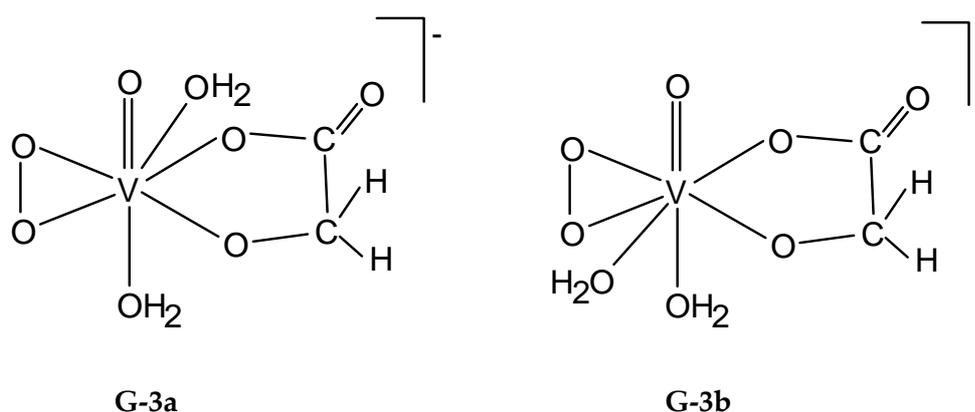


Figura 3.7 Duas estruturas possíveis para o complexo b.

Uma estrutura semelhante a G-2 foi obtida por difração de raios X para o complexo⁸⁹ $K_2\{[VO(O_2)(L\text{-tartH}_2)]_2(\mu\text{-H}_2O)\}\cdot 5H_2O$. Posteriormente à publicação dos nossos resultados, foi obtida uma estrutura semelhante a G-2 também para o complexo⁸⁹ $(NMe_4)(NH_4)[V_2O_2(O_2)_2(R\text{-mand})_2(H_2O)]$ e em simultâneo com a nossa publicação foi obtida por difração de raios X a estrutura apresentada na Figura 3.8 para um peroxocomplexo do ácido glicólico.⁹⁵

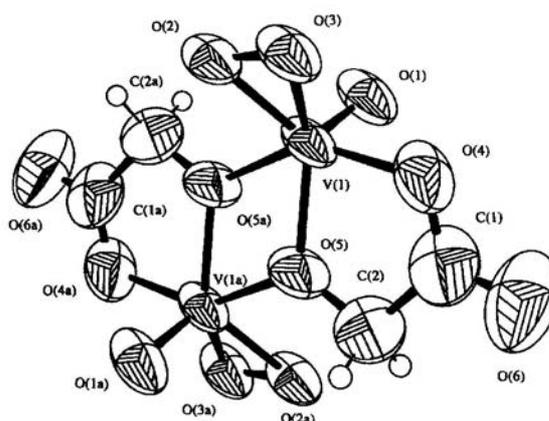


Figura 3.8 Estrutura do anião $[V_2O_2(O_2)_2(C_2H_2O_3)_2]^{2-}$ (extraído da ref. 95).

Švančárek e colaboradores⁹⁵ propuseram, com base em resultados de espectroscopia de infravermelhos, que os grupos álcool e os grupos carboxílicos dos ligandos glicolato se encontram provavelmente desprotonados neste complexo. Propuseram ainda que os grupos carboxílicos dos ligandos apresentam uma coordenação monodentada ao metal. Na estrutura obtida os átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo dos ligandos estabelecem ponte entre os dois átomos de vanádio. A geometria em torno de cada átomo de vanádio é do tipo piramidal pentagonal distorcida, sendo as posições equatoriais ocupadas pelos grupos peroxo, pelos oxigénios dos grupos hidroxilo e pelos oxigénios O(4) e O(4a) dos grupos carboxílicos. As ligações V=O são aproximadamente *anti* uma em relação à outra.

Os autores obtiveram resultados semelhantes aos nossos no que respeita à decomposição do complexo, no caso desse estudo em MeCN, tendo, igualmente, verificado perda de grupos peroxo e formação de uma espécie de estequiometria metal:peróxido 2:1.

Com base na estrutura encontrada por Švančárek e colaboradores por difracção de raios X, propomos a estrutura **G-2anti** como igualmente possível para o complexo **a** em solução (Figura 3.6) (na publicação onde apresentámos estes resultados⁸³ propusemos para **a** apenas a estrutura **G-2**).

De acordo com a presença de dois grupos V=O equivalentes no complexo **a**, observamos nos espectros RMN de ¹⁷O (abundância natural) um sinal a 1184,2 ppm, na região esperada para oxigénios V=O terminais em peroxocomplexos de vanádio.⁹⁶ Os sinais de ¹⁷O das pontes V-O-V e dos grupos peroxo não foram detectados, provavelmente devido à sua elevada largura, causada pela elevada assimetria do ambiente químico em que estão inseridos, que leva a uma diminuição dos tempos de relaxação e ao conseqüente aumento de incerteza na frequência da ressonância. Não foi possível detectar os complexos **b** e **c** por RMN de ¹⁷O.

O complexo **d**, complexo que surge em baixa concentração, forma-se a valores de pH entre 4,5 e 7 e para valores elevados da razão molar metal:ácido. Duas

outras espécies que surgem em baixa concentração, os complexos e e f, formam-se algumas horas após a preparação das soluções, e em condições de elevada concentração total de reagentes. Não foi possível a completa atribuição destas espécies devido às suas baixas concentrações.

3.3 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-láctico

Com o ácido L-láctico, o V(V) forma em solução aquosa, na gama de pH* 1 – 7, quatro peroxocomplexos.⁹⁷ A Figura 3.9 apresenta um espectro de ¹H típico deste sistema para a gama de pH* 2 – 7. O espectro apresenta sinais devidos a vários peroxocomplexos (**a**, **b** e **b'**), sinais de vários oxocomplexos^{27,28} (identificados com asterisco), sinais do ligando livre e sinais de produtos de degradação do ácido (principalmente acetaldeído e ácido acético).

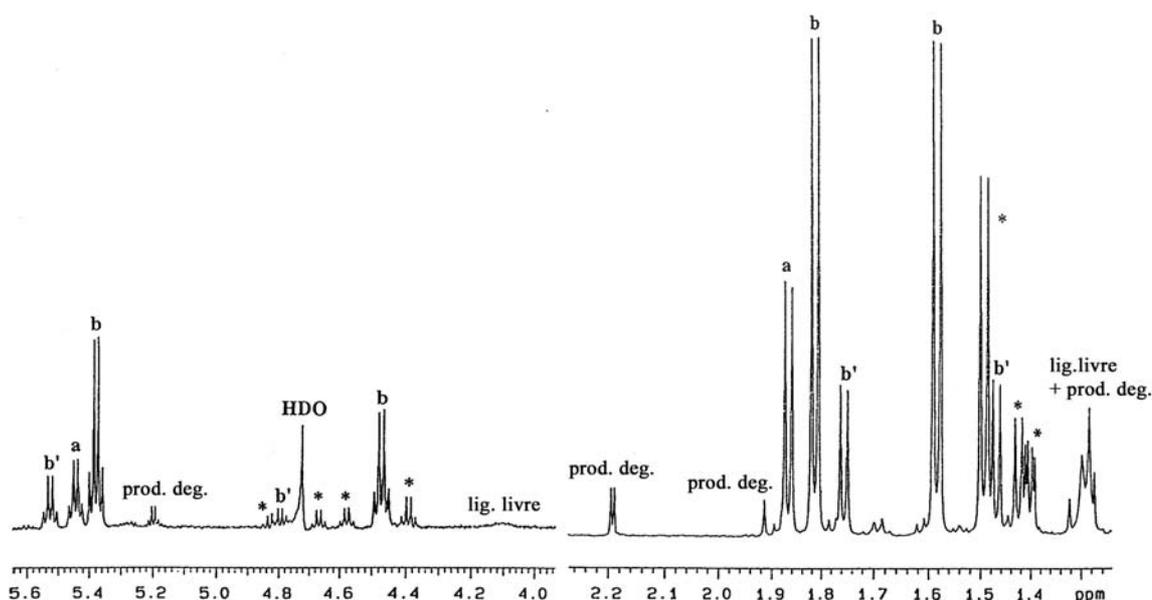


Figura 3.9 Espectro RMN de ¹H (499,824 MHz) de uma solução em D₂O 0,05 M:0,05 M:0,05 M de V(V)-ácido L-láctico-H₂O₂ a pH* = 4,0, aproximadamente 3 horas após a preparação da solução; T = 298 K; (*): oxocomplexos.

Formam-se três peroxocomplexos, **a**, **b** e **b'**, na região de pH* 2 – 7. A concentração destes complexos relativamente às restantes espécies em solução é máxima na gama de pH* 2 – 5. Os espectros RMN de ⁵¹V mostram que a valores de pH* superiores a 5 o metal está essencialmente envolvido na formação de peroxovanadatos. A valores de pH* inferiores a 2, para além de **a**, **b** e **b'**, forma-se um quarto peroxocomplexo, **c**.

Complexos dinucleares a, b, b'

Tal como ocorreu no sistema com o ácido glicólico, também para o sistema V(V)-ácido L-láctico-H₂O₂ surgem nos espectros RMN de ¹H (espectros A₃X) conjuntos de sinais com intensidades iguais, independentemente das condições de pH*, concentração e de evolução no tempo após a preparação da amostra. Observa-se um primeiro conjunto de sinais, identificados com **b**, constituído por dois dubletos de igual intensidade e dois quartetos (Figura 3.9). Existe um segundo conjunto de sinais, identificados com **b'**, constituído, igualmente, por dois dubletos de igual intensidade e dois quartetos. A semelhança de intensidade dos dois dubletos em cada caso sugere que **b** e **b'** são dois complexos contendo cada um deles duas moléculas de ácido em ambiente químico diferente. As intensidades dos respectivos quartetos não podem ser comparadas devido à influência da sequência PRESAT. Por outro lado, para o complexo **a** surge apenas um conjunto de sinais do ácido, indicando que neste complexo existirá apenas uma molécula de ácido, ou várias moléculas em ambiente químico equivalente. Em concordância com os espectros de ¹H, os espectros de ¹³C apresentam dois conjuntos de sinais do ácido para os complexos **b** e **b'**, e apenas um conjunto para o complexo **a** (Figura 3.10).

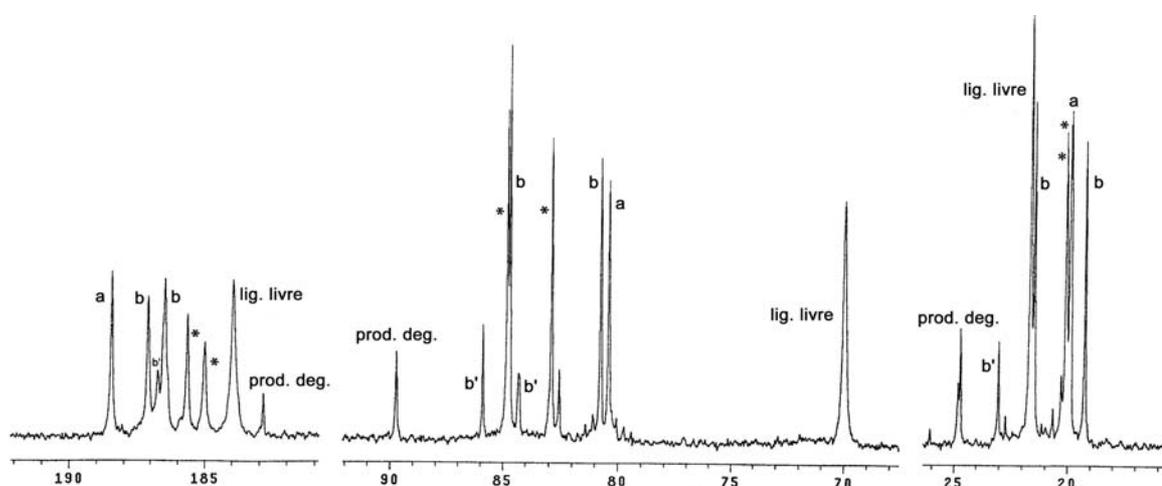


Figura 3.10 Espectro RMN de ¹³C (125,692 MHz) de uma solução aquosa (50% D₂O) 0,50 M:0,50 M:0,50 M de V(V)-ácido L-láctico-H₂O₂ a pH* = 4,2; T = 298 K; (*): oxocomplexos.

Obtivemos espectros de correlação heteronuclear C-H (HETCOR) e realizámos experiências de desacoplamento homonuclear por forma a atribuir os sinais de ^1H e ^{13}C de **b** e **b'**. Na Tabela 3.4 são apresentados os parâmetros RMN de ^1H e ^{13}C a $\text{pH}^* 4$ para os complexos **a**, **b** e **b'**.

Tabela 3.4 Parâmetros RMN de ^1H e ^{13}C para o sistema V(V)-ácido L-láctico- H_2O_2 a $\text{pH}^*=4,0$ (^1H) e $\text{pH}^*=4,2$ (^{13}C); $T = 298 \text{ K}$.

| | $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ | J_{HH}/Hz | $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ |
|---------------------------|---|---------------------------|--|
| complexo a | | | |
| δ | 1,87 (CH ₃) | 7,1 | 19,88 (CH ₃) |
| $\Delta\delta^{\text{d}}$ | 0,55 | | -1,55 |
| δ | 5,45 (CH) | | 80,39 (CH) |
| $\Delta\delta$ | 1,32 | | 10,93 |
| δ | | | 188,44 (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | | | 5,55 |
| complexo b | | | |
| δ | 1,82 1,59 (CH ₃) | 6,8 6,8 | 21,49 19,24 (CH ₃) |
| $\Delta\delta$ | 0,50 0,27 | | 0,06 -2,19 |
| δ | 5,38 4,47 (CH) | | 80,73 84,69 (CH) |
| $\Delta\delta$ | 1,25 0,34 | | 11,27 15,23 |
| δ | | | 187,09/ ^c 186,50 (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | | | 4,20 3,61 |
| complexo b' | | | |
| δ | 1,76 1,47 (CH ₃) | 6,8 7,1 | 23,03 ₋ ^b (CH ₃) |
| $\Delta\delta$ | 0,44 0,15 | | 1,60 |
| δ | 5,54 4,81 (CH) | | 84,30 85,88 (CH) |
| $\Delta\delta$ | 1,41 0,68 | | 14,84 16,42 |
| δ | | | 186,72/ ^c ₋ ^b (CO ₂ H) |
| $\Delta\delta$ | | | 3,83 |

^a Valores δ relativamente ao TMS, usando o álcool tert-butanol ($\delta_{\text{H}} = 1,2 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{C}} = 31,2 \text{ ppm}$) como referência interna.

^b Não observado devido à sua sobreposição com sinais mais intensos.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

^d $\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligando livre}}$.

Uma alteração significativa para alta frequência dos desvios químicos de ^1H e de ^{13}C do ácido complexado, relativamente ao ácido livre, permite identificar os grupos através dos quais o ácido coordena ao metal. Os valores $\Delta\delta$ observados para os carbonos dos grupos carboxílico e para os carbonos e prótons dos grupos CHOH em **a**, **b** e **b'** são uma indicação de que esses grupos estão envolvidos na complexação. Da Tabela 3.4 e da Figura 3.9, verifica-se que nos complexos **b** e **b'** uma das moléculas de ácido tem valores $\Delta\delta$ de ^1H significativamente inferiores (0,15 – 0,68 ppm) aos da segunda molécula (0,44 – 1,41 ppm). De facto, enquanto um dos conjuntos de sinais de ^1H para cada complexo surge próximo dos sinais dos oxocomplexos, o outro conjunto surge a frequências mais altas. Este resultado é semelhante ao que se encontrou no sistema com o ácido glicólico.

A razão molar metal:ácido não tem efeitos significativos na concentração relativa dos peroxocomplexos **a**, **b** e **b'**, o que sugere que os complexos terão estequiometrias metal:ácido semelhantes. Cálculos simples envolvendo a integração de sinais do metal e do ácido (prótons CH_3) livres e complexados permitem-nos concluir que os três complexos são espécies $n:n$ (metal:ácido). Por outro lado, tal como encontrado no sistema com o ácido glicólico, a formação de peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico depende fortemente da razão molar peróxido:metal. Os peroxocomplexos estão presentes apenas se esta razão for igual ou inferior a 2. Para a razão molar 2, a espécie dominante imediatamente após a preparação da solução é o diperoxovanadato^{20,23} $[\text{VO}(\text{OO})_2(\text{H}_2\text{O})]$. A concentração deste complexo diminui no tempo devido à disproporção do peróxido, sendo favorecidos os peroxocomplexos do ácido L-láctico. Para a razão molar 1, os peroxocomplexos do ácido são, imediatamente após a preparação da solução, as espécies dominantes. Estes resultados sugerem que cada centro metálico possui no máximo um grupo peroxo. Os desvios químicos RMN de ^{51}V corroboram esta hipótese. A Figura 3.11 apresenta um espectro RMN de ^{51}V com os três sinais atribuídos aos complexos **a**, **b**

e **b'** aproximadamente a -595 ppm, o que indica⁸⁵ para estes complexos centros metálicos do tipo monoperóxido com número de coordenação sete.

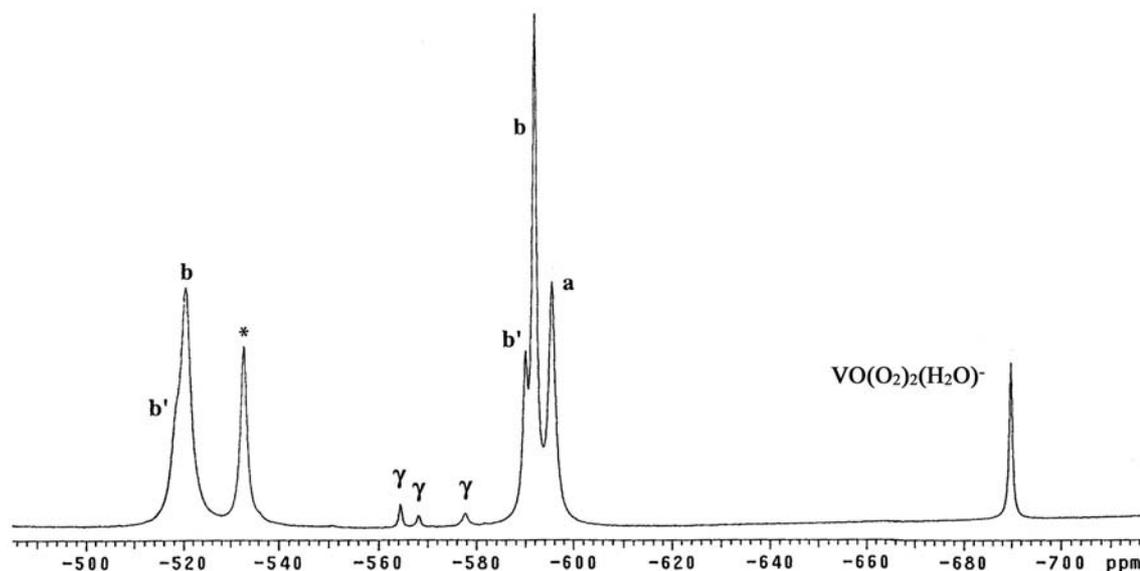


Figura 3.11 Espectro RMN de ^{51}V (131,404 MHz) de uma solução aquosa (30% D_2O) 0,05 M:0,05 M de V(V)-ácido L-láctico- H_2O_2 a pH^* 4,5, aproximadamente 24 horas após a preparação da solução; $T = 298 \text{ K}$; (*): oxocomplexo do ácido L-láctico.

Surgem ainda sinais a -520,4 e -518,6 ppm (Figura 3.11 e Tabela 3.5), que atribuímos também aos complexos **b** e **b'**. A atribuição destes sinais foi possível através da análise da evolução no tempo do sistema, que realizámos por RMN de ^{51}V . Os espectros que obtivemos numa sequência temporal mostram uma diminuição da intensidade do sinal atribuído ao complexo **a**, acompanhada de aumento da intensidade dos sinais atribuídos a **b** e **b'**, permanecendo a razão de intensidades entre os dois sinais **b** e **b'** aproximadamente unitária. Estes resultados sugerem que **b** e **b'** têm dois átomos de vanádio em ambientes químicos não equivalentes.

Tabela 3.5 Desvios químicos RMN de ^{51}V para o sistema $\text{V(V)}\text{-ácido L-láctico-H}_2\text{O}_2$; $T = 298\text{ K}$.

| | $\delta_{\text{V}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ |
|------------------------------|---|
| complexo a (pH* 4,0) | -595,9 |
| complexo b (pH* 4,0) | -520,4 -592,2 |
| complexo b' (pH* 4,0) | -518,6 -590,6 |
| complexo c (pH* 1,1) | -546,0 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 usado como referência externa.

Desvios químicos próximos de -520 ppm são, como referimos, característicos de oxocomplexos de V(V) com centros metálicos de número de coordenação cinco.^{85,86} Os resultados de ^{51}V , juntamente com os resultados de ^1H , sugerem que **b** e **b'** são isômeros de estequiometria 2:2:1 (metal:ácido:peróxido). Propõem-se, assim, as estruturas **L-1cis** e **L-1trans** (Figuras 3.12 e 3.13), respectivamente, para **b** e **b'**.

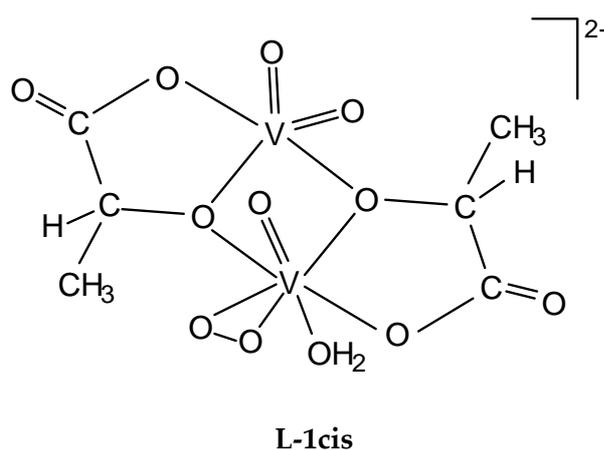


Figura 3.12 Estrutura possível para o complexo **b**.

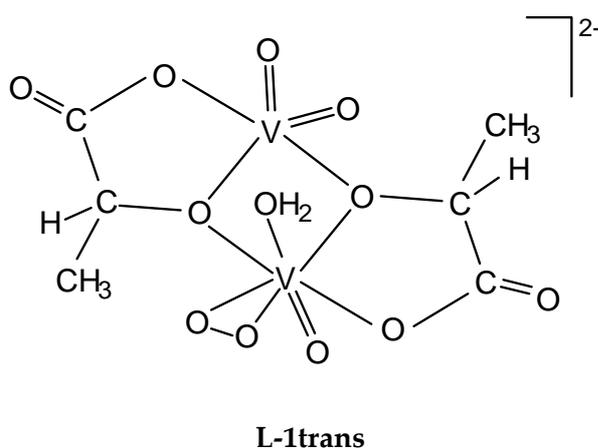


Figura 3.13 Estrutura possível para o complexo **b'**.

A geometria bipiramidal pentagonal, a posição equatorial (relativamente à ligação V=O apical) para os grupos peroxo e a ponte OH são propostas com base nas estruturas de estado sólido encontradas para peroxocomplexos de vanádio(V).⁸⁷⁻⁹³ A ocorrência dos dois isômeros **b** e **b'** pode ser explicada pela possibilidade de duas orientações diferentes do ligando relativamente aos centros metálicos. Ao coordenar aos dois átomos de vanádio, o ácido L-láctico pode assumir uma orientação em que as ligações C₍₂₎-C₍₃₎ do ácido estão orientadas no sentido da ligação V=O apical do centro peroxo (estrutura **L-1cis**, em que fazemos uso da designação “*cis*” para indicar essa orientação) ou uma orientação em que essas ligações estão orientadas no sentido oposto ao da ligação V=O do centro peroxo (estrutura **L-1trans**, fazemos uso da designação “*trans*” para indicar essa orientação). A possibilidade de ocorrência de dois isômeros 2:2:1 não se verificou com o ácido glicólico, uma vez que o carbono C₍₂₎ não é assimétrico nesse ácido.

Nas estruturas que propomos para **b** e **b'** (Figuras 3.12 e 3.13), os dois átomos de metal e as duas moléculas de ácido são claramente não equivalentes. Um dos átomos de vanádio e uma das moléculas de ácido apresentarão desvios

característicos de oxocomplexos e os restantes apresentarão desvios característicos de peroxocomplexos de V(V).

No que respeita ao complexo **a**, o seu desvio RMN de ^{51}V indica que terá um centro metálico do tipo monoperoxo com número de coordenação sete.⁸⁵ Tal como foi referido para o sistema com o ácido glicólico, uma espécie 2:2:2 será, em princípio, favorecida, relativamente a uma espécie 1:1:1, uma vez que na primeira existirão apenas moléculas de ligandos fortes, enquanto a segunda terá de ter coordenadas duas moléculas de água para perfazer o número de coordenação sete. Com base nestas observações, e no facto de os resultados de ^1H e ^{13}C requererem que as duas moléculas de ácido sejam quimicamente equivalentes, propomos as estruturas **L-2acis** ou **L-2bcis** para este complexo (Figura 3.14).

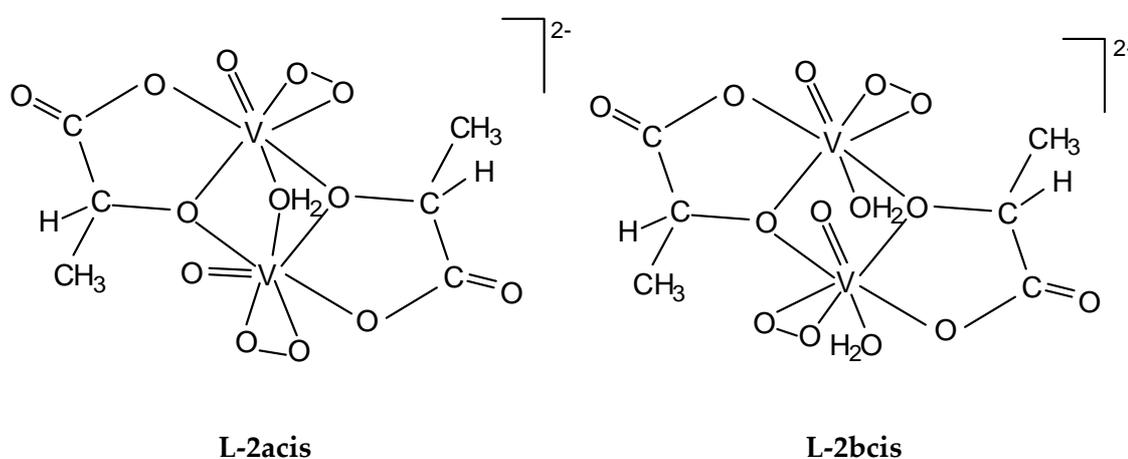


Figura 3.14 Duas estruturas possíveis para o complexo **a**.

Uma estrutura semelhante a **L-2acis** foi obtida por difracção de raios X para os complexos^{89,92} $\text{K}_2[\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{L-tartH}_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NMe}_4)(\text{NH}_4)[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{R-mand})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

A evolução do sistema no tempo, que envolve aumento da concentração de **b** e **b'** relativamente a **a**, está de acordo com as estruturas propostas, uma vez que em

condições de menor concentração de peróxido, que se verificam no tempo devido à sua disporporção, ⁸⁴ as espécies **b** e **b'** serão favorecidas relativamente a **a**. Esta análise foi validada adicionando peróxido de hidrogénio a soluções onde **b** e **b'** eram predominantes, verificando-se diminuição da concentração destes complexos e aumento da concentração de **a**.

Na publicação onde apresentámos a análise deste sistema, ⁹⁷ propusemos para **a** apenas a estrutura **L-2acis**, sem especificar a orientação do ácido e propusemos para o isomerismo entre **b** e **b'** uma explicação diferente.

Os resultados de RMN de ¹⁷O (abundância natural) estão de acordo com as estruturas propostas (Figura 3.15). Detectamos três sinais devidos a oxigénios terminais V=O, a 1179,0, 1188,8 e a 1054,5 ppm. Os sinais a 1179,0 e 1188,8 ppm devem-se a oxigénios V=O terminais em centros metálicos de V(V) do tipo peroxo ⁹⁶ e a sua presença é consistente com a existência de dois grupos V=O quimicamente equivalentes no complexo **a** (1179,0 ppm) e um grupo V=O num centro peroxo no complexo **b** (1188,8 ppm). O complexo **b'** existe em concentração demasiado baixa para ser detectado por RMN de ¹⁷O. O sinal a 1054,5 ppm, na região em que surgem os sinais dos oxocomplexos do ácido L-láctico (1094,9 e 1067,8 ppm) é atribuído ao centro metálico do tipo oxo do complexo **b**.

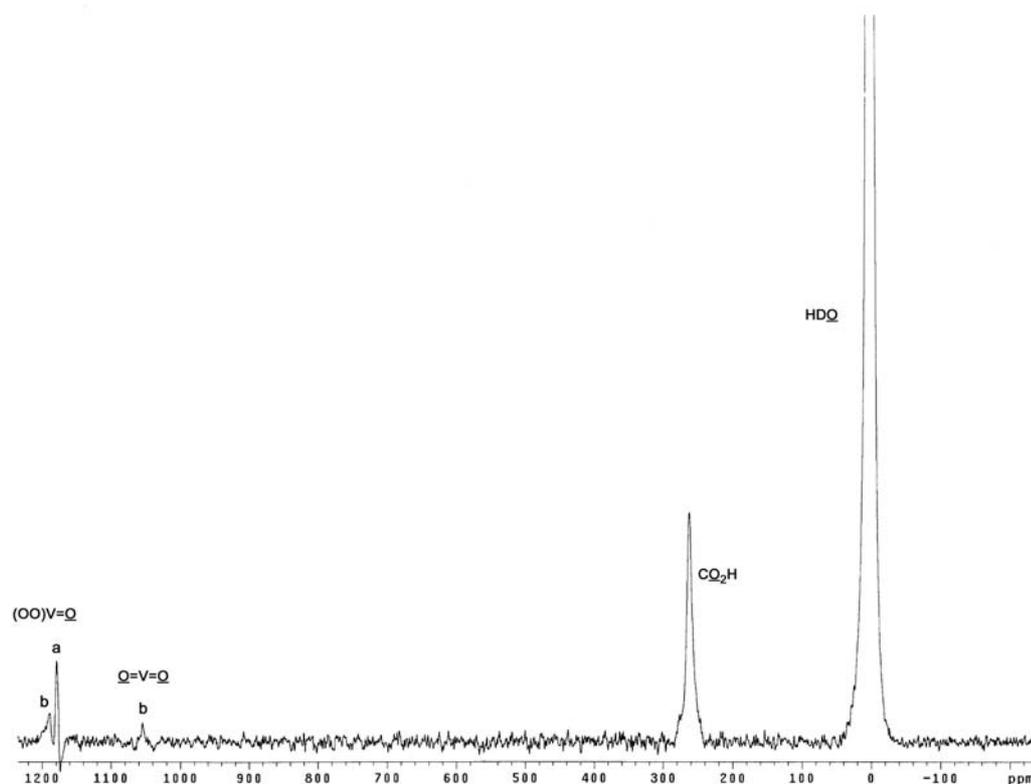


Figura 3.15 Espectro RMN de ^{17}O (67,794 MHz) de uma solução aquosa (50% D_2O) 0,60 M:0,60 M:0,60 M de V(V)-ácido L-láctico- H_2O_2 a $\text{pH}^* 4,2$; $T = 295 \text{ K}$.

Os sinais que identificámos com “ γ ” no espectro da Figura 3.11 devem-se a espécies que surgem em concentrações extremamente baixas, e que apresentam desvios de ^{51}V coincidentes com os desvios de vários oxoiões do metal livre. Assim, não é possível neste estudo atribuir com segurança esses sinais a peroxocomplexos.

Em simultâneo com a publicação deste trabalho, foram publicadas as estruturas de estado sólido de vários peroxocomplexos dos ácidos L-láctico e D,L-láctico.^{32,98} Dessas estruturas, apresenta-se na Figura 3.16 a estrutura obtida para anião³² $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{L-lact})_2]^{2-}$ (lact = lactato). Neste complexo, o grupo V_2O_2 é não-planar e ambas as ligações C- CH_3 estão orientadas na direcção das ligações V=O. No complexo obtido por Demartin e colaboradores⁹⁸ com o ácido D,L-láctico, o grupo carboxílico do ligando apresenta coordenação monodentada ao metal e o grupo hidroxilo coordenado encontra-se desprotonado.

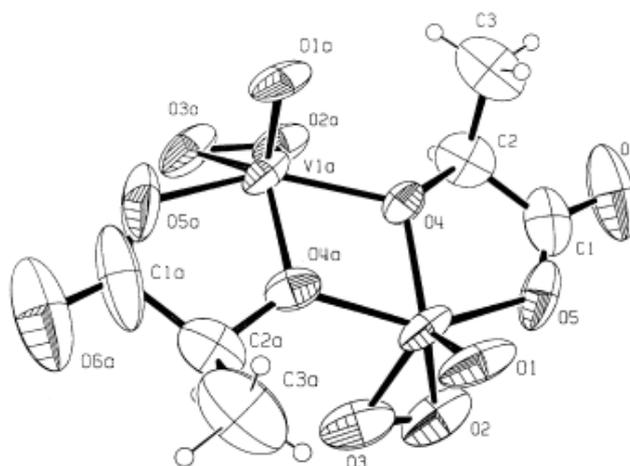


Figura 3.16 Estrutura do anião $[V_2O_2(O_2)_2(L\text{-lact})_2]^{2-}$ (lact = lactato) (extraído da ref. 32).

Com base nesta informação, propusemos para o complexo **a** uma estrutura em que as ligações $C_{(2)}-C_{(3)}$ estão orientadas no sentido das ligações $V=O$. Do mesmo modo, propusemos para o isômero **b** (mais estável do que **b'**) o mesmo tipo de orientação do ácido. Note-se, no entanto, que para o complexo **a** é igualmente possível uma estrutura em que as ligações $C_{(2)}-C_{(3)}$ do ácido estão orientadas no sentido oposto ao das ligações $V=O$.

Recentemente, Gorzsás e colaboradores³¹ estudaram o sistema $V(V)$ -ácido L-láctico- H_2O_2 em solução aquosa por RMN de ^{51}V e potenciometria. Estes autores confirmam os resultados por nós publicados no que respeita aos complexos **a**, **b** e **b'**. Na Figura 3.17 apresentam-se espectros RMN de ^{51}V obtidos por esses autores a diferentes valores de pH. Os sinais identificados por **1** e **1'** referem-se ao complexo **b**, por **2** e **2'** a **b'** e por **3** ao complexo **a**. Estes autores propõem, adicionalmente, a existência de três peroxocomplexos minoritários, um deles uma espécie assimétrica de estequiometria 2:2:2 (metal:ácido:peróxido) apresentando sinais de ^{51}V a -578 e -565 ppm (espécie **5**), uma segunda espécie simétrica, igualmente de estequiometria 2:2:2, com $\delta_v = -569$ ppm (espécie **6**) e um terceiro complexo de estequiometria 1:1:2 com $\delta_v = -721$ ppm (espécie **4**). A espécie **4** não foi detectada no estudo por nós

realizado. Os sinais das espécies 5 e 6 correspondem aos sinais por nós identificados com “ γ ”.

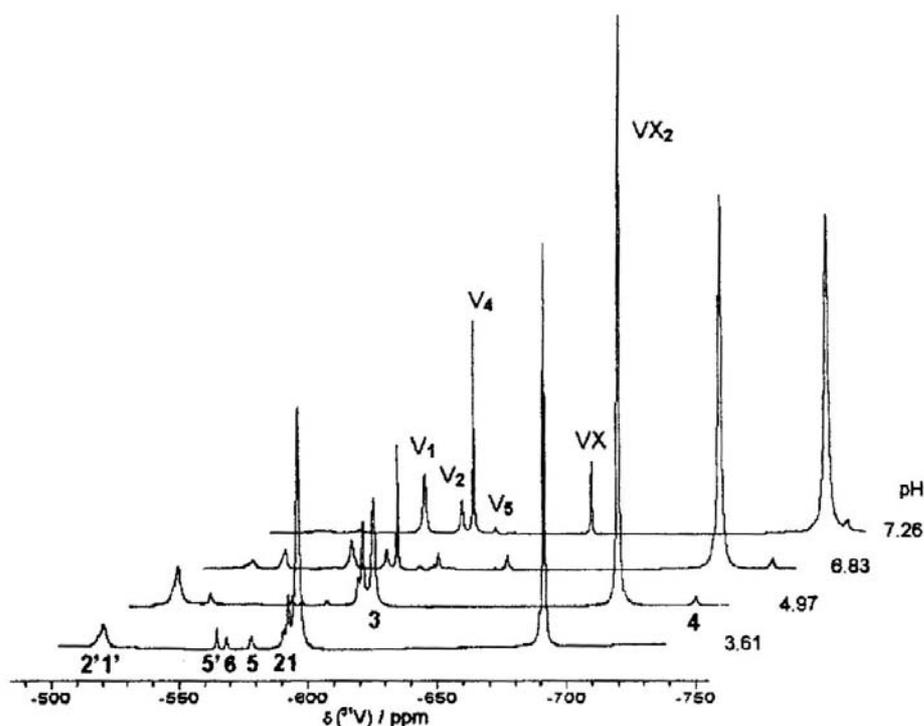


Figura 3.17 Espectros RMN de ^{51}V do sistema $\text{V}(\text{V})$ -ácido L-láctico- H_2O_2 para vários valores de pH; $[\text{V}]_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}} = 14,9 \text{ mM}$, $[\text{ácido láctico}]_{\text{tot}} = 20,1 \text{ mM}$. VX e VX_2 referem-se a peroxovanadatos e V_1 , V_2 , V_4 e V_5 a oxoiões do metal livre (extraído da ref. 31).

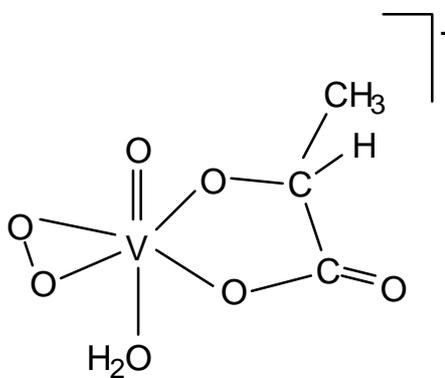
Complexo mononuclear c

Os espectros RMN de ^{51}V de soluções a $\text{pH}^* 1$ com uma razão molar peróxido:metal ≤ 2 e razão molar metal:ácido de 0,5 a 2 apresentam, para além dos sinais dos peroxocomplexos já referidos e do peroxovanadato $[\text{VO}(\text{OO})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\delta = -690,3 \text{ ppm}$), o sinal do monoperoxovanadato^{23,99} $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($\delta = -536,3 \text{ ppm}$), os sinais de dois oxocomplexos^{27,28} do ácido L-láctico ($\delta = -533,3$ e $-542,4 \text{ ppm}$) e um sinal a $-546,0 \text{ ppm}$. Atribuímos este sinal a um novo peroxocomplexo do ácido, que designamos por c. Esta espécie é especialmente favorecida para razão molar peróxido:metal = 1. A evolução no tempo destas amostras envolve o

desaparecimento do complexo **c** e o aumento da concentração dos oxocomplexos do ácido.

Os espectros RMN de ^1H das mesmas soluções apresentam os sinais dos complexos **a**, **b**, **b'**, os sinais de um oxocomplexo do ácido e um sinal largo e dominante a 1,39 ppm, desvio químico que coincide com o desvio dos prótons CH_3 de um segundo oxocomplexo do ácido. No entanto, o sinal CH deste oxocomplexo não é detectado. O acompanhamento da evolução no tempo do sistema por RMN de ^1H e de ^{51}V mostra o desaparecimento do sinal ^{51}V de **c**, o surgir do sinal CH do referido oxocomplexo e a transformação do sinal largo a 1,39 ppm num dubleto bem definido. Estes resultados indicam que o ácido está envolvido num processo de troca de velocidade intermédia (na escala temporal de RMN) entre o complexo **c** e um dos oxocomplexos, dando origem a um alargamento extremo dos sinais CH (não são detectados) e à coalescência dos sinais CH_3 num sinal largo. Devido à rápida degradação de **c** não foi possível obter o espectro RMN de ^{13}C deste complexo.

Com base no seu desvio de ^{51}V , típico de espécies de número de coordenação seis,⁸⁵ propomos que **c** seja um complexo com número de coordenação seis e estequiometria 1:1:1 (metal:ácido:peróxido). O ácido estará, provavelmente, coordenado no plano equatorial (relativamente à ligação $\text{V}=\text{O}$ apical), tal como encontrado na estrutura de estado sólido do complexo⁹⁴ $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Pic})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A posição remanescente na esfera de coordenação será ocupada por uma molécula de água. Uma estrutura possível para **c** é **L-3cis** (Figura 3.18), proposta anteriormente por outros autores.¹⁰⁰ Existirão vários isómeros possíveis para esta estrutura, nomeadamente isómeros dependendo da posição equatorial ou apical para o ligando H_2O , dependendo da orientação relativa da ligação $\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$ do ácido e da ligação $\text{V}=\text{O}$ e, caso a molécula de H_2O se encontre em posição equatorial, dependendo da sua posição relativamente aos restantes ligandos.



L-3cis

Figura 3.18 Estrutura possível para o complexo c.

3.4 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-málico

O vanádio(V) forma em solução aquosa, no intervalo de pH* 2 – 7, nove peroxocomplexos dominantes, de um total de dezassete.¹⁰¹ No espectro RMN de ⁵¹V da Figura 3.19 o sinal a -691,4 ppm indica a presença em solução do diperoxovanadato^{18,21} [VO(O₂)₂(H₂O)]⁻, os sinais identificados com asterisco (*) são devidos a oxocomplexos do ácido L-málico^{27,28,102} (δv: -532,6, -535,4, -547,2 ppm) e os restantes sinais são devidos a alguns dos peroxocomplexos do ácido. Na Tabela 3.6 estão sumariados os desvios químicos de ⁵¹V dos peroxocomplexos.

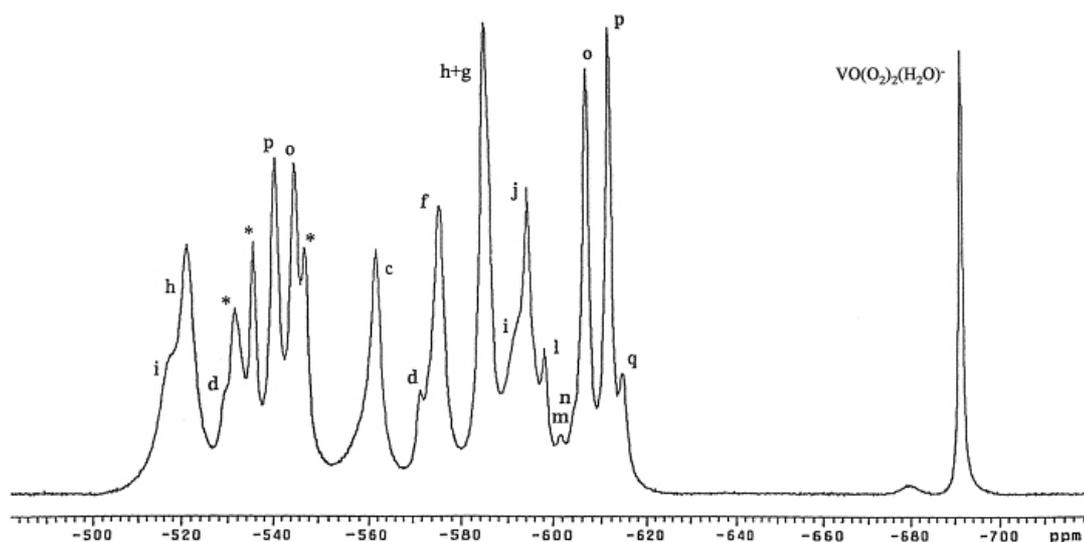


Figura 3.19 Espectro RMN de ⁵¹V (131,404 MHz) de uma solução aquosa (30% D₂O) 0,05 M:0,05 M:0,05 M de V(V)-ácido L-málico-H₂O₂; pH* = 4,1; T = 293 K; (*): oxocomplexos do ácido L-málico.

Tabela 3.6 Desvios químicos RMN de ^{51}V para o sistema V(V)–ácido L-málico– H_2O_2 ; $T = 293\text{ K}$.

| | $\delta_{\text{v}}/\text{ppm}^{\text{a}}$ | |
|-----------------------------|---|--------|
| complexo a (pH* 2,0) | | -537,4 |
| complexo b (pH* 4,6) | | -554,7 |
| complexo c (pH* 4,1) | | -561,6 |
| complexo d (pH* 4,1) | -529,4 | -571,7 |
| complexo e (pH* 4,6) | | -574,0 |
| complexo f (pH* 4,1) | | -575,4 |
| complexo g (pH* 4,0) | | -583,7 |
| complexo h (pH* 4,1) | -521,4 | -584,6 |
| complexo i (pH* 4,1) | -517,6 | -591,5 |
| complexo j (pH* 4,1) | | -594,1 |
| complexo l (pH* 4,1) | | -598,1 |
| complexo m (pH* 4,0) | | -601,0 |
| complexo n (pH* 4,0) | | -603,7 |
| complexo o (pH* 4,1) | -544,9 | -606,6 |
| complexo p (pH* 4,1) | -540,5 | -611,4 |
| complexo q (pH* 4,1) | | -614,5 |
| complexo r (pH* 6,0) | | -653,6 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 ($\delta = 0\text{ ppm}$) usado como referência externa.

Os complexos indicados na Tabela 3.6 formam-se, preferencialmente, em condições de razão molar peróxido:metal 1:1. O diperoxovanadato $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ torna-se gradualmente a espécie dominante se a proporção de peróxido é aumentada. Os peroxocomplexos persistem, no entanto, até uma razão molar de 3:1.

Os complexos foram designados de **a** a **r** de acordo com a sequência de desvios químicos de ^{51}V dos centros peroxo. Os complexos **h**, **i**, **j**, **o**, **p** e **c** (ou **b**) são espécies dinucleares; os complexos **b** (ou **c**), **a** e **f** são espécies mononucleares. Devido às suas baixas concentrações, não foi possível a caracterização estrutural dos restantes peroxocomplexos.

Complexos dinucleares **h, i, j, o, p**

Na Figura 3.19 (e Tabela 3.6) a cada um dos complexos **h, i, o** e **p** atribuímos dois sinais de ^{51}V . Esta atribuição baseou-se, tal como nos sistemas com o ácido glicólico e L-láctico, na ocorrência de semelhança de intensidades entre os sinais em cada par, independentemente das condições de pH, concentração e tempo após preparação da amostra (o cálculo de intensidades foi efectuado em espectros em que os sinais eram pouco afectados de sobreposição). Obteve-se confirmação desta hipótese através da obtenção de uma sequência no tempo de espectros RMN de ^{51}V , que evidencia uma evolução paralela para os sinais em cada par.

Os dados da Tabela 3.6 revelam que os dois sinais de ^{51}V de cada complexo surgem em duas regiões distintas do espectro de frequências: a região próxima de -595 ppm, característica de centros monoperóxido de número de coordenação sete, e a região próxima de -520 ppm, característica de centros do tipo oxo com número de coordenação cinco.^{85,86} Assim, os complexos **h, i, o** e **p** possuem dois centros metálicos não equivalentes, um deles um centro do tipo monoperóxido e o outro um centro do tipo oxo. Esta conclusão é ainda suportada pelo estudo de evolução no tempo do sistema. De facto, a intensidade dos sinais destes complexos “mistos” aumenta ao longo do tempo, havendo em simultâneo uma diminuição da intensidade dos sinais dos peroxocomplexos que possuem apenas centros peróxido. Este resultado é esperado, uma vez que a diminuição da concentração de peróxido, que ocorre devido à sua disproporcionação,⁸⁴ favorecerá os peroxocomplexos “mistos”, relativamente aos que possuem grupos peróxido coordenados a todos os átomos de vanádio. A adição de peróxido de hidrogénio reverte a situação.

As Tabelas 3.7 e 3.8 apresentam, respectivamente, os parâmetros RMN de ^1H e de ^{13}C para os peroxocomplexos dominantes (obtivemos espectros HETCOR e DQFCOSY por forma a confirmar as atribuições). As baixas concentrações dos restantes oito peroxocomplexos impossibilitaram a determinação dos seus

parâmetros de ^1H e ^{13}C . Para o complexo **h**, os espectros de ^1H e de ^{13}C apresentam dois conjuntos de sinais do ácido (Tabelas 3.7 e 3.8). Novamente, as atribuições basearam-se na semelhança de intensidades entre os conjuntos de sinais. O mesmo se verificou para o complexo **i**. A Figura 3.20 apresenta um espectro RMN de ^1H (espectro ABX) onde essa semelhança de intensidades pode ser observada. Estes resultados sugerem que **h** e **i** possuem dois grupos malato não equivalentes. A Figura 3.21 apresenta um espectro DQFCOSY do sistema.

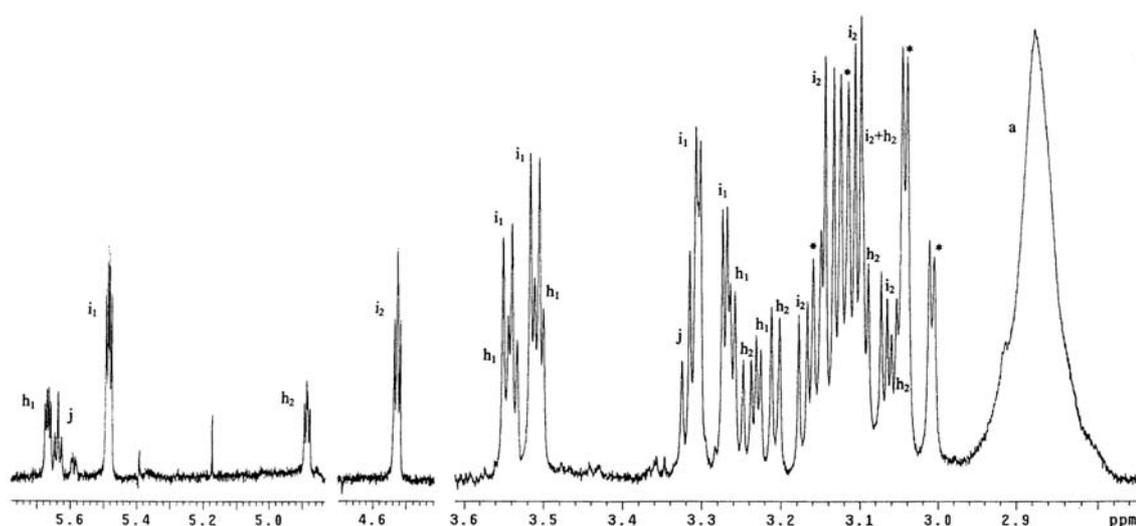


Figura 3.20 Espectro RMN de ^1H NMR (499,824 MHz) de uma solução em D_2O 0,03 M:0,03 M:0,03 M de V(V)-ácido L-málico- H_2O_2 ; pH^* 2,0; $T = 293 \text{ K}$; (*): oxocomplexo; o sinal CH do oxocomplexo coincide com a ressonância da água residual (HDO). O sinal CH do complexo **a** não é detectado por coincidir com o sinal de HDO ou devido ao seu alargamento. Os dois grupos malato em cada um dos complexos **h** e **i** estão identificados com os índices 1 e 2.

Tabela 3.7 Parâmetros^a RMN de ¹H para o sistema V(V)–ácido L-málico–H₂O₂; T = 292 K.

| | CH ₂ (A ou B) | CH ₂ (B ou A) | CH | J _{AB} | J _{AX} ou J _{BX} | J _{BX} ou J _{AX} |
|--|--------------------------|--------------------------|------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| complexo b ^e | | | | | | |
| δ | 3,34 | 2,90 | 5,28 | 17,72 | 5,00 | 2,72 |
| complexo c ^d | | | | | | |
| δ | 3,33 | 2,59 | 5,48 | 18,20 | b | b |
| complexo f ^e | | | | | | |
| δ | 3,00 | 2,46 | 5,44 | 17,96 | 4,54 | 2,46 |
| complexo h ^f | | | | | | |
| δ | 3,52 | 3,24 | 5,67 | 16,33 | 4,82 | 3,50 |
| δ | 3,22 | 3,07 | 4,89 | 17,89 | 4,59 | 3,73 |
| complexo i ^f | | | | | | |
| δ | 3,53 | 3,29 | 5,48 | 16,90 | 4,89 | 3,57 |
| δ | 3,16 | 3,09 | 4,53 | 16,56 | 5,05 | 4,08 |
| complexo j ^g | | | | | | |
| δ | c | c | 5,64 | c | c | c |
| complexo o ou p ^d | | | | | | |
| δ | 3,08 | 2,85 | 5,03 | 15,97 | 9,92 | 4,58 |
| complexo p ou o ^d | | | | | | |
| δ | 2,82 | 2,70 | 5,39 | 16,06 | 9,90 | 4,72 |

^a Valores δ (em ppm) relativamente ao TMS, usando o álcool *tert*-butanol ($\delta_{\text{H}} = 1,2$ ppm) como referência interna; valores J em Hz.

^b $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| \sim 6,41$ Hz.

^c Sistema ABX ilusoriamente simples; $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 10,15$ Hz.

^d pH* 5,2. ^e pH* 5,0. ^f pH* 2,0. ^g pH* 3,4.

Tabela 3.8 Desvios químicos^a RMN de ¹³C para o sistema V(V)–ácido L-málico–H₂O₂; T = 293 K.

| | C ₍₁₎ O ₂ H | C ₍₂₎ HOH | C ₍₃₎ H ₂ | C ₍₄₎ O ₂ H |
|--|-----------------------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| complexo b ^c | | | | |
| δ | 185,96 | 85,93 | 40,94 | 179,95 |
| Δδ ^e | 4,87 | 15,72 | -0,97 | 1,44 |
| complexo c ^c | | | | |
| δ | 185,37 | 81,27 | 38,86 | 179,83 |
| Δδ | 4,28 | 11,06 | -3,05 | 1,32 |
| complexo f ^c | | | | |
| δ | 185,83 | 81,62 | 39,34 | 176,47 |
| Δδ | 4,74 | 11,41 | -2,57 | -2,04 |
| complexo h ^c | | | | |
| δ | 185,15/ ^b 184,70 | 84,24 | 42,75 | 178,74/177,83 |
| Δδ | 4,06/3,61 | 14,03 | 0,84 | 0,23/-0,68 |
| δ | 184,70/185,15 | 84,78 | 39,55 | 177,83/178,74 |
| Δδ | 3,61/4,06 | 14,57 | -2,36 | -0,68/0,23 |
| complexo i ^c | | | | |
| δ | 185,07/184,61 | 80,70 | 41,38/37,94 | 179,55/179,11 |
| Δδ | 3,98/3,52 | 10,49 | -0,53/-3,97 | 1,04/0,60 |
| δ | 184,61/185,07 | 85,25 | 37,94/41,38 | 179,11/179,55 |
| Δδ | 3,52/3,98 | 15,04 | -3,97/-0,53 | 0,60/1,04 |
| complexo j ^d | | | | |
| δ | 186,35 | 80,08 | 39,94 | 176,35 |
| Δδ | 7,60 | 11,44 | -0,38 | -0,07 |
| complexo o ou p ^c | | | | |
| δ | 184,86/185,19 | 79,71 | 40,61 | 180,62/180,08 |
| Δδ | 3,77/4,10 | 9,50 | -1,30 | 2,11/1,57 |
| complexo p ou o ^c | | | | |
| δ | 185,19/184,86 | 79,85 | 41,18 | 180,08/180,62 |
| Δδ | 4,10/3,77 | 9,64 | -0,73 | 1,57/2,11 |

^a Valores δ relativamente ao TMS, usando o álcool *tert*-butanol (δ_c=31,2) como referência interna.

^b A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

^c pH*= 4,1.

^d pH*=2,5.

^e Δδ = δcomplexo - δligando livre.

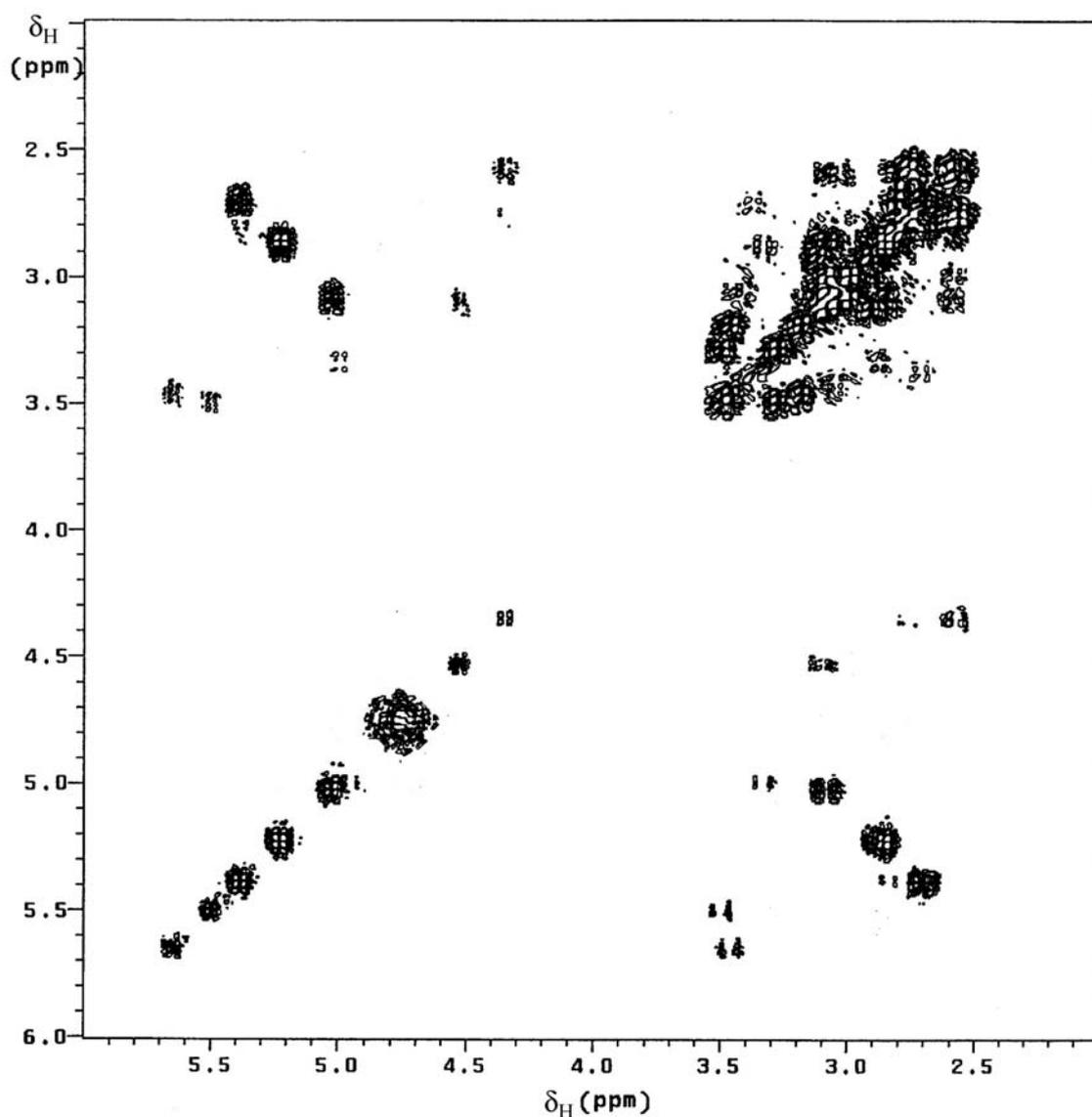


Figura 3.21 Espectro RMN de correlação H - H (DQFCOSY) de uma solução em D₂O 0,03 M:0,03 M:0,03 M em V(V)-ácido L-málico-H₂O₂ a pH* = 4,0; T = 291 K.

Os grupos malato coordenados em **h** e **i** apresentam valores $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ácido livre}}$) positivos para os núcleos de carbono do grupo carboxílico ($\Delta\delta_{\text{h}} = 4,06$ e $3,61$; $\Delta\delta_{\text{i}} = 3,98$ e $3,52$ ppm) e do grupo CHOH adjacente ($\Delta\delta_{\text{h}} = 14,03$ e $14,57$; $\Delta\delta_{\text{i}} = 10,49$ e $15,04$ ppm). Estes valores $\Delta\delta$ para alta frequência indicam que o ácido L-málico actua como ligando bidentado em **h** e **i**, coordenando ao metal através dos grupos funcionais no fragmento COOHCH(OH). No que respeita à conformação do ácido coordenado, os valores das constantes de acoplamento J_{AX} e J_{BX} (3,5 – 5 Hz)

indicam um arranjo aproximadamente *gauche* para os átomos H no fragmento CH(OH)CH₂ em ambos os complexos.

Com base nos resultados descritos, e nas estruturas de estado sólido conhecidas para oxo- e peroxocomplexos de vanádio com ácidos α -hidroxicarboxílicos,^{29,88-92} propomos estruturas com pontes O(H) entre os dois átomos de vanádio. Duas possibilidades podem ser consideradas para a orientação do ácido relativamente à ligação V=O apical do centro peroxo, uma vez que o carbono C₍₂₎ no ácido L-málico é assimétrico: um modo de coordenação em que as ligações C₍₂₎-C₍₃₎ do ácido estão orientadas no sentido da ligação V=O apical do centro peroxo (estrutura **M-1cis**, Figura 3.22) ou um modo de coordenação em que essas ligações estão orientadas no sentido oposto ao da ligação V=O do centro peroxo (estrutura **M-1trans**, Figura 3.23). Propomos, assim, estas duas estruturas isoméricas para os complexos **h** e **i**.

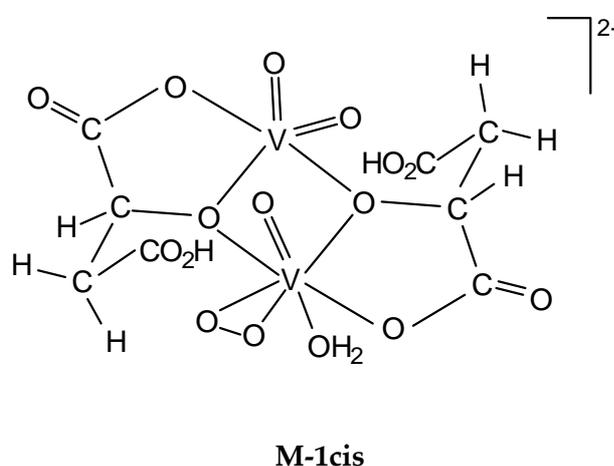
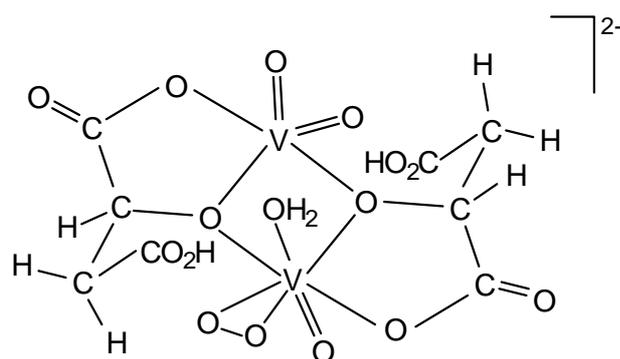


Figura 3.22 Estrutura possível para o complexo **h**.

**M-1trans****Figura 3.23** Estrutura possível para o complexo **i**.

No que respeita ao complexo **j**, o seu desvio RMN de ^{51}V ($\delta_v = -594,1$ ppm) indica um centro metálico do tipo monoperóxido com número de coordenação sete (ou vários centros equivalentes), semelhante aos centros peróxido dos complexos **h** e **i**. Os resultados de RMN de ^{13}C e de ^1H indicam a existência de um grupo malato, ou vários grupos malato equivalentes, coordenados através dos grupos carboxílico ($\Delta\delta_{\text{C}(1)} = 7,60$ ppm) e hidroxilo adjacente ($\Delta\delta_{\text{C}(2)} = 11,44$ ppm) (os mesmos grupos que estão envolvidos na complexação em **h** e **i**). Como foi referido anteriormente, os resultados indicam que os complexos “mistos”, como **h** e **i**, são resultado da degradação (por perda de uma unidade peróxido) de peroxocomplexos nos quais os dois centros metálicos são do tipo peróxido. Com base na proximidade entre os desvios químicos de **j** e do centro peróxido de **i** ($-591,5$ ppm), e por analogia com os sistemas mais simples com os ácidos glicólico e L-láctico (secções 3.2 e 3.3), propomos que **j** seja um complexo dimérico, com dois centros monoperóxido de número de coordenação sete e duas moléculas de ácido equivalentes. Propomos, alternativamente, as estruturas **M-2acis** ou **M-2bcis** para **j** em solução (Figura 3.24).

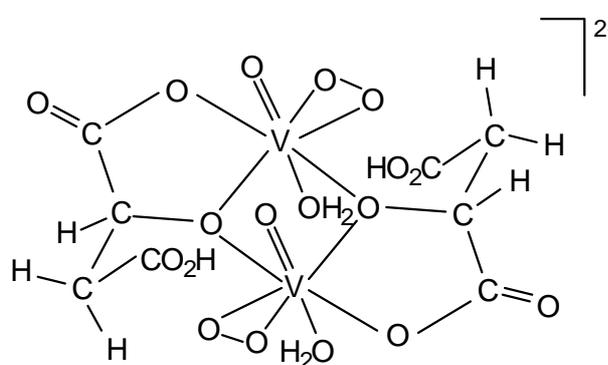
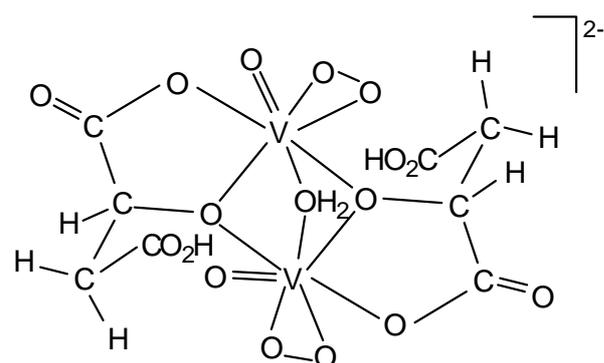


Figura 3.24 Duas estruturas possíveis para o complexo j.

A primeira é consistente com os resultados de raios-X para os complexos análogos com os ácidos tartárico⁸⁹ e mandélico.⁹² A segunda é semelhante à estrutura de estado sólido do peroxocomplexo de V(V) com o ácido DL-málico¹⁰³ (Figura 3.25). Por analogia com a complexação com o ácido L-láctico, propomos preferência por uma coordenação do ácido tal que as ligações C₍₂₎-C₍₃₎ se orientem no sentido das ligações V=O dos centros peroxo. A possibilidade de uma orientação oposta é, no entanto, viável.

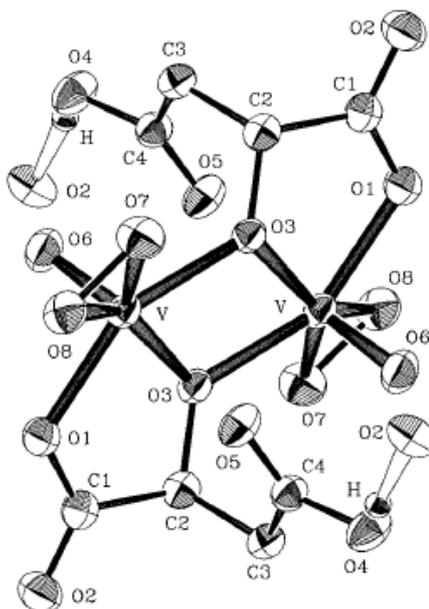
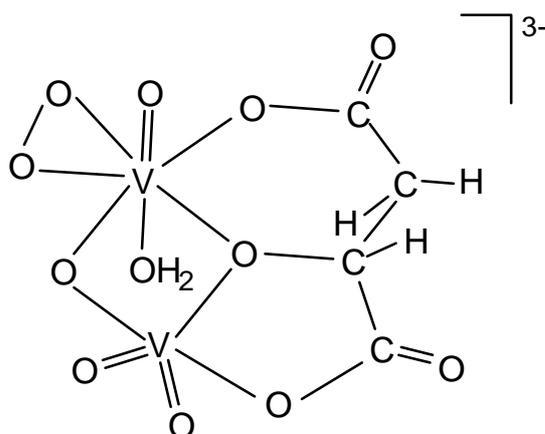
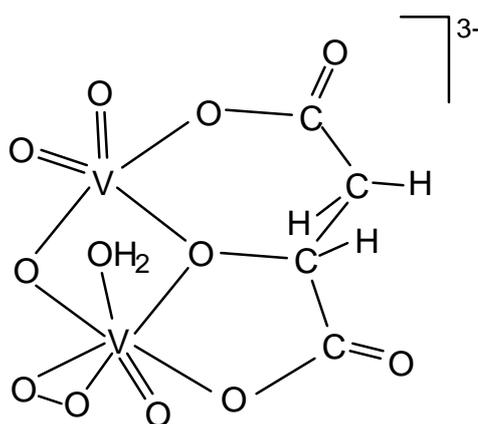


Figura 3.25 Estrutura do anião $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2]^{2-}$. O grupo carboxílico do carbono $C_{(1)}$ e o grupo hidroxilo encontram-se desprotonados; o grupo carboxílico do carbono $C_{(4)}$ encontra-se protonado (extraído da ref. 103).

Os complexos **o** e **p** apresentam, cada um deles, um sinal de ^{51}V na região de frequências de centros metálicos oxo^{85,86} e um sinal com um desvio típico de centros monoperóxido⁸⁵ (Tabela 3.6). Cada complexo dá origem, no entanto, a apenas um conjunto de sinais do ácido nos espectros de 1H e ^{13}C . Uma vez que os átomos de vanádio em cada complexo não são equivalentes, a presença de mais do que uma molécula de ácido em cada complexo implicaria a detecção de conjuntos diferentes de sinais do ácido. Deste modo, propomos uma estequiometria de 2:1:1 (metal:ácido:peróxido) para **o** e **p**. Como seria de esperar, tendo em conta o aumento de estabilidade das estruturas, os grupos malato são, nestes complexos, tridentados (como indicado pelos valores $\Delta\delta$ positivos para os carbonos $C_{(1)}$ ($\Delta\delta_{o/p} = 3,77$ e $\Delta\delta_{p/o} = 4,10$ ppm), $C_{(2)}$ ($\Delta\delta_{o/p} = 9,50$ e $\Delta\delta_{p/o} = 9,64$ ppm) e $C_{(4)}$ ($\Delta\delta_{o/p} = 2,11$ e $\Delta\delta_{p/o} = 1,57$ ppm). Os resultados sugerem que **o** e **p** são isômeros, diferindo, provavelmente, na possibilidade de um ou o outro dos dois átomos de vanádio não equivalentes ser o centro peróxido: estruturas **M-3** e **M-4** (Figura 3.26).



M-3



M-4

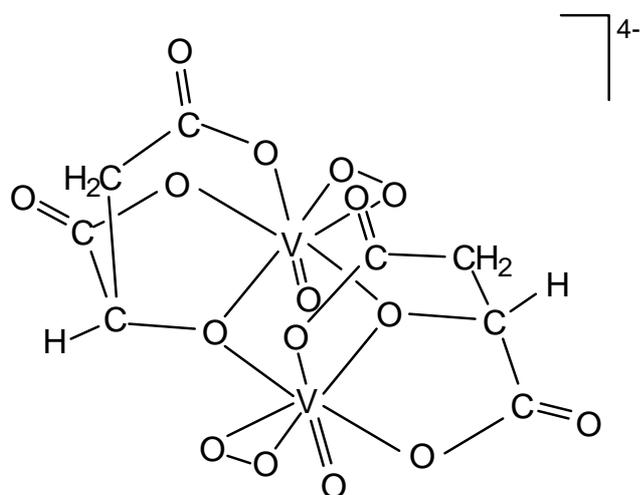
Figura 3.26 Estruturas possíveis para os complexos **o** e **p**.

Note-se, no entanto, que pelo menos dois outros isômeros são possíveis, por inversão do grupo malato relativamente à ligação V=O apical no centro peroxo. Além disso, os desvios químicos de ^{51}V (próximos de -540 e -610 ppm, respectivamente, para os centros oxo e peroxo) não excluem números de coordenação diferentes de cinco e sete.^{85,86}

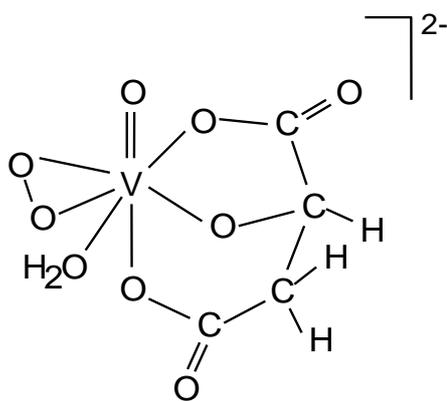
Em concordância com a conformação adoptada pelo ácido nas estruturas **M-3** e **M-4**, as constantes de acoplamento J_{AX} e J_{BX} (4,58; 4,72 Hz e 9,92; 9,90 Hz), indicam, respectivamente, arranjos aproximadamente *gauche* e aproximadamente *trans* para os átomos H no fragmento CH(OH)CH₂ do grupo malato coordenado.

Um complexo dinuclear e um complexo mononuclear (b, c)

No que respeita ao complexo **c**, os espectros RMN de ¹H e de ¹³C indicam uma estrutura com um grupo malato, ou com vários grupos malato equivalentes. O seu desvio químico de ⁵¹V (-561,6 ppm), indica, igualmente, uma estrutura monomérica ou uma estrutura com vários centros metálicos monoperóxido equivalentes. Os resultados para o complexo **b** são similares. Os resultados de ¹³C indicam que em ambos os complexos o ácido L-málico está coordenado ao vanádio através dos seus três grupos funcionais. É, portanto, possível que um destes dois complexos seja semelhante ao complexo dimérico do ácido D,L-málico caracterizado no estado sólido nos artigos,^{88,103} e que o outro seja semelhante ao complexo monomérico referido por Rehder.¹ Em ambos os complexos referidos na literatura o ácido málico é tridentado, adoptando uma conformação aproximadamente *gauche*. As constantes de acoplamento J_{AX} e J_{BX} para **b** (5,00 e 2,72 Hz) e **c** ($|J_{AX} + J_{BX}| = 6,41$ Hz) indicam, igualmente, conformações do ligando aproximadamente *gauche*. Propõem-se, assim, as estruturas **M-5** e **M-6** (Figura 3.27) para estes dois complexos. Um modelo molecular de **M-5** mostra que os dois grupos V=O têm uma orientação paralela; se for usada uma molécula de ácido L-málico e uma de ácido D-málico, a orientação dos dois grupos será antiparalela, como apresentado na literatura para as estruturas de estado sólido^{88,103} (Figura 3.28).



M-5



M-6

Figura 3.27 Estruturas possíveis para os complexos b e c.

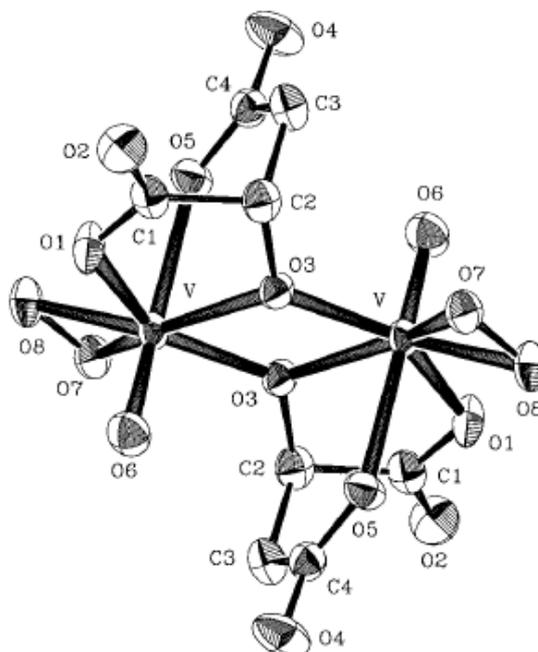
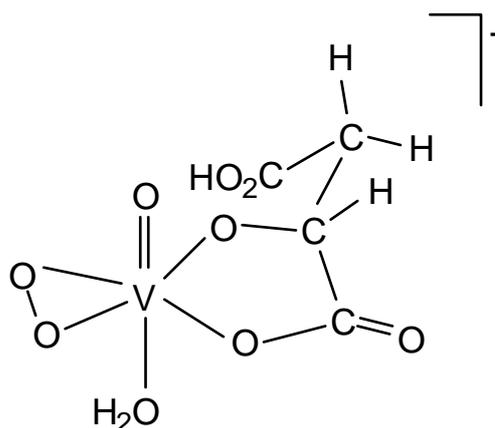


Figura 3.28 Estrutura do anião $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2]^{4-}$. Os três grupos funcionais do ligando encontram-se desprotonados (extraído da ref. 103).

Complexos mononucleares a, f

No intervalo de pH considerado neste trabalho (2,0 – 9,0), o complexo **a** surge apenas a pH* 2. O seu desvio químico de ^{51}V ($\delta = -537,4$ ppm) é muito próximo da ressonância do monoperoxovanadato $[VO(OO)(H_2O)_n]^+$ ($\delta = -536,3$ ppm), e o sinal observado poderia corresponder a esta espécie. Os resultados de 1H , sugerem, no entanto, que o sinal corresponde a um peroxocomplexo do ácido L-málico. Os resultados de 1H são muito semelhantes aos resultados obtidos a pH* 1 para o complexo monomérico do sistema com o ácido L-láctico (secção 3.3). No estudo desse sistema, quando um determinado complexo estava presente ($\delta_v = -546,0$ ppm), era observado no espectro de 1H um sinal largo, coincidente com sinais de um oxocomplexo do ácido. O mesmo ocorre com o ácido L-málico, como pode ser observado na Figura 3.20, onde o sinal largo a $\delta = 2,87$ ppm coincide com os sinais (prótons CH_2) de um dos oxocomplexos do ácido L-málico. O facto de o sinal ser

largo indica que o ácido está envolvido num processo de troca, de velocidade intermédia (na escala temporal de RMN), entre o oxocomplexo e um novo complexo, complexo **a**. A explicação alternativa em termos de relaxação quadrupolar do núcleo de vanádio pode ser excluída por comparação com os restantes complexos. De um modo análogo ao que foi proposto para o ácido L-láctico, propomos que o complexo **a** seja um complexo monoperóxido de número de coordenação seis, com o ácido L-málico coordenado através do grupo carboxílico do carbono C₍₁₎ e do grupo hidroxilo: estrutura **M-7cis** (Figura 3.29). O ligando H₂O poderá encontrar-se em posição equatorial e a orientação do ácido relativamente ao centro metálico poderá igualmente ser inversa da representada.



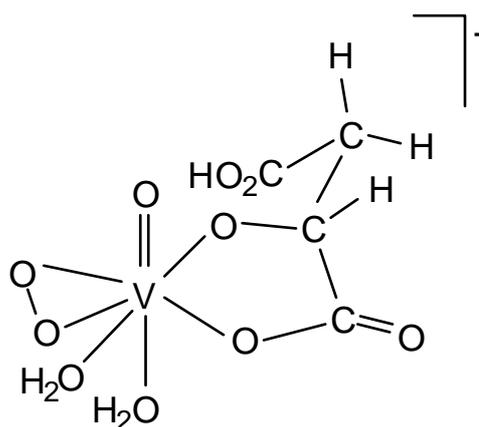
M-7cis

Figura 3.29 Estrutura possível para o complexo **a**. São igualmente possíveis para **a** vários isómeros desta estrutura, dependendo, por exemplo, da posição equatorial ou apical do ligando H₂O e da orientação relativa da ligação C₍₂₎-C₍₃₎ do ácido e da ligação V=O.

Considerando o complexo **f**, o seu desvio de ⁵¹V ($\delta = -575,4$ ppm) é característico de centros metálicos de vanádio do tipo monoperóxido com número de coordenação sete. Os resultados RMN de ¹H e de ¹³C indicam uma estrutura com um grupo malato (ou vários grupos equivalentes) e os valores $\Delta\delta$ de ¹³C indicam que

a(s) molécula(s) de ácido estão coordenadas através do grupo carboxílico em $C_{(1)}$ e do grupo hidroxilo. O desvio de ^{51}V deste complexo é muito próximo do desvio encontrado para um peroxocomplexo do ácido glicólico ($\delta_v = -574,0$ ppm), que foi proposto ser uma espécie monomérica. Com base na analogia com esse sistema, propomos que **f** tenha uma estrutura semelhante à estrutura **M-8cis** (Figura 3.30).

Propomos assim que os complexos **a** e **f** difiram na ocorrência de expansão da esfera de coordenação em **f** para incorporar uma segunda molécula de água, o que explica a diferença dos desvios químicos de ^{51}V entre os dois complexos ($\delta_v(\mathbf{a}) = -537,4$ ppm e $\delta_v(\mathbf{f}) = -575,4$ ppm).



M-8cis

Figura 3.30 Estrutura possível para o complexo **f**.

Capítulo 4

Estudos com base na teoria dos funcionais da densidade

Com o objectivo de avaliar as possibilidades de uso de métodos computacionais de DFT na previsão de desvios químicos e na previsão de aspectos estruturais neste tipo de complexos, efectuámos cálculos de DFT partindo das estruturas que propusemos no capítulo 3, considerando algumas das formas isoméricas possíveis. Igualmente considerámos, por hipótese, algumas estruturas diferentes e, por fim, para tentar compreender algumas relações entre factores estruturais e desvios químicos neste tipo de complexos, realizámos cálculos em modelos moleculares relevantes no contexto dos peroxocomplexos de V(V).

4.1 Teste de diferentes aproximações de DFT na otimização de estruturas e no cálculo de desvios químicos RMN

4.1.1 Compostos de referência: estruturas e constantes de protecção magnética nuclear

As estruturas dos compostos de referência utilizados experimentalmente para definir os desvios químicos de hidrogénio e carbono, tetrametilsilano (TMS), e para definir os desvios químicos de vanádio, VOCl_3 , foram optimizadas ao mesmo nível teórico que os complexos. Os valores das constantes de protecção magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{51}V nestes compostos permitirão converter em desvios químicos as constantes de protecção nuclear calculadas para os complexos, através da fórmula $\delta_{\text{complexo}} = \sigma_{\text{referência}} - \sigma_{\text{complexo}}$ (onde δ é o desvio químico e σ a constante de protecção magnética nuclear).¹⁰⁴ Optimizámos, igualmente, a estrutura do monoperoxovanadato $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, tomado neste estudo como referência para calcular $\Delta\delta(^{51}\text{V})$, isto é, a modificação no desvio químico do metal por complexação com os ligandos (o ácido e o peróxido). Na Fig. 4.1 apresentamos estruturas optimizadas do TMS, do VOCl_3 e do complexo $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. A constante de protecção magnética nuclear calculada para o complexo $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ tem o valor -1533,1 ppm (B3LYP/SBKJC/SOS-DFPT de ordem zero), pelo que o seu desvio químico é -412,6 ppm. Este valor será utilizado posteriormente para o cálculo dos valores $\Delta\delta(^{51}\text{V})$. Na Tabela 4.1 indicamos os valores das constantes de protecção magnética nuclear de referência para ^1H , ^{13}C e ^{51}V , calculadas com diferentes aproximações de DFT para optimizar as estruturas e calcular os desvios químicos.

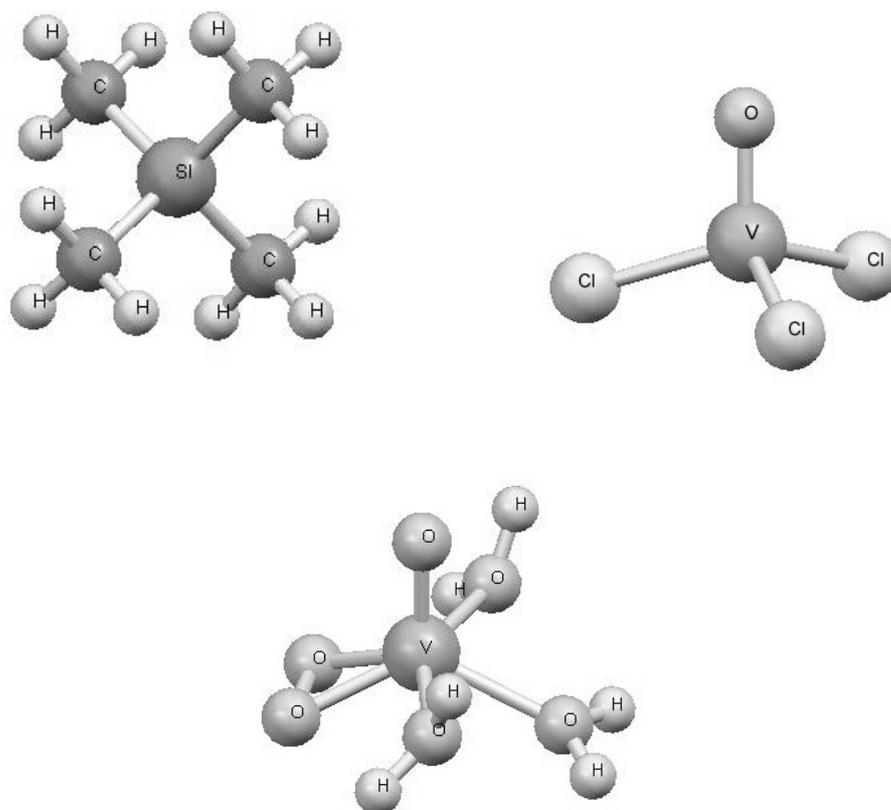


Figura 4.1 Estruturas otimizadas (B3LYP/SBKJC) de VOCl_3 , TMS e $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Tabela 4.1 Constantes de protecção magnética nuclear^a dos compostos de referência para os desvios químicos de ^1H , ^{13}C e ^{51}V .

| Nível da aproximação | $\sigma(^{51}\text{V})\text{-VOCl}_3$ | $\sigma(^1\text{H})\text{-TMS}$ | $\sigma(^{13}\text{C})\text{-TMS}$ |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| BHLYP/SBKJC/ordem zero ^b | -1806,4 | 30,85 | 185,37 |
| BVWN/SBKJC/ordem zero | -2125,5 | 30,44 | 182,06 |
| B3LYP/SBKJC/ordem zero | -1945,7 | 30,54 | 182,96 |
| B3LYP/SBKJC/LOC1 | -1850,6 | 30,54 | 183,49 |
| B3LYP/STUTT+6-311G*/ordem zero | -1756,3 | 31,28 | 188,16 |
| B3LYP/WACHT+6-311G*/ordem zero | -1797,7 | 31,28 | 188,16 |

^a Constantes de protecção magnética nuclear em ppm.

^b Na identificação dos métodos de cálculo utilizados, a primeira informação refere-se ao funcional utilizado na otimização da estrutura, a segunda aos pseudopotenciais e/ou bases utilizadas na otimização e a terceira à aproximação SOS-DFPT utilizada no cálculo das constantes de protecção nuclear.

4.1.2 Teste de diferentes aproximações de DFT na otimização de um complexo típico: $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$

Para determinar uma aproximação de DFT adequada ao estudo dos complexos em análise, testámos diversos funcionais de troca e correlação e diversas bases para expansão das orbitais de Kohn-Sham na otimização de um complexo típico,⁹⁷ $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$, de estrutura de estado sólido conhecida.³² Testámos os funcionais híbridos BHHLYP e B3LYP, diversos funcionais de GGA (secção 2.3) e o funcional BVWN (em que a correlação é tratada ao nível da LDA). A Figura 4.2 apresenta a estrutura otimizada ao nível B3LYP/SBKJC do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 apresentamos alguns parâmetros geométricos para as estruturas deste complexo optimizadas aos níveis BHHLYP/SBKJC (estrutura **L-2cis-1**), B3LYP/SBKJC (estrutura **L-2cis-2**) e BVWN/SBKJC (estrutura **L-2cis-3**), em comparação com a estrutura de estado sólido (na optimização partiu-se da estrutura de estado sólido.³²)

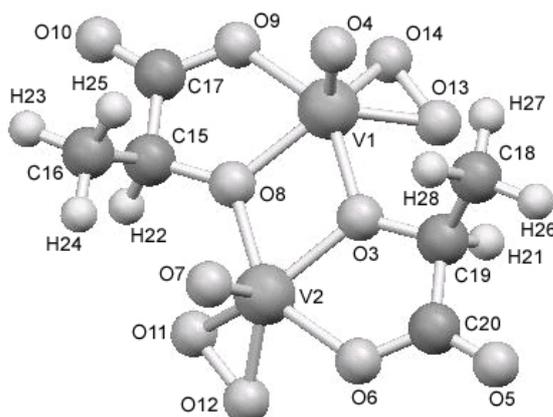


Figura 4.2 Estrutura optimizada (B3LYP/SBKJC) do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$.

Tabela 4.2 Alguns comprimentos de ligação (em Å) na estrutura do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$ otimizada com os pseudopotenciais SBKJC e diferentes funcionais, em comparação com a estrutura obtida por raios X.

| | Raios X ^a | BHHLYP | | B3LYP | | BVWN | |
|---------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | r ^b | r | D _x ^c (%) | r | D _x (%) | r | D _x (%) |
| C15-C16 | 1,560(18) | 1,5373 | -1,5 | 1,5509 | -0,6 | 1,5666 | 0,4 |
| C15-C17 | 1,56(2) | 1,5395 | -1,3 | 1,5560 | -0,3 | 1,5751 | 1,0 |
| O10-C17 | 1,254(17) | 1,2586 | 0,4 | 1,2744 | 1,6 | 1,2873 | 2,7 |
| O8-C15 | 1,452(12) | 1,4405 | -0,8 | 1,4563 | 0,3 | 1,4762 | 1,7 |
| V2-O8 | 2,049(6) | 2,0380 | -0,5 | 2,0730 | 1,2 | 2,1552 | 5,2 |
| V2-O12 | 1,873(7) | 1,8608 | -0,7 | 1,8811 | 0,4 | 1,9106 | 2,0 |
| O11-O12 | 1,332(11) | 1,4634 | 9,9 | 1,4985 | 12,5 | 1,5307 | 14,9 |
| V2-O3 | 1,927(6) | 1,9686 | 2,2 | 1,9758 | 2,5 | 1,9933 | 3,4 |
| O3-C19 | 1,447(10) | 1,4412 | -0,4 | 1,4564 | 0,7 | 1,4758 | 2,0 |
| C19-C20 | 1,578(18) | 1,5394 | -2,4 | 1,5563 | -1,4 | 1,5763 | -0,1 |
| O6-C20 | 1,261(17) | 1,3190 | 4,6 | 1,3368 | 6,0 | 1,3511 | 7,1 |
| V2-O7 | 1,605(6) | 1,5807 | -1,5 | 1,6116 | 0,4 | 1,6416 | 2,3 |
| V1-O3 | 2,037(5) | 2,0335 | -0,2 | 2,0655 | 1,4 | 2,1442 | 5,3 |
| V1-O14 | 1,857(6) | 1,8626 | 0,3 | 1,8832 | 1,4 | 1,9144 | 3,1 |
| O13-O14 | 1,433(9) | 1,4617 | 2,0 | 1,4966 | 4,4 | 1,5283 | 6,6 |
| V1-O4 | 1,600(5) | 1,5803 | -1,2 | 1,6112 | 0,7 | 1,6414 | 2,6 |
| V1-O9 | 1,954(11) | 2,0071 | 2,7 | 2,0459 | 4,7 | 2,1047 | 7,7 |
| C19-C18 | 1,510(13) | 1,5362 | 1,7 | 1,5491 | 2,6 | 1,5649 | 3,6 |
| O5-C20 | 1,272(15) | 1,2584 | -1,1 | 1,2741 | 0,2 | 1,2870 | 1,2 |
| | | DM _x ^d = | 1,9% | DM _x = | 2,3% | DM _x = | 3,8% |

^a Estrutura de raios X da ref. 32.

^b r é o comprimento de ligação.

^c D_x é a diferença relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

^d DM_x é a diferença absoluta média relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

Tabela 4.3 Alguns ângulos de ligação (em graus) na estrutura do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$ otimizada com os pseudopotenciais SBKJC e diferentes funcionais, em comparação com a estrutura de raios X.

| | Raios X ^a | BHHLYP | | B3LYP | | BVWN | |
|------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | ∠ ^b | ∠ | D _x ^c (%) | ∠ | D _x (%) | ∠ | D _x (%) |
| O4-v1-O13 | 107,3(4) | 107,18 | -0,1 | 107,63 | 0,3 | 108,27 | 0,9 |
| O4-v1-O14 | 109,8(3) | 107,82 | -1,8 | 108,85 | -0,9 | 109,77 | -0,03 |
| O13-v1-O14 | 42,1(3) | 46,17 | 9,7 | 46,76 | 11,1 | 47,00 | 11,6 |
| O4-v1-O8 | 119,2(3) | 110,99 | -6,9 | 111,83 | -6,2 | 112,38 | -5,7 |
| O14-v1-O8 | 127,3(3) | 136,27 | 7,1 | 134,22 | 5,4 | 132,56 | 4,1 |
| O13-v1-O9 | 119,4(4) | 123,85 | 3,7 | 124,05 | 3,9 | 123,97 | 3,8 |
| O14-v1-O9 | 77,4(5) | 78,81 | 1,8 | 78,10 | 0,9 | 77,57 | 0,2 |
| O8-v1-O9 | 80,2(3) | 76,36 | -4,8 | 76,97 | -4,0 | 77,33 | -3,6 |
| O13-v1-O3 | 81,1(3) | 80,04 | -1,3 | 80,11 | -1,2 | 80,08 | -1,3 |
| O14-v1-O3 | 120,9(4) | 124,78 | 3,2 | 125,33 | 3,7 | 125,51 | 3,8 |
| O8-v1-O3 | 69,3(2) | 68,62 | -1,0 | 68,97 | -0,5 | 69,60 | 0,4 |
| O9-v1-O3 | 149,6(3) | 144,72 | -3,3 | 145,88 | -2,5 | 146,92 | -1,8 |
| | | DM _x ^d = | 3,7% | DM _x = | 3,4% | DM _x = | 3,1% |

^a Estrutura de raios X da referência 32.

^b ∠ é o ângulo de ligação.

^c D_x é a diferença relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

^d DM_x é a diferença absoluta média relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

Os resultados obtidos com os funcionais de GGA são de qualidade intermédia dos obtidos com o funcional BVWN e com os funcionais híbridos. Devido ao elevado número de funcionais testados tais resultados não são aqui apresentados.

Das Tabelas 4.2 e 4.3 verifica-se que, de um modo geral, existe boa concordância entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais. Observam-se diferenças entre os comprimentos de ligação teóricos e experimentais da ordem das centésimas de angstrom e nos ângulos da ordem de alguns graus. Para o comprimento da ligação O11-O12 as diferenças são, no entanto, superiores: 0,17 Å na estrutura obtida com o funcional B3LYP e 0,13 Å na estrutura obtida com o funcional BHHLYP. Encontraram-se¹⁰⁵ também diferenças desta ordem (das décimas de Å) na optimização do peroxocomplexo $[VO(O_2)(nta)]^{2-}$ (H₃nta = ácido

nitrilotriacético) ao nível B3LYP/LanL2DZ. Note-se ainda que, sendo a estrutura de estado sólido assimétrica (*e.g.*, 1,332(11) Å para O11-O12 e 1,433(9) Å para O13-O14), nenhuma das três aproximações aqui consideradas permitiu prever esse nível de assimetria (as estruturas teóricas são quase simétricas). A assimetria dever-se-á, possivelmente, a interações intermoleculares no estado sólido. Sendo esse o caso, é de esperar que as estruturas teóricas, obtidas para a molécula isolada, não reflectam esses efeitos.

Não é clara a diferença de qualidade entre as estruturas obtidas com os três funcionais. Enquanto os desvios absolutos médios nos comprimentos de ligação são inferiores para as estruturas obtidas com os funcionais híbridos, os desvios nos ângulos são superiores nessas estruturas. Para avaliar a importância destas diferenças na definição dos desvios químicos RMN, calculámos os desvios químicos para as três estruturas teóricas, considerando a molécula isolada. Ao tomar a molécula isolada na sua geometria estática de equilíbrio estamos preparados para erros da ordem de algumas dezenas de ppm para o desvio químico de ^{51}V , devidos a efeitos rovibracionais e a efeitos do solvente.¹⁰⁶ Supôs-se como adequada a aproximação PW91/IGLO-II/SOS-DFPT de ordem zero para o cálculo dos desvios químicos, utilizada por outros autores no estudo de sistemas afins.³⁵ Comparamos na Tabela 4.4 os desvios químicos RMN calculados para as estruturas teóricas com os desvios químicos experimentais do complexo **a** (secção 3.3) (complexo em solução cuja estrutura é semelhante à de $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{L-lact})_2]^{2-}$ no estado sólido).

Tabela 4.4 Comparação entre desvios químicos isotrópicos (ppm) experimentais e calculados (PW91/IGLO-II/aproximação SOS-DFPT de ordem zero) de $[V_2O_2(OO)_2(L\text{-lact})_2]^{2-}$ otimizado nas condições indicadas na tabela 4.2.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso exp}}^a$ | L-2cis-1 | | L-2cis-2 | | L-2cis-3 | |
|--------|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------------------|--------|------------------------------|-------|
| | | $\delta_{\text{iso calc}}^b$ | D ^c | $\delta_{\text{iso calc}}$ | D | $\delta_{\text{iso calc}}^b$ | D |
| V1 | -595,9 | -423,9 | 172,0 | -419,9 | 176,0 | -398,9 | 197,0 |
| V2 | -595,9 | -426,3 | 169,6 | -421,9 | 174,0 | -398,9 | 197,0 |
| O4 | 1179,0 | 965,4 | -213,6 | 1029,5 | -149,5 | 1106,6 | -72,4 |
| O7 | 1179,0 | 967,5 | -211,5 | 1031,0 | -148,0 | 1109,2 | -69,8 |
| C15 | 80,39 | 85,68 | 5,29 | 89,09 | 8,70 | 94,60 | 14,21 |
| C16 | 19,88 | 19,91 | 0,03 | 20,30 | 0,42 | 20,79 | 0,91 |
| C17 | 188,44 | 182,70 | -5,74 | 184,87 | -3,57 | 187,93 | -0,51 |
| C18 | 19,88 | 20,71 | 0,83 | 22,00 | 2,12 | 21,58 | 1,70 |
| C19 | 80,39 | 84,99 | 4,60 | 88,14 | 7,75 | 93,36 | 12,97 |
| C20 | 188,44 | 182,08 | -6,36 | 184,28 | -4,16 | 187,38 | -1,06 |
| H21 | 5,45 | 5,30 | -0,15 | 5,34 | -0,11 | 5,41 | -0,04 |
| H22 | 5,45 | 5,26 | -0,19 | 5,26 | -0,19 | 5,29 | -0,16 |
| H23 | 1,87 | 1,30 | -0,57 | 1,34 | -0,53 | 1,35 | -0,52 |
| H24 | | | | | | | |
| H25 | | | | | | | |
| H26 | 1,87 | 1,29 | -0,58 | 1,31 | -0,56 | 1,30 | -0,57 |
| H27 | | | | | | | |
| H28 | | | | | | | |

^a Desvios químicos experimentais do complexo **a** (secção 3.3).

^b Valores δ relativos a $VOCl_3$ (^{51}V), TMS (1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^c D é a diferença (em ppm) entre o desvio químico calculado e o experimental.

Observa-se que os erros nos desvios de ^{51}V calculados estão bastante além dos efeitos do solvente e da temperatura e que nenhuma das geometrias teóricas permite reproduzir com elevado nível de concordância os desvios químicos experimentais. Uma análise à qualidade global dos desvios calculados indica que a estrutura **L-2cis-2**, obtida com o funcional B3LYP, é a que melhor permite reproduzir os desvios químicos experimentais. Optámos por utilizar este funcional nos estudos subsequentes destes sistemas. De um modo geral, espera-se que os funcionais híbridos conduzam a melhores resultados, uma vez que, por incorporarem uma fracção Hartree-Fock da energia de troca, são dos melhores

funcionais de densidade que existem actualmente.¹⁰⁷ Destes, o funcional B3LYP é um dos que é usado mais frequentemente.¹⁰⁸

Foram igualmente testadas diversas bases para expandir as orbitais de Kohn-Sham. Para o metal foram testados a base Wachters+f e os pseudopotenciais (relativistas) SBKJC e Stuttgart RSC 1997 com as bases correspondentes para os electrões de valência. O conceito de pseudopotencial baseia-se no facto de as propriedades químicas dos átomos em moléculas dependerem fundamentalmente dos electrões de valência, podendo considerar-se os electrões mais internos quimicamente inertes. Neste modelo pode então considerar-se para os electrões de valência um potencial efectivo, o pseudopotencial, que simula o potencial criado pelo núcleo atómico com os electrões das camadas mais internas. Neste tipo de cálculo apenas são tratados os electrões de valência. Os pseudopotenciais podem incluir efeitos relativistas. Embora os efeitos relativistas nas geometrias e energias sejam pequenos para moléculas formadas por elementos do primeiro período dos metais de transição,¹⁰⁹ e por isso sejam usados para essas moléculas quer pseudopotenciais relativistas, quer não-relativistas, optámos, neste caso, por utilizar pseudopotenciais relativistas. Optimizámos, assim, a estrutura de $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$ ao nível B3LYP/Stuttgart/6-311G* (estrutura **L-2cis-4**) e ao nível B3LYP/Wachters/6-311G* (estrutura **L-2cis-5**), para além de a termos optimizado ao nível B3LYP/SBKJC (estrutura **L-2cis-2**). As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam alguns parâmetros geométricos para estas estruturas em comparação com a estrutura de estado sólido.

Tabela 4.5 Alguns comprimentos de ligação (em Å) na estrutura do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$ otimizada com o funcional B3LYP e diferentes bases, em comparação com a estrutura de raios X.

| | Raios X ^a | Stutt/6-311G* | | SBKJC | | Wacht/6-311G* | |
|---------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | r ^b | r | D _x ^c (%) | r | D _x (%) | r | D _x (%) |
| C15-C16 | 1,560(18) | 1,5311 | -1,9 | 1,5509 | -0,6 | 1,5314 | -1,8 |
| C15-C17 | 1,56(2) | 1,5384 | -1,4 | 1,5560 | -0,3 | 1,5389 | -1,4 |
| O10-C17 | 1,254(17) | 1,2273 | -2,1 | 1,2744 | 1,6 | 1,2277 | -2,1 |
| O8-C15 | 1,452(12) | 1,4129 | -2,7 | 1,4563 | 0,3 | 1,4119 | -2,8 |
| V2-O8 | 2,049(6) | 2,0916 | 2,1 | 2,0730 | 1,2 | 2,0976 | 2,4 |
| V2-O12 | 1,873(7) | 1,8357 | -2,0 | 1,8811 | 0,4 | 1,8457 | -1,5 |
| O11-O12 | 1,332(11) | 1,4273 | 7,2 | 1,4985 | 12,5 | 1,4278 | 7,2 |
| V2-O3 | 1,927(6) | 1,9552 | 1,5 | 1,9758 | 2,5 | 1,9686 | 2,2 |
| O3-C19 | 1,447(10) | 1,4126 | -2,4 | 1,4564 | 0,7 | 1,4118 | -2,4 |
| C19-C20 | 1,578(18) | 1,5397 | -2,4 | 1,5563 | -1,4 | 1,5403 | -2,4 |
| O6-C20 | 1,261(17) | 1,2948 | 2,7 | 1,3368 | 6,0 | 1,2945 | 2,7 |
| V2-O7 | 1,605(6) | 1,5820 | -1,4 | 1,6116 | 0,4 | 1,5863 | -1,2 |
| V1-O3 | 2,037(5) | 2,0855 | 2,4 | 2,0655 | 1,4 | 2,0926 | 2,7 |
| V1-O14 | 1,857(6) | 1,8387 | -1,0 | 1,8832 | 1,4 | 1,8490 | -0,4 |
| O14-O13 | 1,433(9) | 1,4260 | -0,5 | 1,4966 | 4,4 | 1,4260 | -0,5 |
| V1-O4 | 1,600(5) | 1,5816 | -1,2 | 1,6112 | 0,7 | 1,5856 | -0,9 |
| V1-O9 | 1,954(11) | 2,0410 | 4,5 | 2,0459 | 4,7 | 2,0443 | 4,6 |
| C19-C18 | 1,510(13) | 1,5289 | 1,3 | 1,5491 | 2,6 | 1,5290 | 1,3 |
| O5-C20 | 1,272(15) | 1,2270 | -3,5 | 1,2741 | 0,2 | 1,2274 | -3,5 |
| | | DM _x ^d = | 2,3% | DM _x = | 2,3% | DM _x = | 2,3% |

^a Estrutura de raios X da ref. 32.

^b r é o comprimento de ligação.

^c D_x é a diferença relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

^d DM_x é a diferença absoluta média relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

Tabela 4.6 Alguns ângulos de ligação (em graus) na estrutura do complexo $[V_2O_2(OO)_2(L-lact)_2]^{2-}$ otimizada com o funcional B3LYP e diferentes bases, em comparação com a estrutura de raios X.

| | Raios X ^a | Stutt/6-311G* | | SBKJC | | Wacht/6-311G* | |
|------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | ∠ ^b | ∠ | D _x ^c (%) | ∠ | D _x (%) | ∠ | D _x (%) |
| O4-v1-O13 | 107,3(4) | 108,82 | 1,4 | 107,63 | 0,3 | 108,75 | 1,4 |
| O4-v1-O14 | 109,8(3) | 109,60 | -0,2 | 108,85 | -0,9 | 109,35 | -0,4 |
| O13-v1-O14 | 42,1(3) | 45,56 | 8,2 | 46,76 | 11,1 | 45,33 | 7,7 |
| O4-v1-O8 | 119,2(3) | 113,55 | -4,7 | 111,83 | -6,2 | 113,34 | -4,9 |
| O14-v1-O8 | 127,3(3) | 132,47 | 4,1 | 134,22 | 5,4 | 132,95 | 4,4 |
| O13-v1-O9 | 119,4(4) | 123,25 | 3,2 | 124,05 | 3,9 | 123,07 | 3,1 |
| O14-v1-O9 | 77,4(5) | 78,63 | 1,6 | 78,10 | 0,9 | 78,77 | 1,8 |
| O8-v1-O9 | 80,2(3) | 77,07 | -3,9 | 76,97 | -4,0 | 76,88 | -4,1 |
| O13-v1-O3 | 81,1(3) | 80,98 | -0,1 | 80,11 | -1,2 | 80,95 | -0,2 |
| O14-v1-O3 | 120,9(4) | 125,43 | 3,7 | 125,33 | 3,7 | 125,15 | 3,5 |
| O8-v1-O3 | 69,3(2) | 69,20 | -0,1 | 68,97 | -0,5 | 69,08 | -0,3 |
| O9-v1-O3 | 149,6(3) | 146,26 | -2,2 | 145,88 | -2,5 | 145,96 | -2,4 |
| | | DM _x ^d = | 2,8% | DM _x = | 3,4% | DM _x = | 2,9% |

^a Estrutura de raios X da referência 32.

^b ∠ é o ângulo de ligação.

^c D_x é a diferença relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

^d DM_x é a diferença absoluta média relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

Independentemente das bases utilizadas, obtivemos um desvio médio absoluto para os comprimentos de ligação relativamente à estrutura de raios X de 2,3%. Nota-se que a qualidade da geometria é bastante menos sensível à base utilizada do que ao funcional de troca e correlação utilizado. Este resultado é esperado, uma vez que na determinação de estruturas moleculares num tratamento DFT os comprimentos de ligação dependem fundamentalmente da qualidade da densidade calculada e, conseqüentemente, da qualidade das orbitais de Kohn-Sham calculadas, sendo que estas orbitais dependem essencialmente do potencial de troca e correlação nas equações de Kohn-Sham.¹¹⁰ Embora as diferenças sejam significativas com SBKJC, a semelhança de resultados obtidos com a base Wachters+f e os pseudopotenciais relativistas Stuttgart RSC 1997 para o vanádio, parece indicar, como seria de esperar, que os efeitos relativistas são pequenos nestes

complexos. Calculámos, igualmente, os desvios químicos para estas estruturas (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 Comparação entre desvios químicos isotrópicos (ppm) experimentais e calculados (PW91/IGLO-II/aproximação SOS-DFPT de ordem zero) de $[V_2O_2(OO)_2(L\text{-lact})_2]^{2-}$ otimizado nas condições indicadas na tabela 4.5.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso exp}}^a$ | L-2cis-4 | | L-2cis-2 | | L-2cis-5 | |
|--------|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------------------|--------|------------------------------|--------|
| | | $\delta_{\text{iso calc}}^b$ | D ^c | $\delta_{\text{iso calc}}$ | D | $\delta_{\text{iso calc}}^b$ | D |
| V1 | -595,9 | -367,4 | 228,5 | -419,9 | 176,0 | -371,1 | 224,8 |
| V2 | -595,9 | -370,8 | 225,1 | -421,9 | 174,0 | -375,2 | 220,7 |
| O4 | 1179,0 | 969,1 | -209,9 | 1029,5 | -149,5 | 979,6 | -199,4 |
| O7 | 1179,0 | 969,9 | -209,1 | 1031,0 | -148,0 | 980,5 | -198,5 |
| C15 | 80,39 | 87,57 | 7,18 | 89,09 | 8,70 | 87,40 | 7,01 |
| C16 | 19,88 | 20,85 | 0,97 | 20,30 | 0,42 | 20,98 | 1,10 |
| C17 | 188,44 | 177,15 | -11,29 | 184,87 | -3,57 | 177,34 | -11,10 |
| C18 | 19,88 | 21,63 | 1,75 | 22,00 | 2,12 | 21,82 | 1,94 |
| C19 | 80,39 | 85,88 | 5,49 | 88,14 | 7,75 | 85,67 | 5,28 |
| C20 | 188,44 | 176,46 | -11,98 | 184,28 | -4,16 | 176,57 | -11,87 |
| H21 | 5,45 | 5,37 | -0,08 | 5,34 | -0,11 | 5,38 | -0,07 |
| H22 | 5,45 | 5,28 | -0,17 | 5,26 | -0,19 | 5,30 | -0,15 |
| H23 | 1,87 | 1,42 | -0,45 | 1,34 | -0,53 | 1,42 | -0,45 |
| H24 | | | | | | | |
| H25 | | | | | | | |
| H26 | 1,87 | 1,33 | -0,54 | 1,31 | -0,56 | 1,34 | -0,53 |
| H27 | | | | | | | |
| H28 | | | | | | | |

^a Desvios químicos experimentais do complexo **a** (secção 3.3).

^b Valores δ relativos a $VOCl_3$ (^{51}V), TMS (1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^c D é a diferença (em ppm) entre o desvio químico calculado e o experimental.

A estrutura **L-2cis-2** é, novamente, a que melhor permite reproduzir os desvios químicos experimentais, com erros nos desvios químicos de ^{51}V e ^{17}O acentuadamente menores.

Esta análise permite-nos, entre as cinco aproximações aqui consideradas para optimização deste tipo de complexos, optar pelo nível teórico B3LYP/SBKJC.

A Tabela 4.8 apresenta alguns parâmetros geométricos teóricos do complexo

$[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{L-lact})_2]^{2-}$, para além dos que se encontram nas Tabelas 4.5 e 4.6, calculados ao nível B3LYP/SBKJC.

Todas as estruturas apresentadas nas secções seguintes deste capítulo foram optimizadas ao nível teórico B3LYP/SBKJC.

Tabela 4.8 Alguns ângulos de ligação (em graus) na estrutura do complexo $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{L-lact})_2]^{2-}$ optimizada com o funcional B3LYP e os pseudopotenciais SBKJC, em comparação com a estrutura de raios X.

| | Raios X ^a | B3LYP/SBKJC | D _x ^b (%) |
|-------------|----------------------|-------------|---------------------------------|
| O7-v2-O12 | 108,6(3) | 109,44 | 0,8 |
| O7-v2-O11 | 110,7(3) | 107,60 | -2,8 |
| O12-v2-O11 | 45,1(3) | 46,89 | 4,0 |
| O7-v2-O3 | 117,9(3) | 112,51 | -4,6 |
| O12-v2-O3 | 126,8(2) | 133,15 | 5,0 |
| O11-v2-O3 | 127,2(3) | 131,31 | 3,2 |
| O7-v2-O6 | 94,5(4) | 96,57 | 2,2 |
| O3-v2-O6 | 78,3(5) | 76,77 | -2,0 |
| O7-v2-O8 | 96,1(3) | 97,86 | 1,8 |
| O3-v2-O8 | 69,8(3) | 68,68 | -1,6 |
| O6-v2-O8 | 147,7(5) | 145,42 | -1,5 |
| O11-O12-v2 | 68,4(4) | 66,69 | -2,5 |
| O12-O11-v2 | 66,5(3) | 66,42 | -0,1 |
| C19-O3-v2 | 118,9(7) | 122,76 | 3,2 |
| C19-O3-v1 | 128,6(7) | 125,9 | -2,1 |
| v2-O3-v1 | 109,3(3) | 111,16 | 1,7 |
| C20-O6-v2 | 122,3(14) | 121,01 | -1,1 |
| O14-O13-v1 | 70,7(6) | 66,43 | -6,0 |
| O13-O14-v1 | 67,2(4) | 66,81 | -0,6 |
| C15-O8-v1 | 118,9(5) | 122,42 | 3,0 |
| C15-O8-v2 | 127,2(6) | 126,26 | -0,7 |
| v1-O8-v2 | 109,4(3) | 111,16 | 1,6 |
| C17-O9-v1 | 119,5(9) | 120,45 | 0,8 |
| O3-C19-C20 | 104,6(12) | 106,00 | 1,3 |
| O3-C19-C18 | 108,2(10) | 112,20 | 3,7 |
| C20-C19-C18 | 118,3(13) | 112,20 | -5,2 |
| O6-C20-C19 | 114,1(14) | 113,35 | -0,7 |
| O5-C20-C19 | 115(2) | 121,30 | 5,5 |
| O8-C15-C17 | 104,8(10) | 106,03 | 1,2 |
| C16-C15-C17 | 113,7(10) | 110,86 | -2,5 |
| O9-C17-O10 | 127,9(16) | 125,44 | -1,9 |
| O9-C17-C15 | 115,3(12) | 113,44 | -1,6 |

DM_x^c = 2,4%

^a Estrutura de raios X da referência 32.

^b D_x é a diferença relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

^c DM_x é a diferença absoluta média relativamente à estrutura obtida por difracção de raios X para o estado sólido.

4.1.3 Comparação entre as aproximações SOS-DFPT de ordem zero e SOS-DFPT LOC1 no cálculo de desvios químicos RMN

A Tabela 4.9 apresenta os desvios químicos isotrópicos calculados para **L-2cis-2**, utilizando as aproximações SOS-DFPT de ordem zero e SOS-DFPT LOC1, em comparação com os desvios químicos experimentais. Da comparação de resultados verifica-se que, praticamente para todos os núcleos (a exceção é apenas C18), a aproximação de ordem zero permite prever com maior exactidão, relativamente a LOC1, os desvios químicos experimentais. A aproximação de ordem zero subestima, para este complexo, $\sigma(^{51}\text{V})$ e sobrestima $\sigma(^{17}\text{O})$. A aproximação LOC1, em teoria, prevê valores σ superiores (o modelo LOC1 introduz um termo de correcção na expressão do termo paramagnético de σ , reduzindo esse termo, que é negativo). Espera-se, assim, que esta aproximação diminua a concordância com os valores experimentais dos desvios químicos de ^{17}O , o que de facto se verificou. No entanto, contrariamente ao esperado, o efeito da aproximação LOC1 em $\sigma(^{51}\text{V})$ é diminuir ainda mais os valores, já subestimados pela aproximação de ordem zero.

Tabela 4.9 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II) para a estrutura **L-2cis-2** utilizando as aproximações SOS-DFPT LOC1 e de ordem zero, em comparação com os desvios químicos experimentais.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso exp}}^a$ | $\delta_{\text{iso (LOC1)}}^b$ | $D^c(\text{LOC1})$ | $\delta_{\text{iso (ordem zero)}}^b$ | $D(\text{ordem zero})$ |
|--------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------|
| V1 | -595,9 | -355,5 | 240,4 | -419,9 | 176,0 |
| V2 | -595,9 | -356,7 | 239,2 | -421,9 | 174,0 |
| O4 | 1179,0 | 1018,9 | -160,1 | 1029,5 | -149,5 |
| O7 | 1179,0 | 1020,4 | -158,6 | 1031,0 | -148,0 |
| C15 | 80,39 | 89,11 | 8,72 | 89,09 | 8,70 |
| C16 | 19,88 | 20,55 | 0,67 | 20,30 | 0,42 |
| C17 | 188,44 | 184,51 | -3,93 | 184,87 | -3,57 |
| C18 | 19,88 | 21,35 | 1,47 | 22,00 | 2,12 |
| C19 | 80,39 | 88,17 | 7,78 | 88,14 | 7,75 |
| C20 | 188,44 | 183,97 | -4,47 | 184,28 | -4,16 |
| H21 | 5,45 | 5,31 | -0,14 | 5,34 | -0,11 |
| H22 | 5,45 | 5,24 | -0,21 | 5,26 | -0,19 |
| H23 | 1,87 | 1,33 | -0,54 | 1,34 | -0,53 |
| H24 | | | | | |
| H25 | | | | | |
| H26 | 1,87 | 1,30 | -0,57 | 1,31 | -0,56 |
| H27 | | | | | |
| H28 | | | | | |

^a Desvios químicos experimentais do complexo **a** (secção 3.3).

^b Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^c D é a diferença (em ppm) entre o desvio químico calculado e o experimental.

Calculámos, igualmente, os desvios químicos para o complexo $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{glic})_2]^{2-}$ utilizando as duas aproximações em análise (Figura 4.3, Tabela 4.10). Também aqui se obtém resultados de melhor qualidade com a aproximação SOS-DFPT de ordem zero. Optámos, assim, por esta aproximação para tratamento dos sistemas em análise neste trabalho.

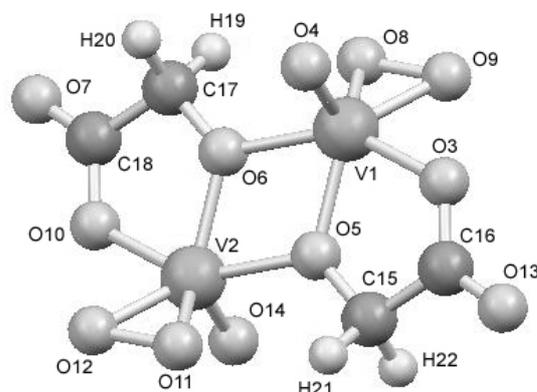


Figura 4.3 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **G-2anti** ($[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{glic})_2]^{2-}$).

Tabela 4.10 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II) para a estrutura otimizada de **G-2anti** utilizando as aproximações SOS-DFPT LOC1 e de ordem zero, em comparação com os desvios químicos experimentais.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso exp}}^{\text{a}}$ | $\delta_{\text{iso (LOC1)}}^{\text{b}}$ | $D^{\text{c(LOC1)}}$ | $\delta_{\text{iso (ordem zero)}}^{\text{b}}$ | $D^{\text{(ordem zero)}}$ |
|--------|--------------------------------------|---|----------------------|---|---------------------------|
| V1 | -582,8 | -362,4 | 220,4 | -424,9 | 157,9 |
| V2 | -582,8 | -362,4 | 220,4 | -424,9 | 157,9 |
| O4 | 1184,2 | 1030,2 | -154,0 | 1041,5 | -142,7 |
| O14 | 1184,2 | 1030,2 | -154,0 | 1041,5 | -142,7 |
| C15 | 74,56 | 82,68 | 8,12 | 82,69 | 8,13 |
| C16 | 185,80 | 181,90 | -3,90 | 182,26 | -3,54 |
| C17 | 74,56 | 82,68 | 8,12 | 82,69 | 8,13 |
| C18 | 185,80 | 181,90 | -3,90 | 182,26 | -3,54 |
| H19 | 5,32/ ^d 5,23 | 5,21 | -0,11/-0,02 | 5,24 | -0,08/0,01 |
| H20 | 5,23/5,32 | 4,24 | -0,99/-1,08 | 4,27 | -0,96/-1,05 |
| H21 | 5,32/5,23 | 5,21 | -0,11/-0,02 | 5,24 | -0,08/0,01 |
| H22 | 5,23/5,32 | 4,24 | -0,99/-1,08 | 4,27 | -0,96/-1,05 |

^a Desvios químicos experimentais do complexo **a** (secção 3.2).

^b Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^c D é a diferença (em ppm) entre o desvio químico calculado e o experimental.

^d A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

4.2 Estruturas e desvios químicos RMN teóricos dos peroxocomplexos V(V) – ácido α -hidroxicarboxílico – H₂O₂

4.2.1 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido glicólico

Das estruturas propostas na secção 3.2 para os peroxocomplexos do ácido glicólico optimizámos as estruturas **G-1** (para o complexo **c**), **G-2** e **G-2anti** (para o complexo **a**) e **G-3a** e **G-3b** (para o complexo **b**). As geometrias optimizadas são designadas com o nome da estrutura acrescido de ('). A Tabela 4.11 apresenta as energias para as geometrias de equilíbrio dessas estruturas.

Tabela 4.11 Energias das geometrias de equilíbrio (B3LYP/SBKJC) de estruturas propostas para os peroxocomplexos do ácido glicólico.

| Estrutura ^a | Energia/E _h |
|--|------------------------|
| G-1' [V ₂ O ₃ (OO)(glic) ₂] ²⁻ | -343,175467 |
| G-2' [V ₂ O ₂ (OO) ₂ (glic) ₂] ²⁻ | -359,031821 |
| G-2anti' [V ₂ O ₂ (OO) ₂ (glic) ₂] ²⁻ | -359,031674 |
| G-3a' [VO(OO)(glic)(H ₂ O)] ⁻ | -196,659479 |
| G-3b' [VO(OO)(glic)(H ₂ O)] ⁻ | -196,665910 |

^a glic = glicolato ([C₂H₂O₃]²⁻).

Da Tabela 4.11 verifica-se que as diferenças de energia entre as estruturas isoméricas são demasiado pequenas para que se possam tirar conclusões a respeito da sua estabilidade relativa em fase gasosa.

Na Figura 4.4.a mostra-se a geometria optimizada de **G-1**. Nesta estrutura, a molécula de H₂O inicialmente coordenada a V2 é expulsa da sua esfera de coordenação, permanecendo ligada por pontes de hidrogénio aos oxigénios peroxo e ao oxigénio O4. O número de coordenação do centro metálico é alterado, por isso, de sete para seis. A remoção desta molécula, e a reoptimização da estrutura, resulta na geometria **G-1'** (Figura 4.4.b). Na Tabela 4.12 indicam-se os desvios químicos calculados para **G-1'**.

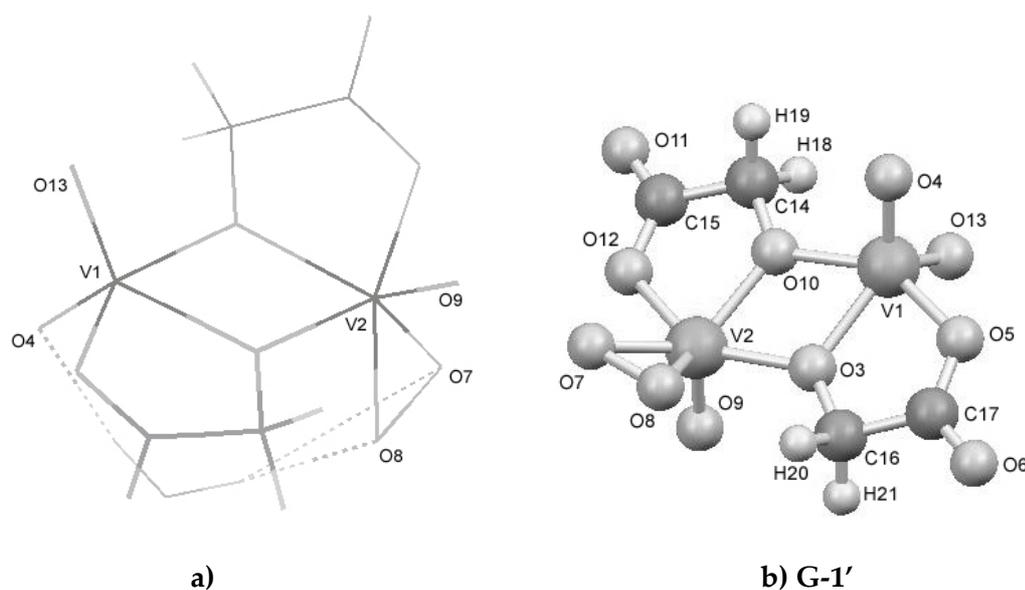


Figura 4.4 Geometrias otimizadas (B3LYP/SBKJC) a) da estrutura **G-1** proposta na secção 3.2; b) da estrutura (a) após remoção da molécula de H₂O.

Tabela 4.12 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **G-1'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -483,7 | -514,2 | 30,5 |
| V2 | -436,1 | -580,4 | 144,3 |
| O4 | 1029,7 | - | - |
| O9 | 1035,2 | - | - |
| O13 | 1025,9 | - | - |
| C14 | 84,53 | 75,06 | 9,47 |
| C15 | 181,58 | 184,99 | -3,41 |
| C16 | 80,98 | 78,50 | 2,48 |
| C17 | 182,74 | 183,89 | -1,15 |
| H18 | 3,85 | 5,32/ ^c 5,25 | -1,47/-1,40 |
| H19 | 3,83 | 5,25/5,32 | -1,42/-1,49 |
| H20 | 5,18 | 4,87/4,58 | 0,31/0,60 |
| H21 | 4,43 | 4,58/4,87 | -0,15/-0,44 |

^a Valores δ relativos a VOCl₃ (⁵¹V), TMS (¹H e ¹³C) e H₂O (¹⁷O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

As Figuras 4.5 a 4.7 e as Tabelas 4.13 a 4.15 apresentam, respectivamente, as geometrias e os desvios químicos calculados de **G-2'**, **G-3a'** e **G-3b'** (na Figura 4.3 e na Tabela 4.10 foram apresentados a geometria e desvios químicos de **G-2anti'**).

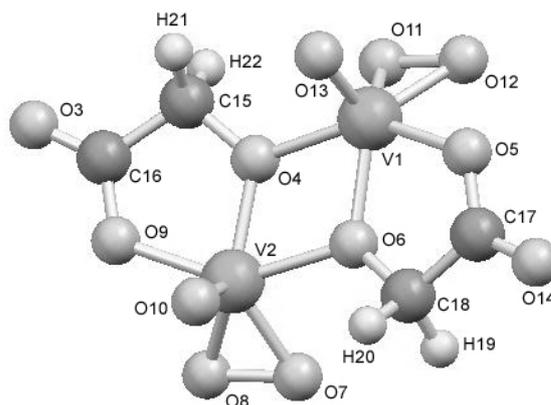


Figura 4.5 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **G-2** ($[V_2O_2(OO)_2(glic)_2]^{2-}$), (**G-2'**).

Tabela 4.13 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **G-2'**.

| Núcleo | $\delta_{iso} \text{ calc}^a$ | $\delta_{iso} \text{ exp}$ | D ^b (ppm) |
|--------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|
| V1 | -415,2 | -582,8 | 167,6 |
| V2 | -414,3 | -582,8 | 168,5 |
| O10 | 1040,7 | 1184,2 | -143,5 |
| O13 | 1041,5 | 1184,2 | -142,7 |
| C15 | 85,80 | 74,56 | 11,24 |
| C16 | 182,53 | 185,80 | -3,27 |
| C17 | 182,15 | 185,80 | -3,65 |
| C18 | 85,07 | 74,56 | 10,51 |
| H19 | 4,92 | 5,32/ ^c 5,23 | -0,40/-0,31 |
| H20 | 4,44 | 5,23/5,32 | -0,79/-0,88 |
| H21 | 4,59 | 5,32/5,23 | -0,73/-0,64 |
| H22 | 4,81 | 5,23/5,32 | -0,42/-0,51 |

^a Valores δ relativos a $VOCl_3$ (^{51}V), TMS (1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

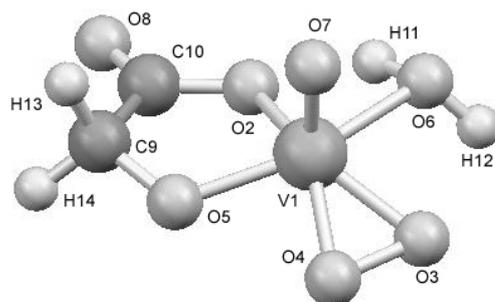


Figura 4.6 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **G-3a** ($[\text{VO}(\text{OO})(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]$), (**G-3a'**).

Tabela 4.14 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **G-3a'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^{\text{a}}$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|---------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -421,4 | -574,0 | 152,6 |
| O7 | 1016 | - | - |
| C9 | 84,51 | 75,16 | 9,35 |
| C10 | 185,81 | 185,69 | 0,12 |
| H13 | 4,93 | 5,41/ ^c 5,01 | -0,48/-0,08 |
| H14 | 4,36 | 5,01/5,41 | -0,65/-1,05 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

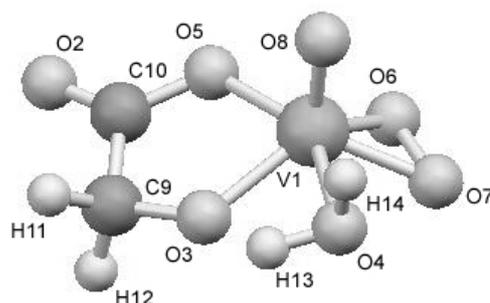


Figura 4.7 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **G-3b** ($[\text{VO}(\text{OO})(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]$), (**G-3b'**).

Tabela 4.15 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **G-3b'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso cal}}^{\text{a}}$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^{b} (ppm) |
|--------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -375,4 | -574,0 | 198,6 |
| O8 | 1033 | - | - |
| C9 | 83,63 | 75,16 | 8,47 |
| C10 | 182,04 | 185,69 | -3,65 |
| H11 | 4,46 | 5,41/ ^c 5,01 | -0,95/-0,55 |
| H12 | 4,53 | 5,01/5,41 | -0,48/-0,88 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

À semelhança do que ocorreu para **G-1**, também na optimização de **G-2**, **G-2anti**, **G-3a** e **G-3b** verificou-se expulsão de uma molécula de H_2O da esfera de coordenação dos centros de número de coordenação sete. Nas estruturas **G-3a** e **G-3b**, a molécula de H_2O que se encontrava em posição *trans* relativamente à ligação $\text{V}=\text{O}$ foi a que deixou de estar ligada ao metal. Em todos os casos, as moléculas de H_2O permaneceram ligadas por pontes de hidrogénio a átomos de hidrogénio e/ou oxigénio do complexo. As estruturas foram reoptimizadas omitindo essas moléculas.

Propusemos, no capítulo 3, o número de coordenação sete para as estruturas

em solução, com base nos desvios químicos de ^{51}V . No entanto, na optimização em fase gasosa, verificamos que as estruturas convergem para o número de coordenação seis. Um resultado semelhante a este foi obtido por Bühl e colaboradores¹⁰⁶ na optimização por DFT de $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, que convergiu para $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ com a molécula de H_2O (expulsa) ligada por pontes de hidrogénio. Bagno e colaboradores²⁵ haviam verificado anteriormente, através de cálculos DFT e Hartree-Fock, que o máximo de estabilização para o peroxocomplexo $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ em fase gasosa se verifica para $n=3$, perfazendo um número de coordenação de seis. No estado sólido, o $\text{V}(\text{V})$ forma peroxocomplexos com ácidos α -hidroxicarboxílicos de geometria piramidal pentagonal (coordenação seis) e noutros casos de geometria bipiramidal pentagonal (coordenação sete) (*e.g.* refs. 92 e 103).

Note-se que, no processo de optimização, **G-2anti** convergiu para uma estrutura semelhante à de estado sólido (apresentada na secção 1.3.3).

Embora não possam ser excluídas as estruturas **G-2'** e **G-3b'**, opta-se por tomar **G-2anti'** e **G-3a'** como mais próximas das estruturas de **a** e **b** (secção 3.2), respectivamente, por melhor permitirem reproduzir os seus desvios químicos experimentais. Para o complexo **a**, das duas estruturas analisadas, verifica-se que a que melhor permite reproduzir os desvios químicos RMN é a estrutura semelhante à de estado sólido. Consideram-se, assim, **G-2anti'**, **G-3a'** e **G-1'** as estruturas dos complexos **a**, **b** e **c** (secção 3.2), respectivamente.

Centrando a análise nas Tabelas 4.10, 4.12 e 4.14, observa-se que os desvios químicos de ^{51}V teóricos apresentam diferenças relativamente aos experimentais de *ca.* 30 ppm para o centro metálico do tipo oxo e de 144,3 a 157,9 ppm para os centros metálicos do tipo peroxo. Num estudo dos desvios químicos de ^{51}V de um conjunto de oxocomplexos de $\text{V}(\text{V})$, realizado ao nível SOS-DFPT LOC1, Bühl e

colaboradores³⁵ obtiveram uma diferença média absoluta dos desvios químicos teóricos relativamente aos experimentais de 169 ppm. A qualidade dos desvios que calculámos para os centros peroxo é similar a essa, enquanto a que obtivemos para o centro oxo é superior.

Ao analisar os resultados para os desvios químicos calculados (^{51}V , ^{17}O , ^{13}C e ^1H) devemos ter em conta que os desvios experimentais se referem a experiências conduzidas em solução a uma temperatura próxima dos 293 K e os cálculos teóricos envolvem optimização da geometria da molécula isolada (fase gasosa, a pressão não elevada) e cálculo das constantes de protecção nuclear para a molécula estática na sua geometria de equilíbrio. Neste procedimento, supõe-se que os efeitos de temperatura (efeitos rovibracionais), os efeitos de movimento de ponto zero e os efeitos do solvente nos desvios químicos são pequenos (ou, mais correctamente, que estes efeitos são semelhantes para as moléculas em estudo e para as moléculas de referência, para as quais foram igualmente calculadas as constantes de protecção). Bühl e colaboradores estimaram, a partir de um estudo de dinâmica molecular envolvendo o solvente (H_2O), que os efeitos da temperatura e do solvente nos desvios químicos de ^{51}V em oxo e peroxocomplexos são da ordem de dezenas de ppm.¹⁰⁶

Para termos uma avaliação, aproximada, dos efeitos directos do solvente nos desvios químicos de ^{51}V para os complexos em análise, calculámos o desvio químico de ^{51}V da estrutura **G-3a'** microsolvatada com seis moléculas de H_2O . A diferença relativamente ao desvio químico experimental reduziu-se para 131,2 ppm, uma melhoria de 21,4 ppm relativamente ao resultado sem microsolvatação (152,6 ppm, Tabela 4.14). Para além destes efeitos directos, haverá ainda a considerar os efeitos indirectos do solvente nos desvios químicos, uma vez que as forças intermoleculares que se estabelecem com o solvente modificam a própria estrutura do complexo, com implicações ao nível dos desvios químicos.

Para além das já referidas, outras fontes de erro no cálculo dos desvios

químicos serão deficiências dos funcionais de troca e correlação, ausência de termos dependentes da corrente electrónica nos funcionais utilizados, erros devido ao facto de as bases serem (inevitavelmente) finitas e, eventualmente, o facto de não terem sido considerados efeitos relativistas (que serão reduzidos no caso de complexos⁸² 3d).

A Tabela 4.16 apresenta os valores $\Delta\delta$ experimentais e teóricos para os desvios de ^{51}V dos complexos do ácido glicólico, isto é, os desvios por complexação calculados, nesta situação, relativamente ao monoperoxovanadato $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Em todos os casos é possível prever de um modo correcto que a protecção magnética do metal é superior no complexo relativamente ao seu valor em $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($\Delta\delta < 0$). Adicionalmente, embora a sequência de desvios químicos de **G-1'** a **G-3a'** não seja correctamente prevista, prevê-se correctamente que em **G-1'** e **G-2anti'** o metal é mais blindado magneticamente do que em **G-3a'**. Verifica-se assim, que, apesar da dificuldade de cálculo dos desvios químicos de ^{51}V , é possível prever variações relativas desses desvios entre complexos.

Tabela 4.16 Valores $\delta^{51}\text{V}$ e $\Delta\delta(^{51}\text{V})^a$ experimentais e previstos teoricamente (PW91/IGLO-II/aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido glicólico.

| | δ_{exp} | $\Delta\delta_{\text{exp}}$ | δ_{calc} | $\Delta\delta_{\text{calc}}$ |
|---|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|
| G-1' $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{glic})_2]^{2-}$ | (-514,2) ^b ; -580,4 | -44,1 | (-483,7); -436,1 | -23,5 |
| G-2anti' $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{glic})_2]^{2-}$ | -582,8 | -46,5 | -424,9 | -12,3 |
| G-3a' $[\text{VO}(\text{OO})(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]^-$ | -574,0 | -37,7 | -421,4 | -8,8 |

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; aplicado apenas aos centros V(V) do tipo peroxo.

$\delta_{\text{exp}}[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = -536,3$ ppm; $\delta_{\text{calc}}[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = -412,6$ ppm.

^b Os desvios entre parêntesis referem-se aos centros V(V) do tipo oxo.

No que respeita aos desvios químicos de ^{17}O dos complexos do ácido glicólico, apenas para a estrutura **G-2anti'** existem dados experimentais, sendo a

diferença entre o valor calculado de δ e o experimental de -142,7 ppm (isto é, diferença no cálculo de σ de +142,7 ppm) (Tabela 4.10). Ao contrário do que se verificou para os desvios de ^{51}V , caso em que constantes de protecção magnética calculadas foram subestimadas, para este desvio de ^{17}O a constante de protecção magnética é sobrestimada. Kaupp e colaboradores⁸² obtiveram igualmente valores $\sigma(^{17}\text{O})$ teóricos superiores aos experimentais para os oxoiões $[\text{CrO}_4]^{2-}$ e $[\text{MnO}_4]^-$, complexos de metais de transição do mesmo período do vanádio. Dependendo do nível da aproximação, as diferenças no cálculo de $\sigma(^{17}\text{O})$ foram, respectivamente, +9 e +77 para a aproximação PW91/SOS-DFPT de ordem zero e +34 e +126 para a aproximação PW91/SOS-DFPT LOC1. Estes autores,⁸² e ainda Wilson e colaboradores,¹¹¹ compararam diversas aproximações de DFT e *ab initio* no cálculo de $\sigma(^{17}\text{O})$ em oxoiões e complexos organometálicos de vários metais de transição.

Relativamente aos desvios químicos de ^{13}C e ^1H , as diferenças absolutas que obtivemos variam de 0,12 a 9,47 ppm e de 0,01 a 1,49 ppm, respectivamente (Tabelas 4.10, 4.12 e 4.14). Salzmann e colaboradores³³ obtiveram, ao nível SOS-DFPT LOC1, diferenças absolutas no cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ para um conjunto de complexos organometálicos de níquel, ferro e ródio de 1 a 18 ppm. Num estudo posterior,¹¹¹ que envolveu igualmente complexos organometálicos, neste caso de crómio, ferro e níquel, foram obtidas, com diferentes aproximações, diferenças absolutas médias no cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ de 5,8 ppm a 20,3 ppm. No que respeita aos desvios de ^1H , a qualidade dos resultados que obtivemos encontra-se igualmente dentro do previsto para a aproximação que utilizámos. Vaara e colaboradores¹¹² obtiveram diferenças absolutas de 0,15 a 1,40 ppm no cálculo dos desvios químicos de ^1H ao nível SOS-DFPT LOC1 em haletos de hidrogénio. Apresentamos na Figura 4.8 a) e b) os gráficos de $\delta(^{13}\text{C})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^{13}\text{C})_{\text{calc}}$ e $\delta(^1\text{H})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^1\text{H})_{\text{calc}}$, respectivamente, para os peroxocomplexos do ácido glicólico. Observamos, de um modo geral, boa concordância entre os desvios teóricos e os experimentais. A regressão linear de $\delta(^{13}\text{C})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^{13}\text{C})_{\text{calc}}$ possui um declive de 1,09 (nos gráficos estão representadas as

linhas ideais de declive 1).

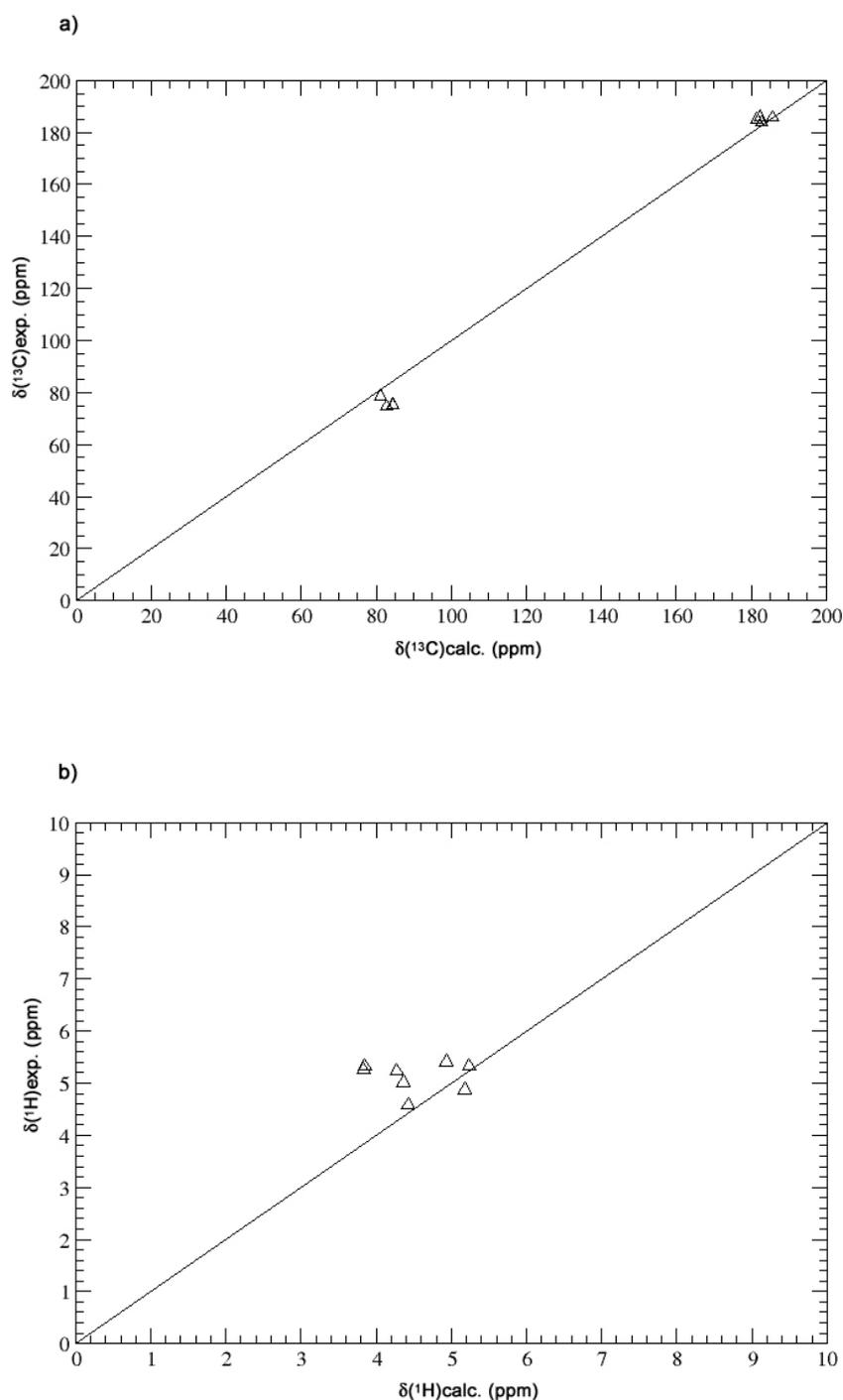


Figura 4.8 Desvios químicos experimentais *vs.* desvios químicos calculados para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido glicólico; estão representadas as linhas ideais (declive = 1); a) desvios químicos de ^{13}C ; b) desvios químicos de ^1H ; assumiu-se, na atribuição dos desvios calculados para os prótons AB CH_2 , que o valor mais elevado (desvio a maior frequência) corresponde ao próton A.

Apresentam-se, por fim, alguns parâmetros geométricos para as estruturas G-1', G-2anti' e G-3b' (Tabela 4.17).

Tabela 4.17 Alguns parâmetros geométricos (comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus) das estruturas obtidas (B3LYP/SBKJC) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido glicólico.

| G-1' | | G-2anti' | | G-3a' | |
|------------|--------|------------|--------|----------|--------|
| V1-O4 | 1,6425 | V1-O8 | 1,8789 | V1-O6 | 2,2144 |
| V1-O13 | 1,6415 | V1-O9 | 1,8746 | V1-O7 | 1,6125 |
| V1-O3 | 2,0320 | V1-O3 | 2,0472 | V1-O2 | 2,0491 |
| V1-O5 | 1,9938 | V1-O5 | 1,9677 | V1-O5 | 1,9122 |
| V1-O10 | 2,0103 | V1-O6 | 2,0707 | V1-O3 | 1,8723 |
| V2-O7 | 1,8765 | V1-O4 | 1,6139 | V1-O4 | 1,9032 |
| V2-O8 | 1,8820 | V2-O11 | 1,8789 | O3-O4 | 1,5029 |
| V2-O9 | 1,6128 | V2-O12 | 1,8746 | C9-O5 | 1,4389 |
| V2-O3 | 2,0403 | V2-O6 | 1,9677 | C9-C10 | 1,5535 |
| V2-O10 | 1,9974 | V2-O14 | 1,6139 | O2-C10 | 1,3586 |
| V2-O12 | 2,0506 | V2-O5 | 2,0706 | O5-C10 | 1,2617 |
| O7-O8 | 1,5027 | V2-O10 | 2,0472 | O7-V1-O4 | 108,41 |
| O4-V1-O13 | 109,69 | O8-O9 | 1,5022 | O6-V1-O2 | 66,87 |
| O10-V1-O13 | 98,89 | O11-O12 | 1,5022 | O7-V1-O2 | 105,31 |
| O5-V1-O4 | 100,81 | O4-V1-O8 | 108,23 | O6-V1-O7 | 94,12 |
| O7-V2-O9 | 109,44 | O4-V1-O9 | 110,45 | O2-V1-O5 | 77,56 |
| O8-V2-O9 | 107,91 | O4-V1-O6 | 94,16 | O2-V1-O4 | 143,84 |
| O7-V2-O8 | 47,13 | O11-V2-O14 | 108,23 | O2-V1-O3 | 127,45 |
| O9-V2-O12 | 95,43 | O12-V2-O14 | 110,46 | O6-V1-O5 | 142,96 |
| O3-V2-O9 | 95,96 | O5-V2-O14 | 94,16 | O7-V1-O3 | 112,90 |

4.2.2 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-láctico

Das estruturas propostas na secção 3.3 para os peroxocomplexos do ácido L-láctico, optimizaram-se as estruturas **L-1cis** (para o complexo **b**), **L-1trans** (para o complexo **b'**), **L-2acis** e **L-2atrans** (para o complexo **a**; **L-2atrans** foi referida na secção 3.3 como possível, sem que tenha sido apresentada a sua estrutura), e duas das estruturas possíveis para o complexo **c**, aqui designadas por **L-3acis** e **L-3bcis**.

Novamente, as diferenças de energia encontradas entre os isómeros considerados são demasiado pequenas para que se possam tirar conclusões a respeito da sua estabilidade relativa em fase gasosa. Nas Figuras 4.9 a 4.13 apresentam-se as geometrias optimizadas destas estruturas (**L-2acis** convergiu para a geometria **L-2cis-2**, apresentada na Figura 4.2). Nas Tabelas 4.18 a 4.22 comparamos os desvios químicos calculados para estas estruturas com os desvios químicos experimentais (ver Tabela 4.9 para resultados da estrutura **L-2acis'** \equiv **L-2cis-2**).

Na optimização de **L-1cis**, **L-1trans**, **L-2acis** e **L-2atrans**, à semelhança do que ocorreu nas estruturas com o ácido glicólico, observámos expulsão de uma molécula de H₂O da esfera de coordenação dos centros de número de coordenação sete, tendo estas moléculas permanecido ligadas por pontes de hidrogénio a átomos dos complexos. As geometrias de equilíbrio apresentadas são o resultado da optimização omitindo essas moléculas de H₂O.

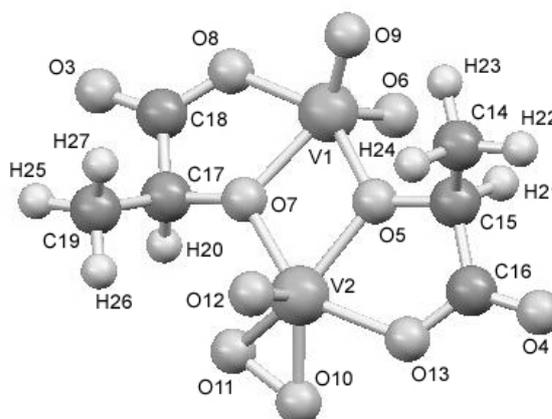


Figura 4.9 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **L-1cis** ($[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-lact})_2]^{2-}$, lact = $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3]^{2-}$), (**L-1cis'**).

Tabela 4.18 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **L-1cis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|-------------|
| V1 | -497,5 | -520,4 | 22,9 |
| V2 | -433,4 | -592,2 | 158,8 |
| O6 | 1029,4 | 1054,5 | -25,1 |
| O9 | 1010,8 | 1054,5 | -43,7 |
| O12 | 1021,8 | 1188,8 | -167,0 |
| C14 | 17,73 | 21,49 | -3,76 |
| C15 | 90,46 | 80,73 | 9,73 |
| C16 | 184,79 | 187,09 | -2,30 |
| C17 | 86,10 | 84,69 | 1,41 |
| C18 | 183,96 | 186,50 | -2,54 |
| C19 | 21,94 | 19,24 | 2,70 |
| H20 | 5,55 | 4,47 | 1,08 |
| H21 | 3,85 | 5,38 | -1,53 |
| H22 | 1,17 | 1,82 | -0,65 |
| H23 | | | |
| H24 | | | |
| H25 | 1,36 | 1,59 | -0,23 |
| H26 | | | |
| H27 | | | |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

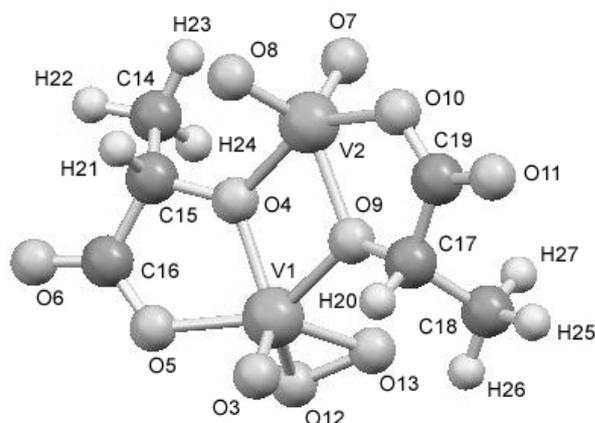


Figura 4.10 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **L-1trans** ($[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-lact})_2]^{2-}$), (**L-1trans'**).

Tabela 4.19 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **L-1trans'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|-------------|
| V1 | -421,5 | -590,6 | 169,1 |
| V2 | -483,0 | -518,6 | 35,6 |
| O3 | 1050,1 | - | - |
| O7 | 1012,1 | - | - |
| O8 | 1042,8 | - | - |
| C14 | 20,57 | 23,03 | -2,46 |
| C15 | 95,05 | 84,30 | 10,75 |
| C16 | 183,15 | - | - |
| C17 | 93,45 | 85,88 | 7,57 |
| C18 | 22,89 | - | - |
| C19 | 184,41 | - | - |
| H20 | 4,93 | 4,81 | 0,12 |
| H21 | 4,02 | 5,54 | -1,52 |
| H22 | 0,95 | 1,76 | -0,81 |
| H23 | | | |
| H24 | | | |
| H25 | 1,60 | 1,47 | 0,13 |
| H26 | | | |
| H27 | | | |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

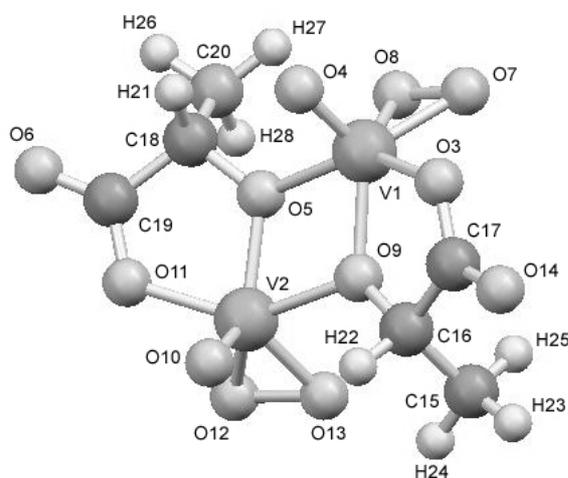


Figura 4.11 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **L-2atrans** ($[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2\text{L-lact}]_2^{2-}$), (**L-2atrans'**).

Tabela 4.20 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **L-2atrans'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -412,8 | -595,9 | 182,2 |
| V2 | -412,0 | -595,9 | 183,9 |
| O4 | 1056,1 | 1179,0 | -122,9 |
| O10 | 1053,6 | 1179,0 | -125,4 |
| C15 | 23,30 | 19,88 | 3,42 |
| C16 | 95,98 | 80,39 | 15,59 |
| C17 | 184,42 | 188,44 | -4,02 |
| C18 | 96,18 | 80,39 | 15,79 |
| C19 | 184,37 | 188,44 | -4,07 |
| C20 | 23,23 | 19,88 | 3,35 |
| H21 | 4,82 | 5,45 | -0,63 |
| H22 | 4,84 | 5,45 | -0,61 |
| H23 | 1,53 | 1,87 | -0,34 |
| H24 | | | |
| H25 | | | |
| H26 | 1,56 | 1,87 | -0,31 |
| H27 | | | |
| H28 | | | |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

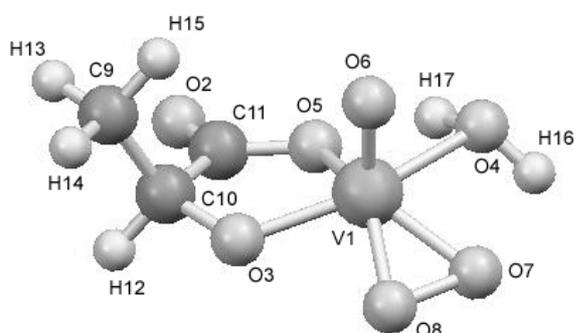


Figura 4.12 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **L-3acis** ($[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-lact})(\text{H}_2\text{O})]$), (**L-3acis'**).

Tabela 4.21 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **L-3acis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^{\text{a}}$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|---------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -408,7 | -546,0 | 137,3 |
| O6 | 1003,2 | - | - |
| C9 | 21,09 | - | - |
| C10 | 92,56 | - | - |
| C11 | 188,44 | - | - |
| H12 | 4,54 | - | - |
| H13 | 1,23 | - | - |
| H14 | | | |
| H15 | | | |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

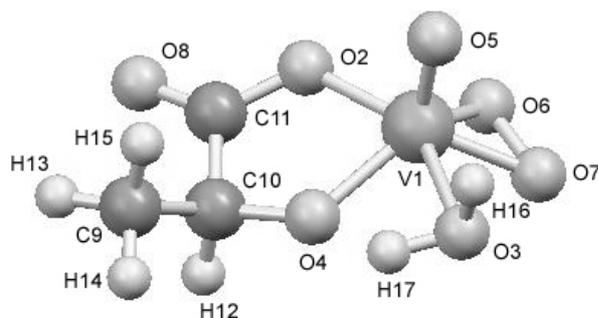


Figura 4.13 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **L-3bcis** ($[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-lact})(\text{H}_2\text{O})]^-$), (**L-3bcis'**).

Tabela 4.22 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **L-3bcis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^b (ppm) |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------|
| V1 | -373,5 | -546,0 | 172,5 |
| O5 | 1019,5 | - | - |
| C9 | 23,3 | - | - |
| C10 | 90,99 | - | - |
| C11 | 183,66 | - | - |
| H12 | 4,65 | - | - |
| H13 } H14 } H15 } | 1,20 | - | - |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

Das Tabelas 4.9 e 4.20 a 4.22 concluímos que as estruturas **L-2acis'** e **L-3acis'** permitem, em comparação com **L-2atrans'** e **L-3bcis'**, reproduzir com melhor concordância os desvios químicos experimentais dos complexos **a** e **c**, respectivamente (secção 3.3). Notamos ainda que, novamente, das duas estruturas consideradas para o complexo **a**, a estrutura semelhante à de estado sólido é a que melhor permite reproduzir os desvios químicos experimentais. Consideram-se, assim, **L-1cis'**, **L-1trans'**, **L-2acis'** e **L-3acis'** como sendo, respectivamente, as estruturas dos complexos **b**, **b'**, **a** e **c** (secção 3.3).

A qualidade dos desvios químicos previstos face aos experimentais (Tabelas 4.9, 4.18, 4.19 e 4.21) é semelhante à encontrada para os peroxocomplexos do ácido glicólico, com diferenças absolutas nos desvios de ^{51}V dos centros oxo de 22,8 e 35,6 ppm, nos desvios dos centros peroxo de 137,3 a 176,0 ppm, com diferenças absolutas nos desvios de ^{17}O dos centros oxo de 25,1 e 43,7 ppm e dos centros peroxo de 148,0 a 167,0 ppm, diferenças absolutas para ^{13}C de 0,42 a 10,75 ppm e diferenças absolutas para ^1H de 0,11 a 1,53 ppm. Novamente, observamos uma excelente qualidade dos desvios de ^{51}V e de ^{17}O previstos para os centros oxo. Tal dever-se-á, presumivelmente, a uma mais correcta descrição teórica das estruturas electrónica e geométrica destes centros, em comparação com a descrição teórica dos centros peroxo, o que é de esperar uma vez que as constantes de força das ligações $\text{V-O}_{\text{peroxo}}$ e O-O dos grupos peroxo são menores do que as das ligações V=O_{oxo} .

Comparamos na Tabela 4.23 os valores $\Delta\delta(^{51}\text{V})$ teóricos e experimentais para os peroxocomplexos do ácido L-láctico. Para três dos quatro complexos é possível prever de um modo correcto que a protecção magnética do metal é superior no complexo relativamente ao seu valor no peroxovanadato $[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (isto é, $\Delta\delta < 0$). Adicionalmente, prevê-se ainda de um modo correcto que em **L-1cis'**, **L-1trans'** e **L-2acis'** o metal é mais blindado magneticamente do que em **L-3acis'**.

Tabela 4.23 Valores $\Delta\delta(^{51}\text{V})^a$ experimentais e previstos teoricamente (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico.

| | δ_{exp} | $\Delta\delta_{\text{exp}}$ | δ_{calc} | $\Delta\delta_{\text{calc}}$ |
|---|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|
| L-1cis' $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-lact})_2]^{2-}$ | (-520,4) ^b ; -592,2 | -55,9 | (-497,5); -433,4 | -20,8 |
| L-1trans' $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-lact})_2]^{2-}$ | (-518,6); -590,6 | -54,3 | (-483,0); -421,5 | -8,9 |
| L-2acis' $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{L-lact})_2]^{2-}$ | -595,9 | -59,6 | -419,9; -421,9 | -7,3; -9,3 |
| L-3acis' $[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-lact})(\text{H}_2\text{O})]^-$ | -546,0 | -9,7 | -408,7 | +3,9 |

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; aplicado apenas aos centros V(V) do tipo peroxo. $\delta_{\text{expt}}[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = -536,3$ ppm; $\delta_{\text{cal}}[\text{VO}(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = -412,6$ ppm.

^b Os desvios entre parêntesis referem-se aos centros V(V) do tipo oxo.

A Figura 4.14 a) e b) apresenta os gráficos de $\delta(^{13}\text{C})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^{13}\text{C})_{\text{calc}}$ e $\delta(^1\text{H})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^1\text{H})_{\text{calc}}$, respectivamente, para os peroxocomplexos do ácido L-láctico. Obtivemos um declive de 1,02 para a regressão linear de $\delta(^{13}\text{C})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^{13}\text{C})_{\text{calc}}$ e um declive de 0,89 para a regressão linear de $\delta(^1\text{H})_{\text{exp}}$ vs. $\delta(^1\text{H})_{\text{calc}}$ (nos gráficos estão representadas as linhas ideais de declive 1).

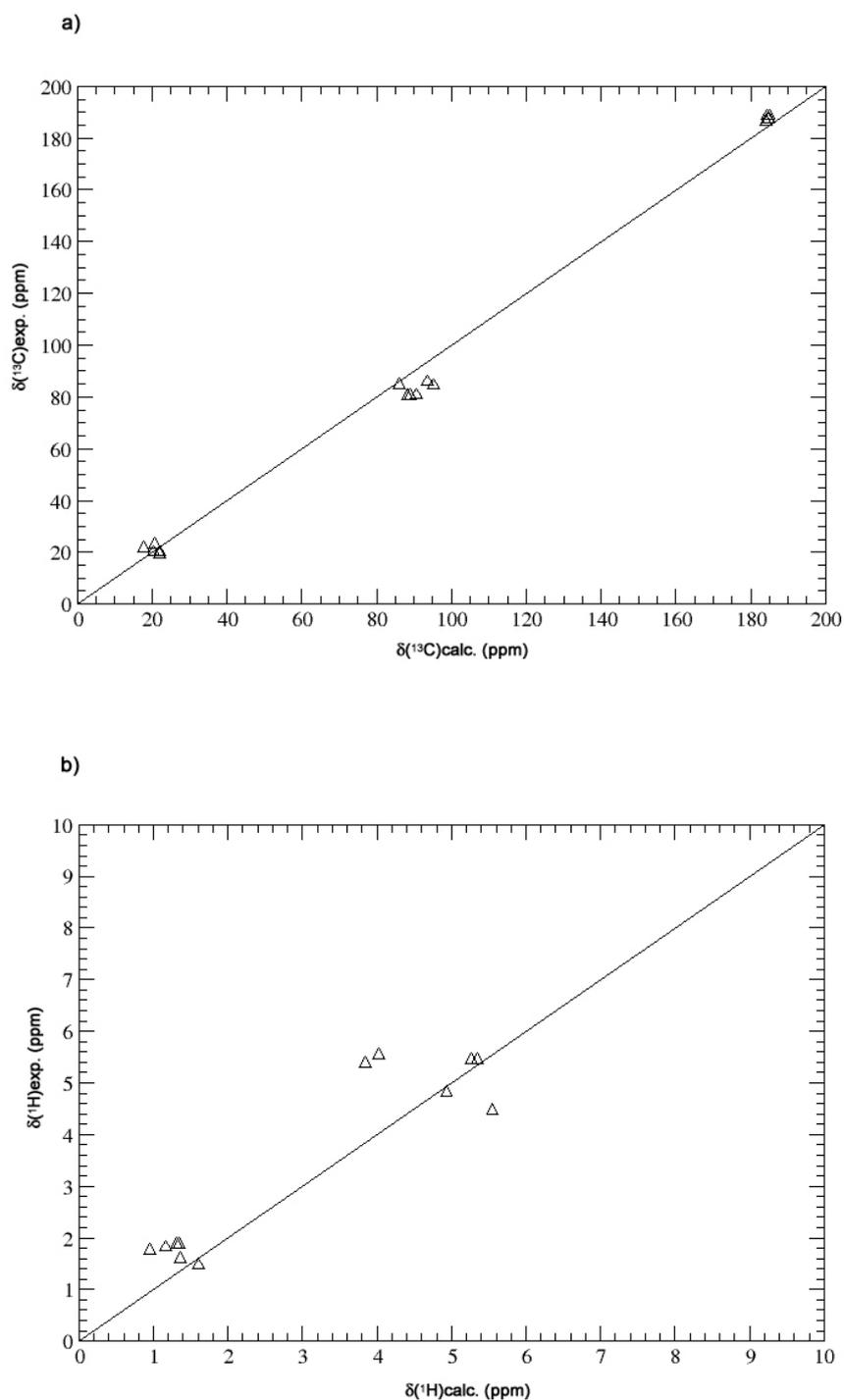


Figura 4.14 Desvios químicos experimentais *vs.* desvios químicos teóricos para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico; estão representadas as linhas ideais (declive = 1); a) desvios químicos de ^{13}C ; b) desvios químicos de ^1H .

Apresentamos na Tabela 4.24 alguns parâmetros geométricos para as estruturas **L-1cis'**, **L-1trans'**, **L-2acis'** e **L-3acis'**.

Tabela 4.24 Alguns parâmetros geométricos (comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus) das estruturas obtidas (B3LYP/SBKJC) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico. Os parâmetros para a estrutura **L-2acis'** foram apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

| L-1cis' | | L-1trans' | | L-3acis' | |
|----------------|--------|------------------|--------|-----------------|--------|
| v1-O9 | 1,6438 | v1-O3 | 1,6176 | v1-O5 | 2,0235 |
| v1-O6 | 1,6406 | v1-O12 | 1,8741 | v1-O6 | 1,6124 |
| v1-O8 | 1,9909 | v1-O13 | 1,8718 | v1-O7 | 1,8732 |
| v1-O7 | 2,0291 | v1-O4 | 1,9896 | v1-O8 | 1,9017 |
| v1-O5 | 2,0118 | v1-O5 | 2,0451 | v1-O3 | 1,9210 |
| v2-O12 | 1,6104 | v1-O9 | 2,0557 | v1-O4 | 2,2352 |
| v2-O10 | 1,8839 | v2-O8 | 1,6448 | o7-O8 | 1,5030 |
| v2-O11 | 1,8915 | v2-O7 | 1,6393 | C10-C11 | 1,5589 |
| v2-O13 | 2,0452 | v2-O4 | 2,0220 | C9-C10 | 1,5562 |
| v2-O5 | 2,0030 | v2-O9 | 2,0205 | O2-C11 | 1,2613 |
| v2-O7 | 2,0472 | v2-O10 | 1,9917 | O3-C10 | 1,4466 |
| O10-O11 | 1,4961 | O12-O13 | 1,5060 | C11-O5 | 1,3594 |
| O9-v1-O6 | 109,87 | O3-v1-O12 | 109,80 | O5-v1-O7 | 124,80 |
| O9-v1-O5 | 99,64 | O3-v1-O13 | 109,66 | O5-v1-O6 | 108,14 |
| O9-v1-O8 | 100,35 | O3-v1-O5 | 94,34 | O8-v1-O5 | 141,46 |
| O9-v1-O7 | 126,03 | O3-v1-O9 | 92,12 | O3-v1-O5 | 77,99 |
| O13-v2-O12 | 97,66 | O3-v1-O4 | 125,01 | O4-v1-O5 | 67,51 |
| O5-v2-O12 | 110,02 | O8-v2-O10 | 99,28 | O6-v1-O7 | 112,58 |
| O11-v2-O12 | 107,41 | O8-v2-O4 | 94,91 | O8-v1-O4 | 122,17 |
| O10-v2-O12 | 107,98 | O7-v2-O8 | 109,61 | O8-v1-O6 | 108,55 |

4.2.3 Peroxocomplexos de vanádio(V) com o ácido L-málico

Das estruturas propostas na secção 3.4 para os peroxocomplexos do ácido L-málico optimizámos as estruturas **M-1cis** (para o complexo **h**), **M-1trans** (para o complexo **i**), **M-2cis** (para o complexo **j**), **M-3** e **M-4** (para os complexos **o** e **p**), **M-5** e **M-6** (para os complexos **b** e **c**), **M-8cis** (para o complexo **f**) e uma das estruturas possíveis para o complexo **a**, aqui designada **M-7acis**. A estrutura **M-5** não convergiu no processo SCF e a estrutura **M-8cis** convergiu para uma estrutura em que a molécula de H₂O apical fica ligada por pontes de hidrogénio. Omitindo-se essa molécula e reoptimizando, a estrutura converge para **M-7a'**. Nas Figuras 4.15 a 4.21 e nas Tabelas 4.25 a 4.31 mostram-se, respectivamente, as estruturas optimizadas e os desvios químicos teóricos correspondentes.

Na optimização destas estruturas houve, igualmente, expulsão de uma molécula de H₂O da esfera de coordenação dos centros de coordenação sete. Da comparação de **M-6'** e **G-3a'** com as estruturas **M-6** e **G-3a**, verifica-se que a expulsão de um ligando H₂O ocorre independentemente de este ocupar uma posição equatorial ou apical na esfera de coordenação. Este resultado sugere que os três efeitos, preferência, em fase gasosa, por número de coordenação seis, o efeito *trans* (em **G-3a** é a H₂O *trans* a V=O que é expulsa) e o facto de a H₂O ser um ligando fraco (em **M-6** o ligando forte *trans* mantém-se), explicam a expulsão deste ligando.

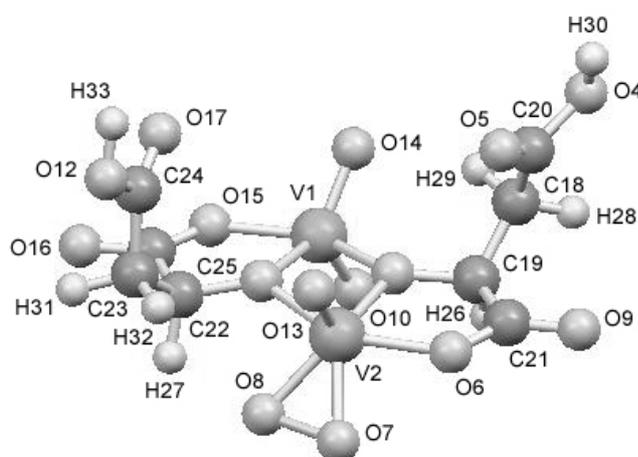


Figura 4.15 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-1cis** ($[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-malat})_2]^{2-}$, malat = malato), (**M-1cis'**).

Tabela 4.25 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-1cis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -486,9 | -521,4 | 34,5 |
| V2 | -451,0 | -584,6 | 133,6 |
| O10 | 1043,4 | - | - |
| O13 | 1039,7 | - | - |
| O14 | 1009,3 | - | - |
| C18 | 35,30 | 39,55/ ^c 42,75 | -4,25/-7,45 |
| C19 | 89,80 | 84,78/84,24 | 5,02/5,56 |
| C20 | 176,27 | 178,74/177,83 | -2,47/-1,56 |
| C21 | 180,69 | 185,15/184,70 | -4,46/-4,01 |
| C22 | 84,21 | 84,24/84,78 | -0,03/-0,57 |
| C23 | 36,82 | 42,75/39,55 | -5,93/-2,73 |
| C24 | 175,87 | 177,83/178,74 | -1,96/-2,87 |
| C25 | 181,26 | 184,70/185,15 | -3,44/-3,89 |
| H26 | 3,74 | 5,67 | -1,93 |
| H27 | 5,45 | 4,89 | 0,56 |
| H28 | 2,16 | 3,24/3,52 | -1,08/-1,36 |
| H29 | 4,21 | 3,52/3,24 | 0,69/0,97 |
| H31 | 2,63 | 3,07/3,22 | -0,44/-0,59 |
| H32 | 3,38 | 3,22/3,07 | 0,16/0,31 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

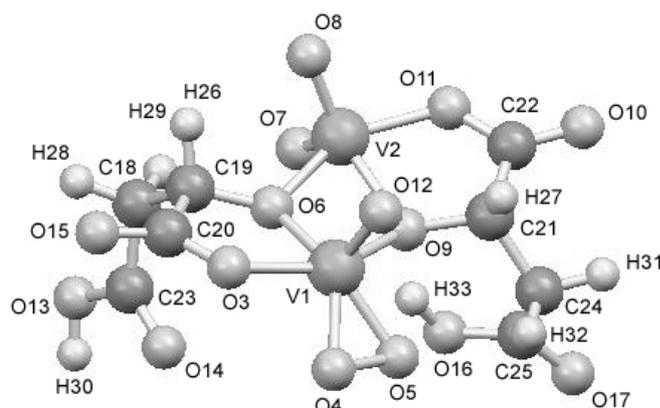


Figura 4.16 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-1trans** ($[V_2O_3(OO)(L\text{-malat})_2]^{2-}$, (**M-1trans'**)).

Tabela 4.26 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-1trans'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|-------------|
| V1 | -420,9 | -591,5 | 170,6 |
| V2 | -501,6 | -517,6 | 16,0 |
| O7 | 1009,2 | - | - |
| O8 | 1051,8 | - | - |
| O12 | 1045,2 | - | - |
| C18 | 34,65 | 37,94/ ^c 41,38 | -3,29/-6,73 |
| C19 | 92,57 | 85,25/80,70 | 7,32/11,87 |
| C20 | 180,77 | 184,61/185,07 | -3,84/-4,30 |
| C21 | 92,41 | 80,70/85,25 | 11,71/7,16 |
| C22 | 181,15 | 185,07/184,61 | -3,92/-3,46 |
| C23 | 175,35 | 179,11/179,55 | -3,76/-4,20 |
| C24 | 41,89 | 41,38/37,94 | 0,51/3,95 |
| C25 | 179,77 | 179,55/179,11 | 0,22/0,66 |
| H26 | 4,20 | 5,48 | -1,28 |
| H27 | 5,03 | 4,53 | 0,50 |
| H28 | 2,38 | 3,29/3,53 | -0,91/-1,15 |
| H29 | 3,60 | 3,53/3,29 | 0,07/0,31 |
| H31 | 2,64 | 3,09/3,16 | -0,45/-0,52 |
| H32 | 3,95 | 3,16/3,09 | 0,79/0,86 |

^a Valores δ relativos a $VOCl_3$ (^{51}V), TMS (1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^c A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

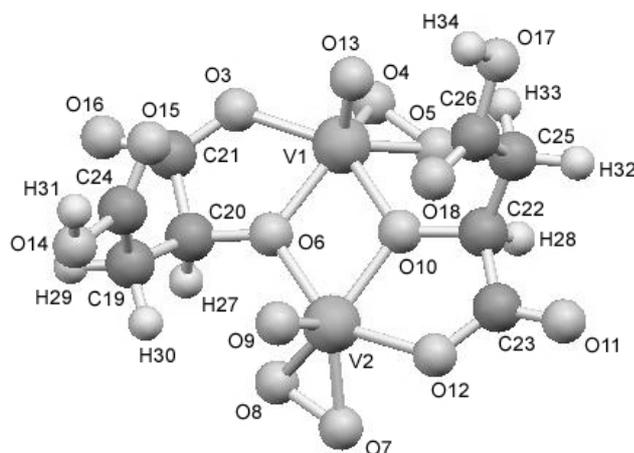


Figura 4.17 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-2cis** ($[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OO})_2(\text{L-malat})_2]^{2-}$), (**M-2cis'**).

Tabela 4.27 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-2cis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|-------------|
| V1 | -428,4 | -594,1 | 165,7 |
| V2 | -434,8 | -594,1 | 159,3 |
| O9 | 1045,0 | - | - |
| O13 | 1045,6 | - | - |
| C19 | 36,81 | 39,94 | -3,13 |
| C20 | 85,89 | 80,08 | 5,81 |
| C21 | 181,19 | 186,35 | -5,16 |
| C22 | 86,02 | 80,08 | 5,94 |
| C23 | 181,35 | 186,35 | -5,00 |
| C24 | 174,69 | 176,35 | -1,66 |
| C25 | 36,97 | 39,94 | -2,97 |
| C26 | 174,80 | 176,35 | -1,55 |
| H27 | 4,90 | 5,64 | -0,74 |
| H28 | 4,92 | 5,64 | -0,72 |
| H29 | 2,48 | - | - |
| H30 | 3,36 | - | - |
| H32 | 2,50 | - | - |
| H33 | 3,34 | - | - |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

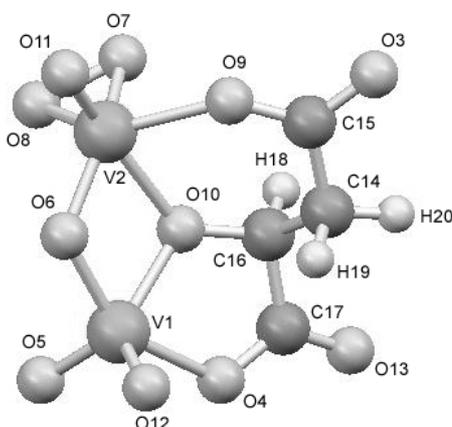


Figura 4.18 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-3** ($[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-malat})_2]^{3-}$), (**M-3'**).

Tabela 4.28 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-3'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}^b$ | D ^c (ppm) |
|--------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| V1 | -442,2 | -540,5 | 98,3 |
| V2 | -390,9 | -611,4 | 220,5 |
| O5 | 960,1 | - | - |
| O11 | 1017,5 | - | - |
| O12 | 974,8 | - | - |
| C14 | 46,44 | 41,18 | 5,26 |
| C15 | 181,72 | 180,62/ ^d 180,08 | 1,10/1,64 |
| C16 | 86,96 | 79,85 | 7,11 |
| C17 | 188,51 | 184,86/185,19 | 3,65/3,32 |
| H18 | 4,23 | 5,39 | -1,16 |
| H19 | 2,21 | 2,82/2,70 | -0,61/-0,49 |
| H20 | 1,81 | 2,70/2,82 | -0,89/-1,01 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b Desvios químicos experimentais do complexo **p** (secção 3.4).

^c D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^d A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

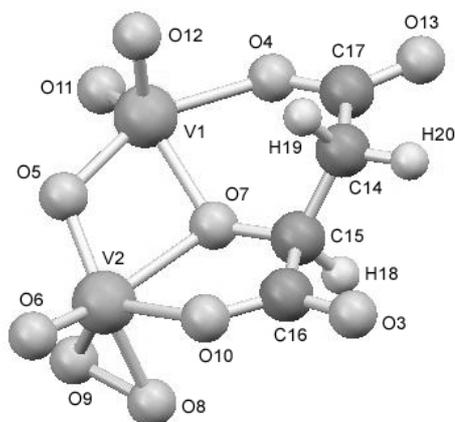


Figura 4.19 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-4** ($[\text{V}_2\text{O}_3(\text{OO})(\text{L-malat})_2]^{3-}$), (**M-4'**).

Tabela 4.29 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-4'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^{\text{a}}$ | $\delta_{\text{iso exp}}^{\text{b}}$ | D ^c (ppm) |
|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| V1 | -480,9 | -544,9 | 64,0 |
| V2 | -408,0 | -606,6 | 198,6 |
| O6 | 978,3 | - | - |
| O11 | 979,2 | - | - |
| O12 | 962,7 | - | - |
| C14 | 47,19 | 40,61 | 6,58 |
| C15 | 82,52 | 79,71 | 2,81 |
| C16 | 189,61 | 185,19/ ^d 184,86 | 4,42/4,75 |
| C17 | 181,11 | 180,08/180,62 | 1,03/0,49 |
| H18 | 4,03 | 5,03 | -1,00 |
| H19 | 1,97 | 3,08/2,85 | -1,11/-0,88 |
| H20 | 1,87 | 2,85/3,08 | -0,98/-1,21 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b Desvios químicos experimentais do complexo **o** (secção 3.4).

^c D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^d A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

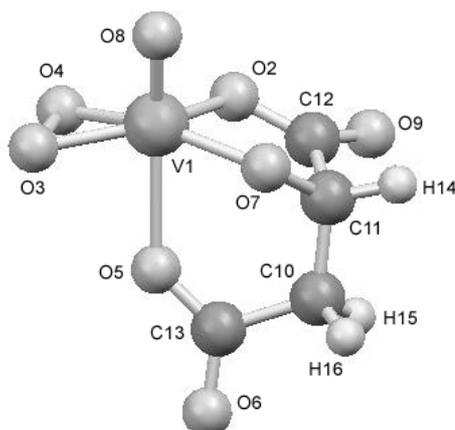


Figura 4.20 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-6** ($[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-malat})]^2$), (**M-6'**).

Tabela 4.30 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-6'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}^b$ | D ^c (ppm) |
|--------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| V1 | -198,6 | -554,7 | 356,1 |
| O8 | 1049,0 | - | - |
| C10 | 41,98 | 40,94 | 1,04 |
| C11 | 91,72 | 85,93 | 5,79 |
| C12 | 190,70 | 185,96 | 4,74 |
| C13 | 174,43 | 179,95 | -5,52 |
| H14 | 4,30 | 5,28 | -0,98 |
| H15 | 2,09 | 3,34/ ^d 2,90 | -1,25/-0,81 |
| H16 | 1,77 | 2,90/3,34 | -1,13/-1,57 |

^a Valores δ relativos a VOCl_3 (^{51}V), TMS (^1H e ^{13}C) e H_2O (^{17}O).

^b Desvios químicos experimentais do complexo **b** (secção 3.4).

^c D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

^d A linha oblíqua refere-se à possibilidade de atribuição inversa.

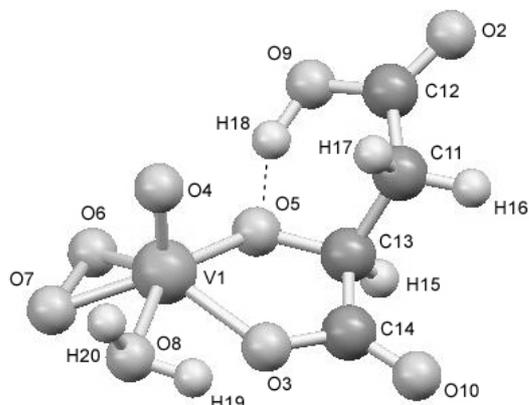


Figura 4.21 Geometria otimizada (B3LYP/SBKJC) da estrutura **M-7acis** ([VO(OO)(L-malat)(H₂O)]⁻), (**M-7acis'**).

Tabela 4.31 Desvios químicos isotrópicos (ppm) calculados (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para a estrutura **M-7acis'**.

| Núcleo | $\delta_{\text{iso calc}}^a$ | $\delta_{\text{iso exp}}$ | D ^b (ppm) |
|--------|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| V1 | -411,2 | -537,4 | 126,2 |
| O4 | 1013,4 | - | - |
| C11 | 40,61 | - | - |
| C12 | 176,72 | - | - |
| C13 | 88,47 | - | - |
| C14 | 184,85 | - | - |
| H15 | 4,53 | - | - |
| H16 | 2,10 | - | - |
| H17 | 2,38 | - | - |

^a Valores δ relativos a VOCl₃ (⁵¹V), TMS (¹H e ¹³C) e H₂O (¹⁷O).

^b D é a diferença entre o desvio químico calculado e o experimental.

No que respeita aos desvios químicos teóricos, a qualidade das previsões dos desvios de ¹³C e ¹H encontra-se no quadro do esperado, tal como a qualidade dos desvios de ⁵¹V das estruturas **M-1cis'**, **M-1trans'**, **M-2acis'** e **M-7acis'**. O mesmo não se verifica para os desvios de ⁵¹V de **M-3'**, **M-4'** e **M-6'**, ocorrendo diferenças acima do esperado. Na Tabela 4.32 comparam-se os valores $\Delta\delta(^{51}\text{V})$ previstos e experimentais. Prevêem-se correctamente valores $\Delta\delta$ negativos relativamente a

[VO(OO)(H₂O)₃]⁺ para os complexos **M-1cis'**, **M-1trans'** e **M-2acis'** (o valor teórico para **M-1cis'** está em excelente acordo com o experimental). Igualmente, prevê-se correctamente uma maior protecção magnética para o metal nestes quatro complexos relativamente a **M-7acis'**. Para as estruturas **M-3'**, **M-4'** e **M-6'**, especialmente para **M-6'**, os valores previstos encontram-se bastante afastados dos experimentais. Isto poderá dever-se a dificuldades do nível de cálculo utilizado na descrição das propriedades destas estruturas. Ou, eventualmente, poderá significar que as estruturas propostas para os complexos em causa não estão completamente correctas.

Apresentamos na Tabela 4.33 alguns parâmetros geométricos para as estruturas obtidas para os peroxocomplexos do ácido L-málico.

Tabela 4.32 Valores $\Delta\delta(^{51}\text{V})^a$ experimentais e previstos teoricamente (PW91/IGLO-II/ aproximação SOS-DFPT de ordem zero) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-málico.

| | δ_{exp} | $\Delta\delta_{\text{exp}}$ | δ_{calc} | $\Delta\delta_{\text{calc}}$ |
|--|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|
| M-1cis' [V ₂ O ₃ (OO)(L-malat) ₂] ²⁻ | (-521,4) ^b ; -584,6 | -48,3 | (-486,9); -451,0 | -38,4 |
| M-1trans' [V ₂ O ₃ (OO)(L- malat) ₂] ²⁻ | (-517,6); -591,5 | -55,2 | (-501,6); -420,9 | -8,3 |
| M-2acis' [V ₂ O ₂ (OO) ₂ (L- malat) ₂] ²⁻ | -594,1 | -57,8 | (-428,4); -434,8 | -22,2 |
| M-3' [V ₂ O ₃ (OO)(L- malat) ₂] ³⁻ | (-540,5); -611,4 | -75,1 | (-442,2); -390,9 | 21,7 |
| M-4' [V ₂ O ₃ (OO)(L- malat) ₂] ³⁻ | (-544,9); -606,6 | -70,3 | (-480,9); -408,0 | 4,6 |
| M-6' [VO(OO)(L- malat)] ²⁻ | -554,7 | -18,4 | -198,6 | 214,0 |
| M-7acis' [VO(OO)(L- malat)(H ₂ O)] ⁻ | -537,4 | -1,1 | -411,2 | 1,4 |

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta[\text{VO(OO)(H}_2\text{O)}_3]^+$; aplicado apenas aos centros V(V) do tipo peroxo.

$\delta_{\text{exp}}[\text{VO(OO)(H}_2\text{O)}_3]^+ = -536,3$ ppm; $\delta_{\text{cal}}[\text{VO(OO)(H}_2\text{O)}_3]^+ = -412,6$ ppm.

^b Os desvios entre parêntesis referem-se aos centros V(V) do tipo oxo.

Tabela 4.33 Alguns parâmetros geométricos (comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus) das estruturas obtidas (B3LYP/SBKJC) para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-málico.

| M-1cis' | | M-1trans' | | M-2cis' | |
|----------------|--------|------------------|--------|----------------|--------|
| V1-O10 | 1,6411 | V1-O3 | 2,0199 | V1-O3 | 2,0179 |
| V1-O14 | 1,6430 | V1-O4 | 1,8778 | V1-O4 | 1,8806 |
| V1-O3 | 2,0343 | V1-O9 | 2,1175 | V1-O5 | 1,8827 |
| V1-O15 | 1,9704 | V1-O5 | 1,8693 | V1-O6 | 1,9900 |
| V1-O11 | 2,0374 | V1-O6 | 1,9914 | V1-O10 | 2,0784 |
| V2-O7 | 1,8825 | V1-O12 | 1,6120 | V1-O13 | 2,8416 |
| V2-O8 | 1,8896 | V2-O6 | 2,0239 | V2-O6 | 2,0737 |
| V2-O13 | 1,6089 | V2-O11 | 1,9585 | V2-O7 | 1,8816 |
| V2-O3 | 2,0139 | V2-O7 | 1,6378 | V2-O8 | 1,8832 |
| V2-O11 | 2,0482 | V2-O8 | 1,6400 | V2-O9 | 1,6097 |
| V2-O6 | 2,0289 | V2-O9 | 2,0912 | V2-O10 | 1,9842 |
| O7-O8 | 1,4977 | O4-O5 | 1,4976 | V2-O12 | 2,0230 |
| O14-V1-O10 | 109,05 | O4-V1-O12 | 108,33 | O3-V1-O13 | 98,18 |
| O14-V1-O15 | 103,52 | O5-V1-O12 | 108,57 | O4-V1-O13 | 108,80 |
| O14-V1-O3 | 98,28 | O4-V1-O5 | 47,11 | O5-V1-O13 | 107,18 |
| O7-V2-O13 | 108,36 | O3-V1-O4 | 79,92 | O10-V1-O13 | 94,92 |
| O8-V2-O13 | 106,65 | O9-V1-O5 | 79,97 | O6-V2-O9 | 95,17 |
| O7-V2-O8 | 46,79 | O7-V2-O8 | 109,08 | O7-V2-O9 | 108,75 |
| O13-V2-O11 | 96,84 | O6-V2-O8 | 94,64 | O8-V2-O9 | 106,97 |
| O13-V2-O6 | 97,80 | O11-V2-O8 | 101,10 | O12-V2-O9 | 98,00 |

Tabela 4.33 (continuação).

| M-3' | | M-4' | | M-6' | |
|------------|--------|------------|--------|----------|--------|
| V1-O4 | 2,1189 | V1-O4 | 2,1174 | V1-O2 | 2,0108 |
| V1-O5 | 1,6583 | V1-O5 | 1,9153 | V1-O3 | 1,8845 |
| V1-O6 | 1,9199 | V1-O7 | 2,0363 | V1-O4 | 1,8869 |
| V1-O10 | 2,0103 | V1-O11 | 1,6545 | V1-O5 | 2,3039 |
| V1-O12 | 1,6591 | V1-O12 | 1,6580 | V1-O7 | 1,9064 |
| V2-O6 | 1,8092 | V2-O5 | 1,8079 | V1-O8 | 1,6313 |
| V2-O7 | 1,9331 | V2-O6 | 1,6420 | C10-C11 | 1,5564 |
| V2-O8 | 1,8777 | V2-O7 | 2,1914 | C11-C12 | 1,5710 |
| V2-O9 | 2,0923 | V2-O8 | 1,9387 | C10-C13 | 1,5712 |
| V2-O10 | 2,2130 | V2-O9 | 1,8765 | O2-C12 | 1,3433 |
| V2-O11 | 1,6394 | V2-O10 | 2,1031 | O5-C13 | 1,3107 |
| O7-O8 | 1,5305 | O8-O9 | 1,5305 | O3-O4 | 1,5089 |
| O5-V1-O12 | 111,06 | O11-V1-O12 | 110,94 | O3-V1-O8 | 97,54 |
| O4-V1-O12 | 93,05 | O4-V1-O12 | 92,68 | O4-V1-O8 | 106,13 |
| O6-V1-O12 | 100,66 | O7-V1-O12 | 123,11 | O2-V1-O8 | 105,53 |
| O10-V1-O12 | 124,99 | O5-V1-O12 | 100,82 | O7-V1-O8 | 94,19 |
| O7-V2-O11 | 107,06 | O6-V2-O8 | 107,76 | O5-V1-O8 | 162,93 |
| O8-V2-O11 | 103,15 | O6-V2-O9 | 104,62 | O3-V1-O4 | 47,17 |
| O7-V2-O10 | 87,49 | O8-V2-O9 | 47,27 | O2-V1-O4 | 85,08 |
| O9-V2-O10 | 79,08 | O5-V2-O6 | 101,70 | O2-V1-O5 | 87,91 |

Tabela 4.33 (continuação).

| M-7acis' | |
|-----------------|--------|
| V1-O3 | 1,9863 |
| V1-O4 | 1,6165 |
| V1-O5 | 1,9728 |
| V1-O6 | 1,8758 |
| V1-O7 | 1,8495 |
| V1-O8 | 2,2296 |
| O6-O7 | 1,5009 |
| C11-C12 | 1,5574 |
| C11-C13 | 1,5650 |
| O9-C12 | 1,3745 |
| O2-C12 | 1,2569 |
| C14-O3 | 1,3640 |
| O5-V1-O7 | 126,10 |
| O5-V1-O6 | 81,19 |
| O8-V1-O5 | 146,99 |
| O3-V1-O5 | 78,23 |
| O4-V1-O5 | 100,85 |
| O6-V1-O7 | 47,51 |
| O8-V1-O4 | 87,92 |
| O8-V1-O6 | 125,70 |

4.3 Análise de alguns aspectos estruturais em peroxocomplexos de vanádio(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos

Existem alguns padrões nas estruturas de estado sólido conhecidas para peroxocomplexos de V(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos, e no comportamento que observámos para estes sistemas em solução aquosa, como se explica a seguir. Nas estruturas de estado sólido existem, invariavelmente, unidades V_2O_2 que envolvem átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo do ácido, não se conhecendo nenhum caso em que os grupos carboxílicos estabeleçam pontes entre os átomos de vanádio. Para os sistemas que analisámos em solução aquosa, verificámos que não há formação de espécies de estequiometria metal:peróxido 1:2 (haverá, no caso do ácido láctico, formação de uma espécie 1:2, mas em concentração extremamente reduzida³¹). Igualmente, não detectámos espécies de estequiometria metal:ácido 1:2. Pretendeu-se, assim, verificar se o método computacional que utilizámos na determinação das geometrias prevê este tipo de comportamento dos sistemas.

4.3.1 Unidade V_2O_2 envolvendo átomos de oxigénio dos grupos OH vs. átomos de oxigénio dos grupos CO_2H

A Figura 4.22.a mostra uma estrutura, por hipótese, em que os átomos de oxigénio dos grupos carboxílicos estão envolvidos na formação das pontes entre os átomos de vanádio. Utilizámos esta estrutura como ponto de partida para optimização, tendo sido obtida a geometria de equilíbrio apresentada na Figura 4.22.b. Observa-se que a unidade central V_2O_2 foi destruída no decurso da optimização, formando-se um anel de 10 lados, altamente instável. Na Figura 4.22.c apresenta-se, para comparação, a geometria optimizada na situação em que são os átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo a estar envolvidos na formação da unidade V_2O_2 (estrutura **L-2cis'**, secção 4.2.2). Observamos, assim, que o modelo

computacional utilizado permite prever correctamente maior estabilidade para a situação de unidade V_2O_2 envolvendo átomos de oxigénio dos grupos hidroxilo.

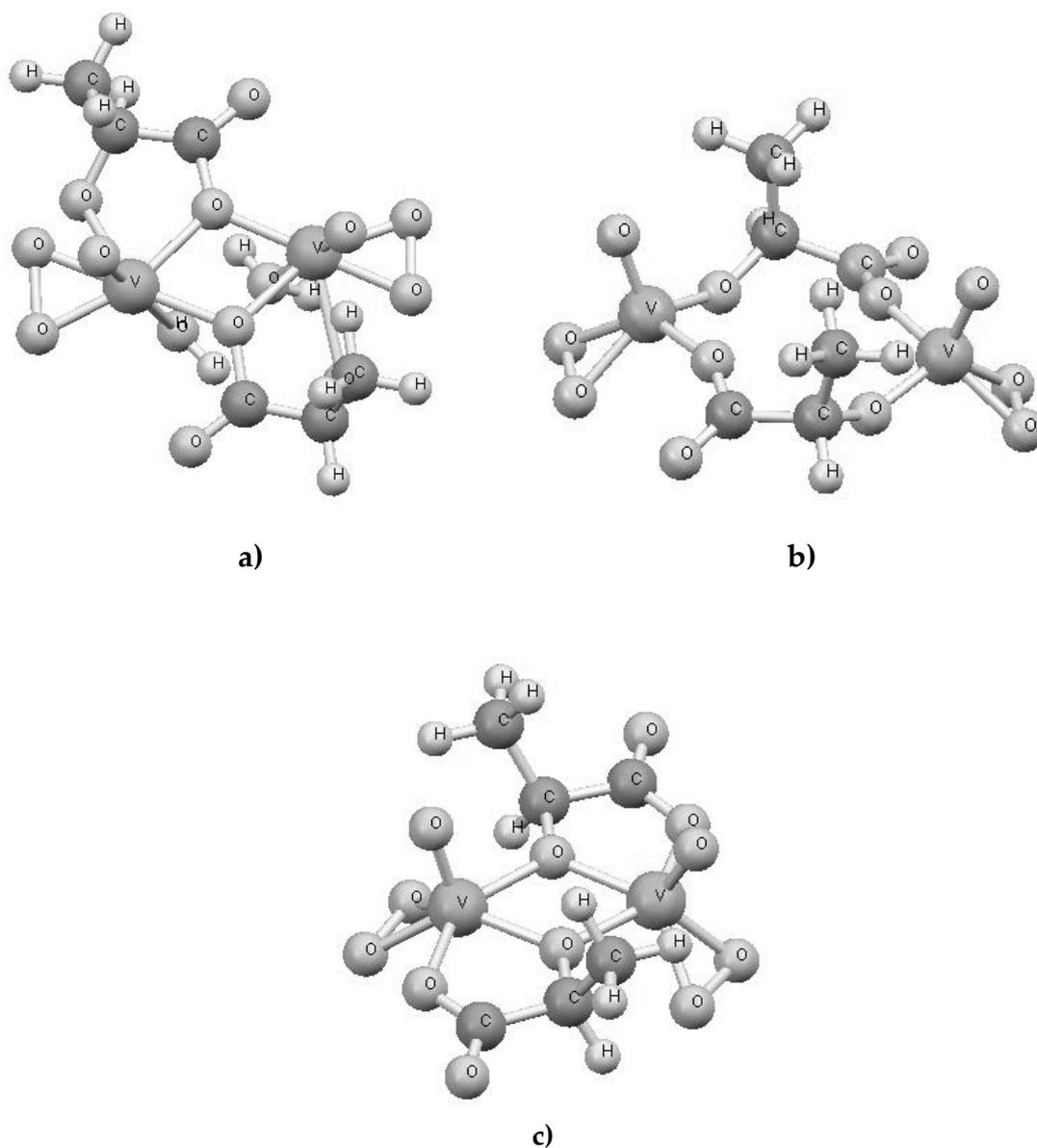


Figura 4.22 a) Estrutura na qual os átomos de oxigénio dos grupos carboxílico formam a ponte V_2O_2 , usada como ponto de partida para optimização; b) geometria optimizada de (a); c) geometria optimizada *L-2acis'*, em que os átomos de oxigénio OH das unidades de lactato formam a ponte entre os dois átomos de V(V).

4.3.2 Complexos VO(OO)(ácido)(H₂O) vs. complexos VO(OO)(ácido)₂

Da otimização de uma estrutura de estequiometria 1:2:1 (vanádio:ácido glicólico:peróxido), isto é, VO(OO)(glic)₂, em que os grupos glicolato são bidentados (Figura 4.23.a) resulta uma estrutura em que ambos os ligandos glicolato se encontram coordenados ao metal somente através dos oxigénios dos grupos hidroxilo. Esta estrutura será, provavelmente, menos estável do que a estrutura **G-3a'** (VO(OO)(glic)(H₂O)), apresentada na secção 4.2.1, na qual o ácido se mantém coordenado através de ambos os grupos funcionais e há um ligando H₂O adicional.

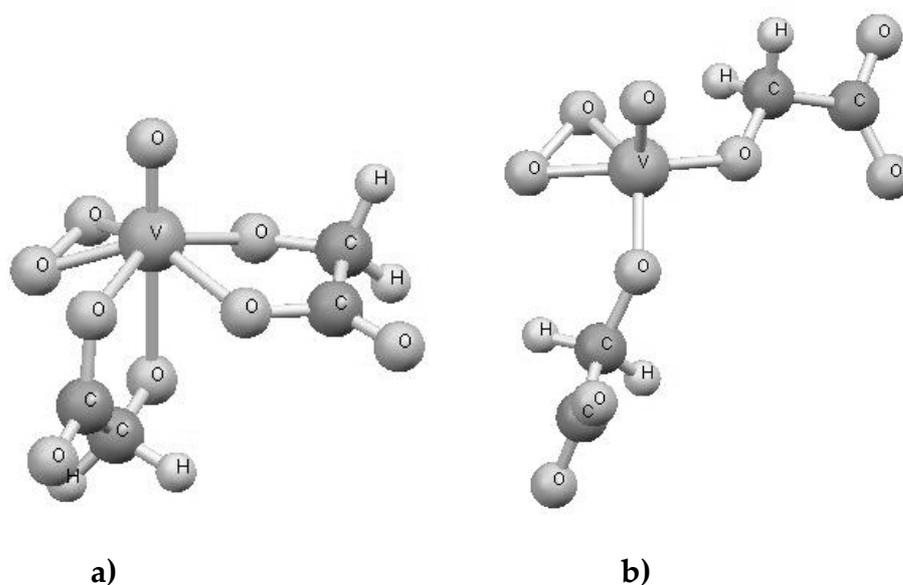


Figura 4.23 a) Estrutura tomada como ponto de partida para otimização; b) Estrutura otimizada de (a) (B3LYP/SBKJG).

4.3.3 Diperoxocomplexos *vs.* monoperoxocomplexos de vanádio(V): comparação com molibdênio(VI)

Um outro aspecto comum aos três sistemas estudados nesta tese, e a peroxocomplexos de vanádio(V) com outros ácidos α -hidroxicarboxílicos, é a maior estabilidade de complexos do tipo monoperoxo relativamente a complexos do tipo diperoxo, ao contrário do que acontece com outros metais e ao vanádio(V) com outros ligandos. Nomeadamente com o molibdênio(VI), o ácido glicólico forma preferencialmente diperoxocomplexos.¹¹³ Optimizámos a estrutura de um diperoxocomplexo de Mo(VI) com o ácido glicólico, cuja geometria de equilíbrio se apresenta na Figura 4.24.a. Optimizámos, igualmente, uma estrutura homóloga desta, com V(V) (Figura 4.24.b). Observa-se, novamente, que, enquanto no complexo com o Mo(VI) o glicolato mantém uma coordenação bidentada, no caso do V(V) perde um dos pontos de coordenação ao metal.

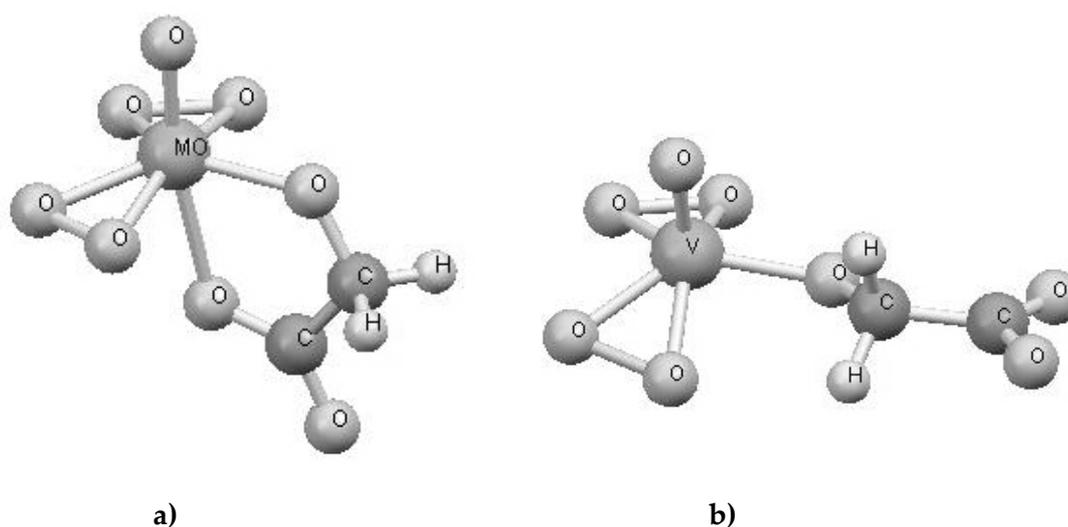


Figura 4.24 Estruturas optimizadas (B3LYP/SBKJC) dos diperoxocomplexos de a) Mo(VI) e b) V(V) com o ácido glicólico. Em ambos os casos foi considerada como ponto de partida a estrutura com o ácido coordenado ao metal através de ambos os grupos funcionais.

Conclui-se, assim, que o nível teórico utilizado na determinação das geometrias dos complexos estudados permite prever correctamente alguns aspectos do comportamento dos sistemas no que respeita à estequiometria das espécies formadas e à estrutura dos próprios complexos.

4.4 Análise de alguns efeitos nos desvios químicos RMN em complexos de vanádio(V)

4.4.1 Efeito da coordenação de um ligando simples

Nas secções 3.2 e 3.3 propusemos que os complexos $[\text{VO}(\text{OO})(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, de número de coordenação sete, e $[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-lact})(\text{H}_2\text{O})]^-$, de número de coordenação seis, dão origem aos desvios químicos $\delta_v = -574,0$ ppm e $\delta_v = -546,0$ ppm, respectivamente, em cada um dos sistemas. Igualmente, na secção 3.4 propusemos os complexos $[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-malat})(\text{H}_2\text{O})]^-$ e $[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-malat})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ para os desvios $\delta_v = -537,4$ e $-575,4$ ppm, respectivamente. Estas atribuições basearam-se na hipótese então formulada de que a coordenação ao metal de uma molécula de H_2O aumenta a protecção magnética deste, isto é, provoca uma alteração do seu desvio químico para valores mais negativos. A diferença encontrada entre os dois complexos do ácido L-málico é de $-38,0$ ppm e entre o complexo do ácido L-láctico com um ligando H_2O e o complexo do ácido glicólico com dois ligandos H_2O é de $-28,0$ ppm.

Para confirmar a validade dessa proposta, calculámos os desvios químicos para os complexos referidos dos ácidos glicólico e L-láctico e para $[\text{VO}(\text{OO})(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]^-$ e $[\text{VO}(\text{OO})(\text{L-lact})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (Figura 4.25, Tabela 4.34).

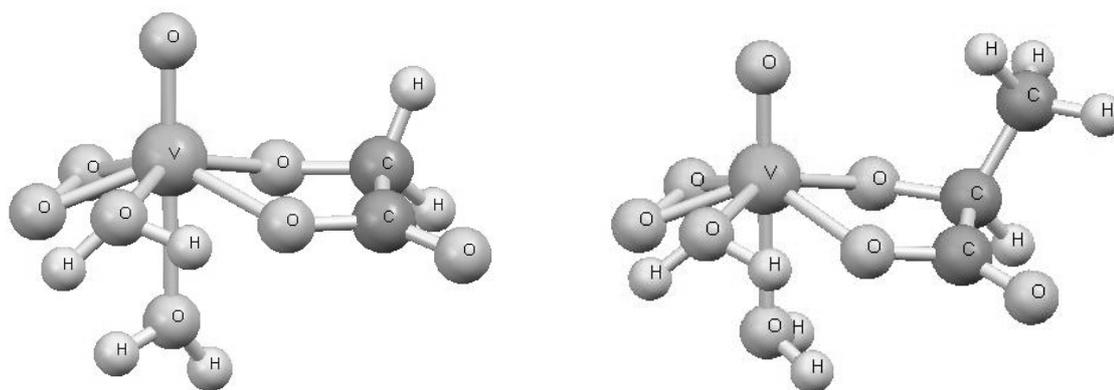


Figura 4.25 Estruturas de **G-3a'(H₂O)** e **L-3a'(H₂O)**, ([VO(OO)(glic)(H₂O)₂]⁻ e [VO(OO)(L-lact)(H₂O)₂]⁻). As estruturas foram construídas por adição de uma molécula de H₂O em posição apical às estruturas **G-3a'** e **L-3a'**, respectivamente, sem reotimização.

Tabela 4.34 Desvios químicos RMN de ⁵¹V calculados (PW91/IGLO-II/SOS-DFPT de ordem zero) para as estruturas **G-3a'**, **G-3a'(H₂O)**, **L-3a'** e **L-3a'(H₂O)**.

| Complexo | $\delta^{51}\text{V}/\text{ppm}$ | |
|---|----------------------------------|--|
| [VO(OO)(glic)(H ₂ O)] ⁻ | -421,4 | |
| [VO(OO)(glic)(H ₂ O) ₂] ⁻ | -466,4 | $\Delta\delta_{\text{G-3a}' \rightarrow \text{G-3a}'(\text{H}_2\text{O})} = -45,0 \text{ ppm}$ |
| [VO(OO)(L-lact)(H ₂ O)] ⁻ | -408,7 | |
| [VO(OO)(L-lact)(H ₂ O) ₂] ⁻ | -461,8 | $\Delta\delta_{\text{L-3a}' \rightarrow \text{L-3a}'(\text{H}_2\text{O})} = -53,1 \text{ ppm}$ |

Da comparação dos desvios para os complexos com uma e duas moléculas de H₂O, verifica-se que o efeito da coordenação deste ligando é, de facto, aumentar a protecção magnética do metal (tornar o desvio mais negativo). O efeito encontrado, um desvio da ordem de 50 ppm mais negativo, está em excelente acordo com a diferença experimental entre os dois complexos do ácido L-málico (diferença de -38,0 ppm).

Entre [VO(OO)(L-lact)(H₂O)]⁻ e [VO(OO)(glic)(H₂O)₂]⁻, o cálculo prevê uma diferença de -57,7 ppm (desvio mais negativo para o segundo complexo), sendo a diferença experimental de -28,0 ppm. Comprova-se, também nesta situação, a hipótese que avançámos relativamente ao efeito do ligando H₂O no desvio químico

do metal.

O cálculo efectuado é uma simulação aproximada, que tem em conta apenas o efeito directo do ligando no desvio de ^{51}V , já que as estruturas **G-3a'** e **L-3a'** não foram reoptimizadas após terem sido adicionadas as moléculas de H_2O ; existirão, eventualmente, efeitos no desvio de ^{51}V devidos à modificação da geometria quando o complexo incorpora um novo ligando H_2O .

4.4.2 Efeitos da modificação de parâmetros estruturais - estudos em modelos moleculares

Para avaliar a dependência dos desvios químicos de ^{51}V e ^{17}O em relação a parâmetros geométricos em complexos de vanádio(V), calculámos as constantes de protecção para estes núcleos em três sistemas, tomados como modelos, nos quais fizemos variar alguns parâmetros estruturais. Considerámos os sistemas $[\text{VO}(\text{OO})]^+$, $[\text{VO}_2]^+$ e $[\text{VO}_2(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]^-$, os dois primeiros como modelos dos centros metálicos encontrados em peroxocomplexos de V(V) e o último, para além de modelo para oxocomplexos de V(V), como teste à possibilidade de transpôr para complexos os resultados obtidos para os modelos $[\text{VO}(\text{OO})]^+$ e $[\text{VO}_2]^+$. Estes resultados permitem, antes de mais, avaliar a contribuição de erros que possam existir nas estruturas teóricas, que tomámos como as estruturas dos complexos em solução, para os erros nos desvios químicos calculados. Adicionalmente podem, em casos em que os efeitos dos substituintes não sejam substanciais, permitir prever variações dos desvios químicos de ^{51}V e ^{17}O entre complexos com base em diferenças estruturais.

Modelo molecular [VO(OO)]⁺

A Figura 4.26 mostra a geometria otimizada de [VO(OO)]⁺. Partindo dessa estrutura, modificámos os comprimentos das ligações V=O, O-O, o comprimento de uma ligação V-O e o ângulo O=V-O. Para as várias estruturas assim obtidas, calculámos as constantes de protecção magnética nuclear do metal e do átomo de oxigénio oxo, que se representaram em gráfico em função do respectivo parâmetro estrutural (Figuras 4.27 a 4.34). Estes resultados encontram-se sumariados na Tabela 4.35.

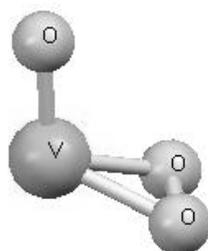


Figura 4.26 Estrutura otimizada (B3LYP/SBKJC) de [VO(OO)]⁺.

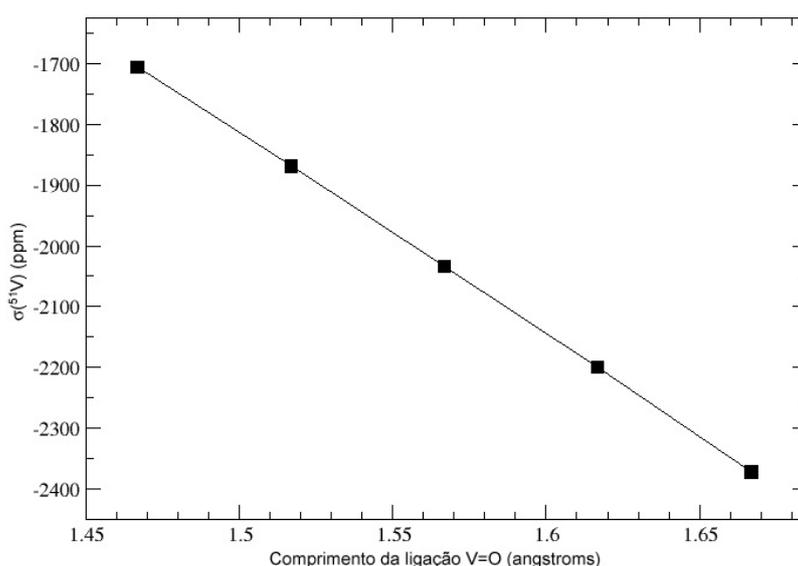


Figura 4.27 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ⁵¹V em função do comprimento da ligação V=O em [VO(OO)]⁺.

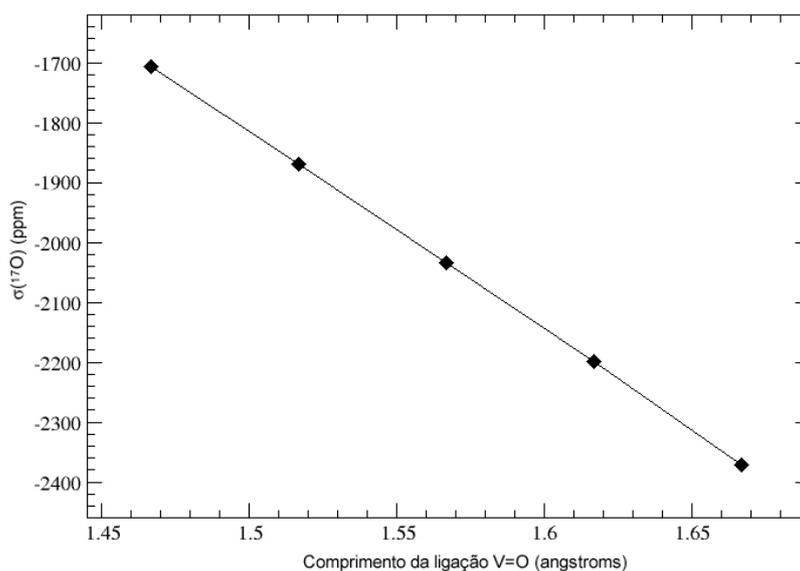


Figura 4.28 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{17}O do oxigénio oxo terminal em função do comprimento da ligação V=O em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

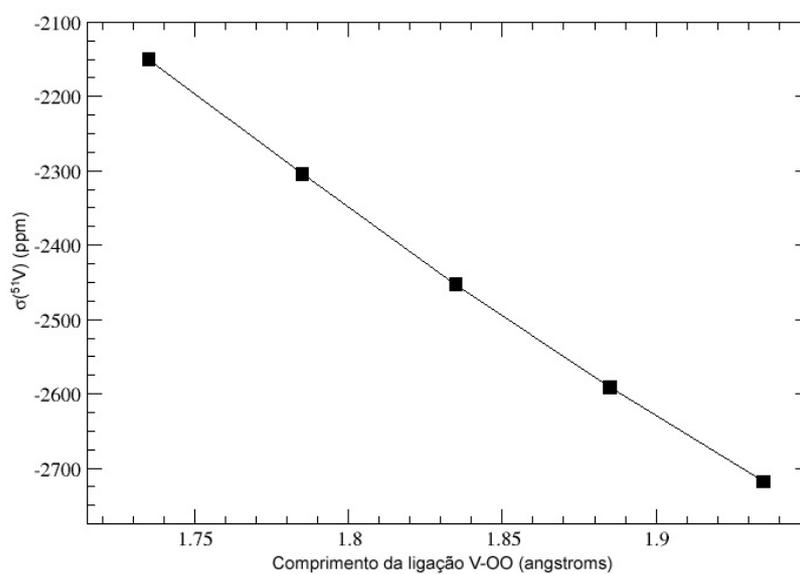


Figura 4.29 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do comprimento de uma ligação V-OO em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

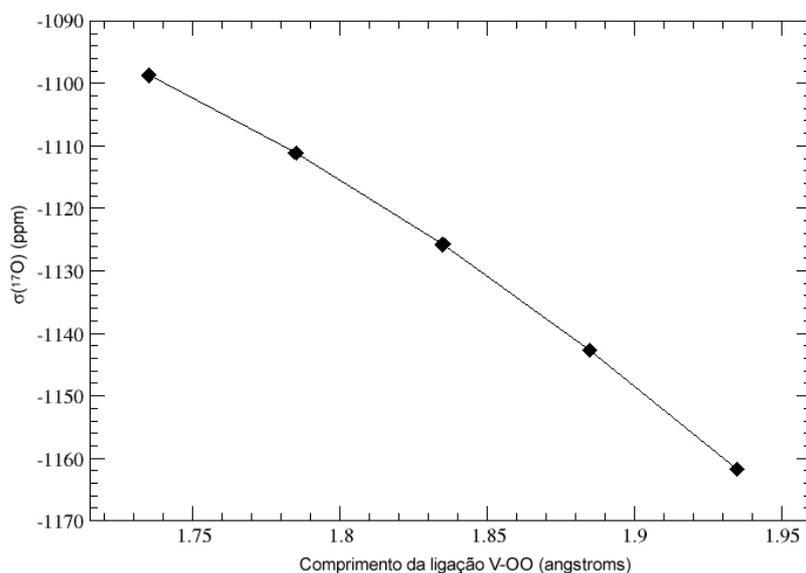


Figura 4.30 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{17}O do oxigénio oxo terminal em função do comprimento de uma ligação V-OO em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

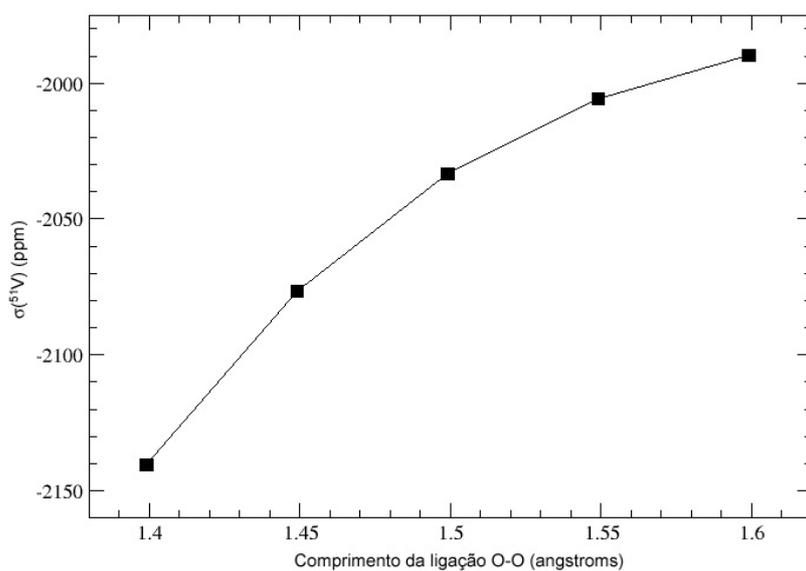


Figura 4.31 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do comprimento da ligação O-O em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

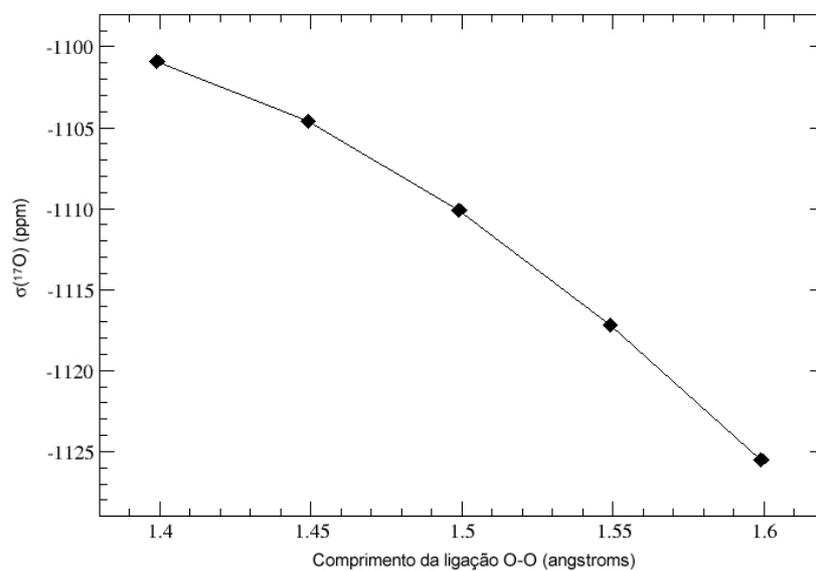


Figura 4.32 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{17}O do oxigénio oxo terminal em função do comprimento da ligação O-O em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

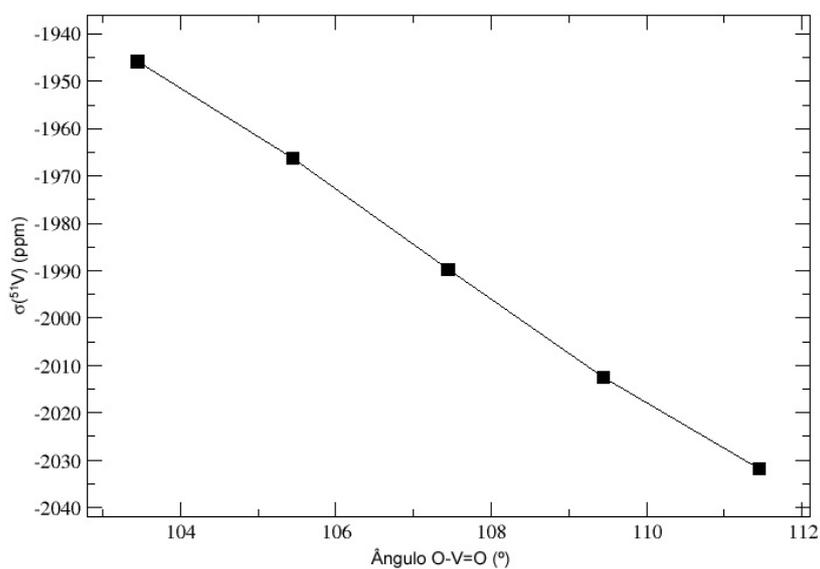


Figura 4.33 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do ângulo de ligação O-V=O em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

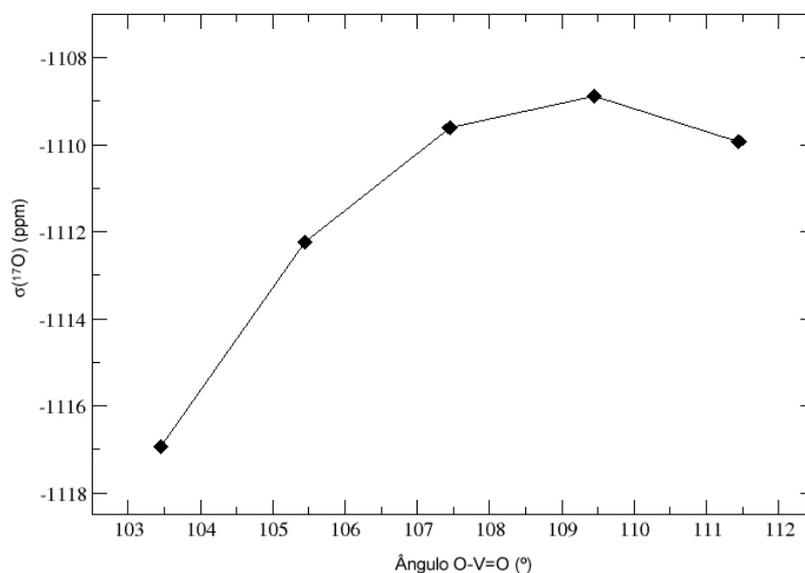


Figura 4.34 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ¹⁷O do oxigénio oxo terminal em função do ângulo de ligação O-V=O em [VO(OO)]⁺.

Tabela 4.35 Efeitos nos desvios químicos^a de ⁵¹V e de ¹⁷O (para o oxigénio oxo terminal) de modificações da estrutura de [VO(OO)]⁺ (PW91/IGLO-II/SOS-DFPT de ordem zero).

| Parâmetro estrutural | $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(\text{parâmetro})$ | $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta(\text{parâmetro})$ |
|--|--|--|
| r(V=O) 1,4668 Å → 1,6668 Å | 3323 ppm Å ⁻¹ | 3323 ppm Å ⁻¹ |
| r(V-OO) ^b 1,7349 Å → 1,9349 Å | 2840 ppm Å ⁻¹ | 315,1 ppm Å ⁻¹ |
| r(O-O) 1,3991 Å → 1,5991 Å | -752,5 ppm Å ⁻¹ | 123,0 ppm Å ⁻¹ |
| ∠(O-V=O) 103,45 ° → 109,45 ° | 11,1 ppm grau ⁻¹ | -1,33 ppm grau ⁻¹ |

^a A variação nos desvios químicos tem sinal contrário à variação das constantes de protecção magnética nuclear (apresentado nos gráficos).

^b Apenas uma ligação V-OO foi modificada.

Conclui-se que, para o modelo [VO(OO)]⁺, a modificação do comprimento da ligação V=O, que implica modificação da ordem de ligação e, conseqüentemente, da densidade electrónica no átomo de vanádio e no oxigénio oxo, é o factor dominante no que respeita à variação do desvio químico com a modificação da geometria, tanto

para o desvio químico de ^{51}V como para o de ^{17}O do oxigênio oxo (um valor de $\Delta\delta/\Delta(r\text{V}=\text{O})$ de 3323 ppm Å^{-1} para ambos os núcleos). O comprimento da ligação V-OO tem um peso substancial apenas na determinação do desvio de ^{51}V , com $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(r\text{V}-\text{OO})$ de 2840 ppm Å^{-1} e, tanto o comprimento da ligação peroxo (O-O) como o ângulo O-V=O têm um peso significativamente menor na determinação de ambos os desvios. Se assumirmos que estes resultados são transferíveis para os peroxocomplexos analisados nesta tese, estes valores indicam, por exemplo, para a ligação V=O, que um erro de 0,02 Å (ca. 1,2% para $r\text{V}=\text{O}$ típico de 1,600 Å) na avaliação do comprimento desta ligação, implica um erro de 66,5 ppm, quer no cálculo do desvio químico de ^{51}V , quer no cálculo do desvio de ^{17}O do oxigênio oxo.

Modelo molecular $[\text{VO}_2]^+$

Apresentamos na Figura 4.35 a estrutura otimizada do modelo $[\text{VO}_2]^+$, para o qual, igualmente, modificamos parâmetros geométricos e calculamos as constantes de protecção magnética de ^{51}V e ^{17}O (Figuras 4.36 a 4.39, Tabela 4.36).

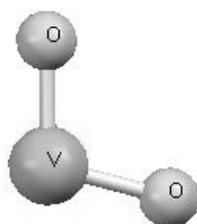


Figura 4.35 Estrutura otimizada (B3LYP/SBKJC) de $[\text{VO}_2]^+$.

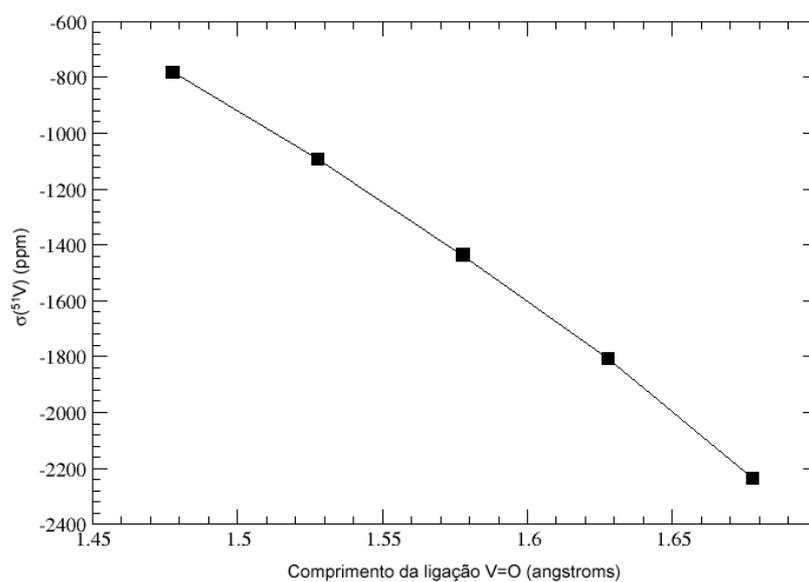


Figura 4.36 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do comprimento da ligação V=O em $[\text{VO}_2]^+$.

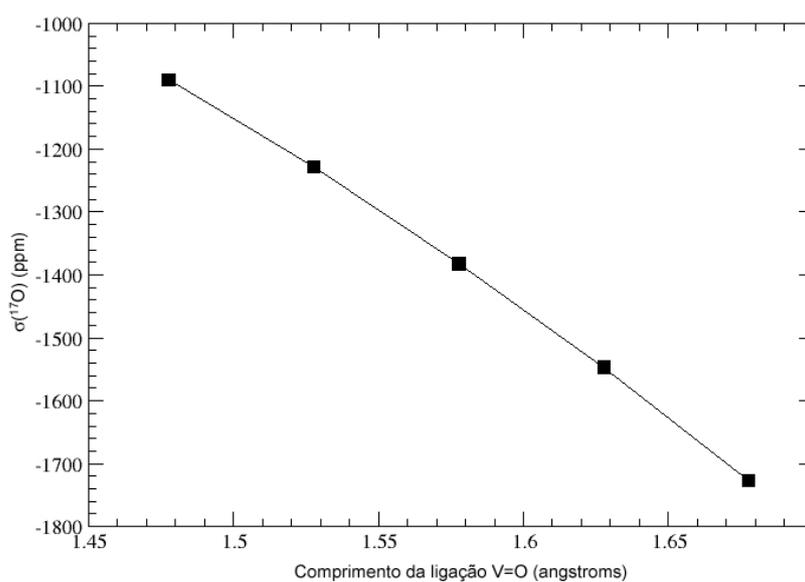


Figura 4.37 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{17}O do oxigénio oxo terminal em função do comprimento da ligação V=O em $[\text{VO}_2]^+$.

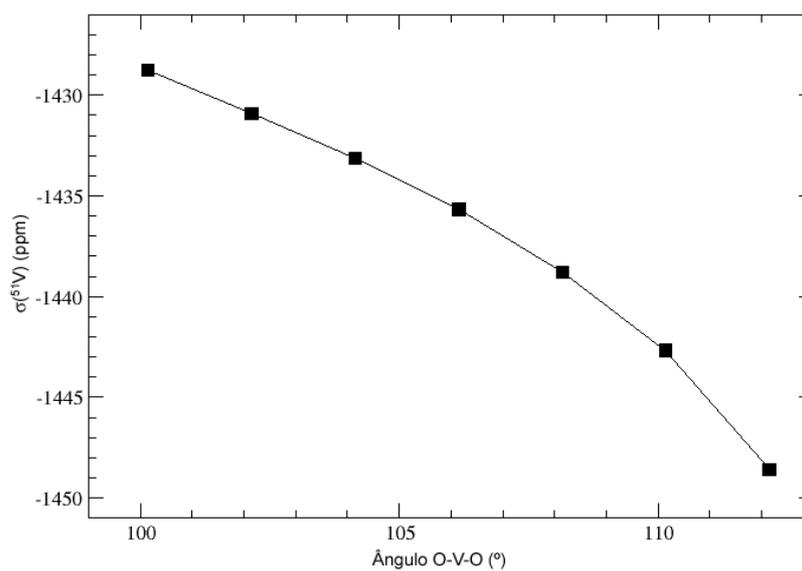


Figura 4.38 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do do ângulo de ligação O-V-O em $[\text{VO}_2]^+$.

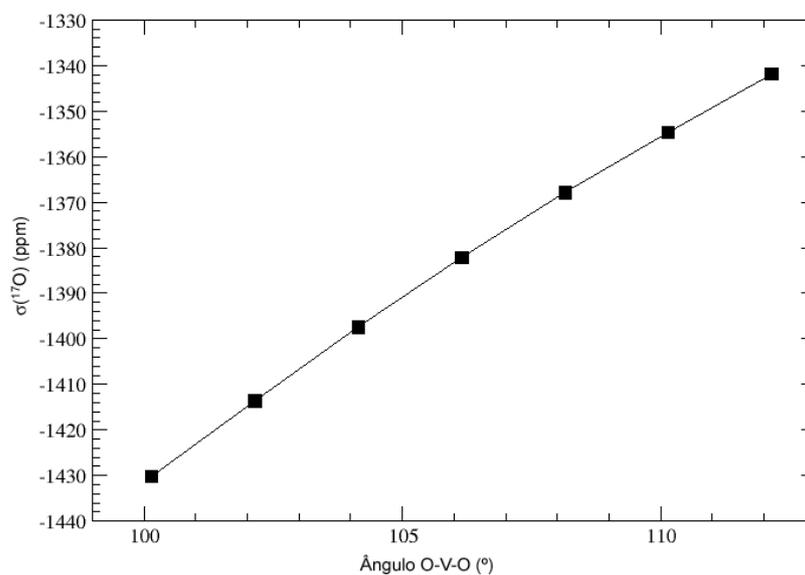


Figura 4.39 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{17}O do oxigénio oxo terminal em função do ângulo de ligação O-V-O em $[\text{VO}_2]^+$.

Tabela 4.36 Efeitos nos desvios químicos^a de ⁵¹V e de ¹⁷O (para o oxigénio oxo terminal) de modificações da estrutura de [VO₂]⁺ (PW91/IGLO-II/SOS-DFPT de ordem zero).

| Parâmetro estrutural | $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(\text{parâmetro})$ | $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta(\text{parâmetro})$ |
|--|--|--|
| $r(\text{V}=\text{O})^b$ 1,4777 Å → 1,5777 Å | 6552 ppm Å ⁻¹ | 2921 ppm Å ⁻¹ |
| $r(\text{V}=\text{O})^b$ 1,5777 Å → 1,6777 Å | 7988 ppm Å ⁻¹ | 3445 ppm Å ⁻¹ |
| $\angle(\text{O}-\text{V}-\text{O})$ 100,15 ° → 106,15 ° | 1,17 ppm grau ⁻¹ | -8,00 ppm grau ⁻¹ |
| $\angle(\text{O}-\text{V}-\text{O})$ 106,15 ° → 112,15 ° | 2,15 ppm grau ⁻¹ | -6,70 ppm grau ⁻¹ |

^a A variação nos desvios químicos tem sinal contrário à variação das constantes de protecção magnética nuclear (apresentado nos gráficos).

^b Modificaram-se os comprimentos das duas ligações V=O.

Para o modelo [VO₂]⁺, à semelhança do que verificámos com [VO(OO)]⁺, o comprimento da ligação V=O é o factor dominante no que respeita à variação dos desvios químicos com a modificação da geometria. Obtém-se os gradientes $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(r\text{V}=\text{O}) \approx 6550 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ e $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta(r\text{V}=\text{O}) \approx 2920 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$. O valor 6552 ppm Å⁻¹ para $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(r\text{V}=\text{O})$ deve-se à modificação das duas ligações V=O, isto é, significa uma variação de *ca.* 3276 ppm Å⁻¹ por ligação. Este valor é extremamente próximo do obtido para o modelo [VO(OO)]⁺ (3323 ppm Å⁻¹). O ângulo O-V-O tem, em comparação, uma influência pouco significativa, da ordem de alguns ppm por grau.

Modelo molecular [VO₂(glic)(H₂O)]⁻

Para avaliarmos a possibilidade de transpôr para complexos as conclusões indicadas acima, analisámos o mesmo tipo de efeitos no sistema [VO₂(glic)(H₂O)]⁻. A Figura 4.40 apresenta a estrutura otimizada deste oxocomplexo de V(V) e na Tabela 4.37 indicam-se os resultados para $\Delta\delta/\Delta(\text{parâmetro})$.

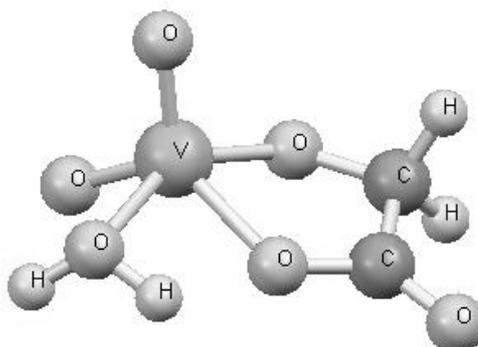


Figura 4.40 Estrutura otimizada (B3LYP/SBKJC) de $[\text{VO}_2(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Tabela 4.37 Efeitos nos desvios químicos de ^{51}V e de ^{17}O (para o oxigénio oxo apical) de modificações da estrutura de $[\text{VO}_2(\text{glic})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (PW91/IGLO-II/SOS-DFPT de ordem zero).

| Parâmetro estrutural | $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta(\text{parâmetro})$ | $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta(\text{parâmetro})$ |
|--|--|--|
| $r(\text{V}=\text{O})^a$ 1,62324 Å \rightarrow 1,66324 Å | 3956,8 ppm Å $^{-1}$ | 1602,5 ppm Å $^{-1}$ |
| $r(\text{V}-\text{OCH}_2)$ 1,863162 Å \rightarrow 1,903162 Å | 942,5 ppm Å $^{-1}$ | 287,5 ppm Å $^{-1}$ |
| $r(\text{V}-\text{OCO})$ 2,041383 Å \rightarrow 2,081383 Å | 305,0 ppm Å $^{-1}$ | 250,0 ppm Å $^{-1}$ |
| $r(\text{VO}-\text{CO})$ 1,254635 Å \rightarrow 1,454635 Å | -158,4 ppm Å $^{-1}$ | -93,35 ppm Å $^{-1}$ |

^a Modificaram-se os comprimentos das duas ligações V=O.

Tal como em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$ e $[\text{VO}_2]^+$, o comprimento da ligação V=O é o factor de maior peso na determinação dos desvios químicos de ^{51}V e de ^{17}O no oxocomplexo estudado, com $\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta r_{\text{V}=\text{O}} \approx 1980 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ e $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta r_{\text{V}=\text{O}} \approx 800 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ (por ligação V=O). Estes valores, embora inferiores aos que obtivemos para $[\text{VO}_2]^+$ ($\Delta(\delta^{51}\text{V})/\Delta r_{\text{V}=\text{O}} \approx 3326 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ e $\Delta(\delta^{17}\text{O})/\Delta r_{\text{V}=\text{O}} \approx 1460 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$, por ligação), são da mesma ordem de grandeza. Como esperado, os desvios de ^{51}V e de ^{17}O sofrem uma influência menor da modificação de ligações mais afastadas do metal, como se verifica para a ligação VO-CO (Tabela 4.37).

Foram encontrados noutros sistemas valores de gradientes $\Delta\delta/\Delta(\text{parâmetro})$

geométrico) semelhantes aos que apresentámos. Para o complexo organometálico $[V(CO)_6]^-$ foi obtido¹¹⁴ $\partial\sigma^{51}V/\partial rV-C \approx 333 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ por ligação e um valor menor ($\partial\sigma^{51}V/\partial r$ *ca.* $133 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$) para a ligação C=O. Para o diperoxocomplexo $[VO(O_2)_2(Im)]^-$ (Im = imidazol) foi obtido¹¹⁵ $\partial\sigma^{51}V/\partial rV-N = -719 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$. Em $[Co(CN)_6]^{3-}$, $\partial\sigma^{59}Co/\partial rCo-C$ é *ca.* $1333 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ por ligação¹¹⁴ e $\partial\sigma^{59}Co/\partial rC-N$ *ca.* $333 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$. Para $[MnO_4]^-$ foi obtido¹¹⁶ $\partial\sigma^{55}Mn/\partial rMn-O = -4250 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ por ligação e para UF_6 , encontrou-se¹¹⁷ uma variação de *ca.* $416 \text{ ppm } \text{Å}^{-1}$ por ligação para $\delta^{19}F$ devida a modificação das ligações U-F.

Conclui-se que, nos modelos de centros metálicos que estudámos, os desvios químicos de ^{51}V e de ^{17}O são extremamente sensíveis a alguns parâmetros geométricos, em especial ao comprimento da ligação V=O. Este facto implica que erros pequenos nas geometrias destes centros integrados em complexos dêem origem a erros bastante elevados nos desvios calculados para o metal e para os ligandos oxo. Daqui advêm, em parte, as diferenças entre os desvios teóricos e experimentais de ^{51}V e ^{17}O que encontrámos na secção 4.2.

Conclui-se, igualmente, que, numa primeira aproximação, é possível transpôr para complexos os resultados obtidos para os modelos $[VO(OO)]^+$ e $[VO_2]^+$, uma vez que a ordem de grandeza dos valores $\Delta\delta/\Delta(\text{parâmetro})$ de $[VO_2]^+$ não foi muito afectada quando o centro foi integrado num complexo. Como se referiu anteriormente, em casos em que os substituintes tenham um peso menor, estes resultados podem ser utilizados para determinar diferenças de desvios químicos de ^{51}V e de ^{17}O entre complexos, com base em diferenças estruturais.

Capítulo 5

Conclusões

O vanádio(V) em solução aquosa forma com o peróxido de hidrogénio e ácidos α -hidroxicarboxílicos uma grande variedade de espécies, nomeadamente complexos metal:ácido, complexos metal:peróxido e complexos metal:ácido:peróxido (peroxocomplexos). A caracterização estrutural destes últimos complexos nos sistemas com os ácidos glicólico, L-láctico e L-málico foi o objecto de estudo deste trabalho.

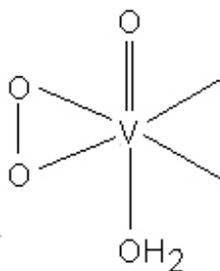
Formam-se peroxocomplexos mono- e dinucleares de estequiometrias metal:peróxido 1:1, 2:2 e 2:1. Verifica-se, assim, que, em solução aquosa, tal como para os casos conhecidos de estudos de estado sólido, o V(V) forma preferencialmente monoperoxocomplexos (na espécie 2:2 cada metal possui um grupo peroxo) com ácidos α -hidroxicarboxílicos. Com ligandos de outros tipos, o V(V) forma frequentemente diperoxocomplexos.

Em todos os sistemas há formação de um tipo de peroxocomplexos que designámos por “mistos”. Estes complexos são espécies dinucleares com um centro

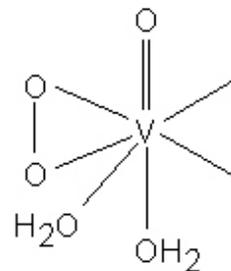
metálico do tipo peroxo e um centro metálico do tipo oxo (complexos de estequiometria metal:peróxido 2:1), resultantes da decomposição de peroxocomplexos dinucleares em que ambos os centros são do tipo peroxo (complexos de estequiometria metal:peróxido 2:2).

Em nenhum dos sistemas se observa formação de peroxocomplexos de estequiometria metal:ácido 1:2, encontrados com frequência para outros tipos de ligandos.

Em todos os sistemas estudados se observa a formação de peroxocomplexos de estequiometrias 1:1:1, 2:2:2 e 2:2:1 (metal:ácido:peróxido) de centros metálicos VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{6+}$ e $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$, em que o ácido actua como ligando bidentado, coordenando ao metal através do grupo carboxílico em $\text{C}_{(1)}$ e do grupo hidroxilo adjacente. Com o ácido glicólico, os três complexos referidos existem na gama de pH 1 – 7. Para o ácido L-láctico, a espécie 1:1:1 surge a pH < 2 e para o ácido L-málico formam-se duas espécies 1:1:1 em que o ácido é bidentado, uma na gama de pH 2 – 7 e outra a pH 2. Estas espécies diferem na existência de um ligando H_2O adicional na espécie formada a pH mais elevado. Nos Esquemas 5.1 e 5.2 apresentam-se as estruturas básicas destes complexos 1:1:1 incluindo os ligandos peroxo e H_2O (Esquema 5.1: forma-se para o ácidos L-láctico e L-málico; Esquema 5.2: forma-se para os ácidos glicólico e L-málico).



Esquema 5.1

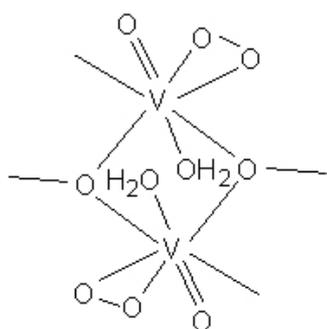


Esquema 5.2

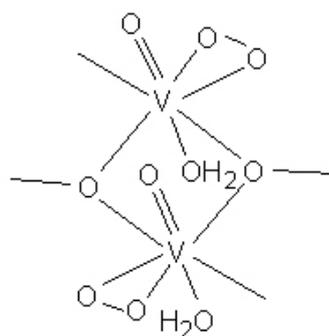
A proposta da existência de um ligando H_2O adicional num dos complexos baseou-se na diferença observada nos desvios químicos experimentais de ^{51}V para as duas espécies. Esta proposta foi comprovada através de cálculos teóricos que efectuámos para as duas estruturas, que indicaram uma variação teórica do desvio químico do metal com a coordenação de uma molécula de H_2O semelhante à diferença entre os desvios experimentais dos dois complexos.

Os complexos dinucleares ocorrem na gama de pH 1 – 7. Estes complexos possuem, muito provavelmente, uma unidade central V_2O_2 , em que os átomos de oxigénio que estabelecem pontes entre os átomos de vanádio pertencem aos grupos hidroxilo dos ligandos, à semelhança do que ocorre no estado sólido. Os estudos de DFT que realizámos prevêem, igualmente, (em fase gasosa) maior estabilidade para esta situação, relativamente à alternativa de os oxigénios dos grupos carboxílicos estabelecerem ponte.

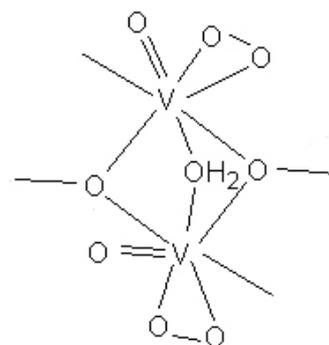
Em todos os sistemas formam-se espécies 2:2:2 simétricas, para as quais propusemos estruturas baseadas nas apresentadas nos Esquemas 5.3 a 5.5. A estrutura apresentada no Esquema 5.3 é possível apenas para o complexo com o ácido glicólico, uma vez que em nenhum dos casos detectámos estruturas 2:2:2 assimétricas e um arranjo *anti* das ligações $\text{V}=\text{O}$ conduziria, com os ácidos L-láctico e L-málico, a estruturas assimétricas.



Esquema 5.3

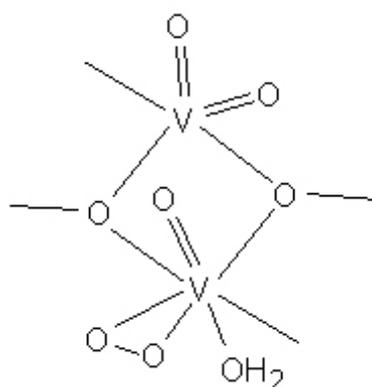


Esquema 5.4



Esquema 5.5

Nos ácidos L-láctico e L-málico os átomos de carbono $C_{(2)}$ são assimétricos, facto que permite a existência de isomerismo quando estes ligandos coordenam ao metal, neste tipo de complexos, através dos grupos carboxílico em $C_{(1)}$ e hidroxilo (em $C_{(2)}$). Esse isomerismo depende da orientação relativa entre as ligações $C_{(2)}-C_{(3)}$ dos ácidos e as ligações $V=O$ nos centros peroxo. Formam-se, em consequência, dois complexos isoméricos de estequiometria 2:2:1 para estes ligandos e apenas um complexo para o ácido glicólico (Esquema 5.6).

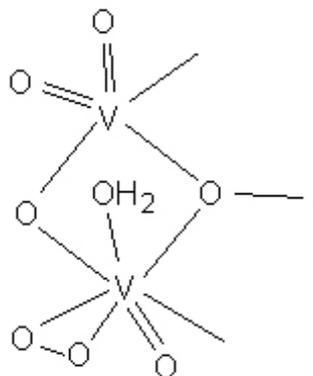


Esquema 5.6

Ocorrerá, eventualmente, um tipo de isomerismo igual para os complexos de estequiometria 2:2:2, espécies que poderão corresponder a alguns dos sinais menores detectados nos espectros RMN.

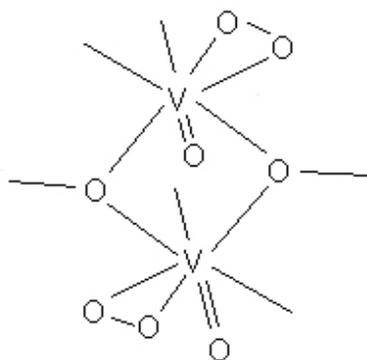
Com o ácido L-málico, além dos complexos até agora referidos nos quais o ligando é bidentado, formam-se espécies em que o ácido actua como ligando tridentado. Detectam-se, assim, dois complexos isoméricos de estequiometria 2:1:1, podendo o isomerismo ser justificado, por exemplo, pela ocorrência de duas possibilidades de posição não equivalentes para o centro peroxo, isto porque, devido à assimetria do ácido, os dois átomos de vanádio ocupam posições não equivalentes na molécula. O ácido adopta nestas estruturas uma conformação em que ocorrem arranjos aproximadamente *gauche* e aproximadamente *trans* para os

átomos H no fragmento $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ (Esquema 5.7).

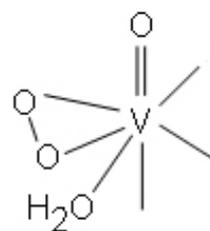


Esquema 5.7

Por último, formam-se, ainda para o ácido L-málico, duas espécies em que o ligando é tridentado: uma espécie dimérica e uma espécie monomérica em que o grupo carboxílico em $\text{C}_{(4)}$ coordena ao metal em posição *trans* relativamente à ligação $\text{V}=\text{O}$. Nestas estruturas, o ácido adota uma conformação em que ocorrem arranjos aproximadamente *gauche* para os átomos H no fragmento $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ (Esquemas 5.8 e 5.9).



Esquema 5.8



Esquema 5.9

Os métodos de DFT utilizados para otimizar as estruturas e prever os seus desvios químicos RMN, apesar de aplicados às moléculas isoladas, permitem obter uma concordância bastante boa com os desvios químicos experimentais de solução, o que indica que estes modelos teóricos são adequados, dentro de certas limitações, ao tratamento destes sistemas. Assim, a aproximação SOS-DFPT de “ordem zero”, aplicada às moléculas estáticas na sua geometria de equilíbrio, permite prever os desvios químicos de ^1H , ^{13}C , ^{17}O e ^{51}V para estes complexos com diferenças relativamente aos valores experimentais de 0,01 a 1,9 ppm para ^1H , de 0,03 a 11,9 ppm para ^{13}C , de 25 a 167 ppm para ^{17}O e de *ca.* 150 ppm para ^{51}V (de 16 a 176 ppm para ^{51}V em 87% dos desvios). A Figura 5.1 ilustra a concordância entre os desvios químicos de ^{13}C experimentais e os calculados para os peroxocomplexos do ácido L-láctico. A regressão linear de $\delta(^{13}\text{C})_{\text{exp}}$ *vs.* $\delta(^{13}\text{C})_{\text{calc}}$ tem um declive de 1,02 (encontra-se representada a linha ideal de declive 1).

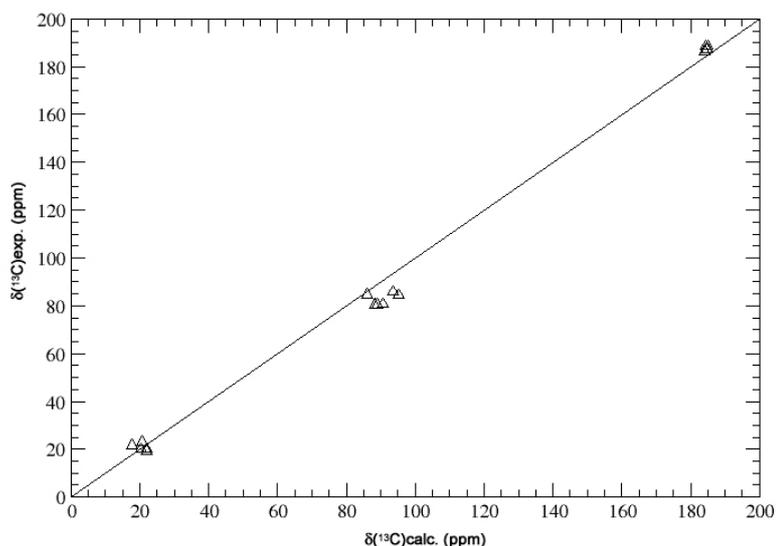


Figura 5.1 Desvios químicos experimentais *vs.* desvios químicos calculados para os peroxocomplexos de V(V) com o ácido L-láctico; representa-se a linha ideal (declive = 1).

Apesar de o cálculo rigoroso dos desvios de ^{51}V para moléculas com a complexidade das estudadas, pela sua dimensão e por envolverem metais de transição, ser ainda hoje difícil, a previsão de desvios relativos ($\Delta\delta$) a complexos semelhantes torna-se mais fácil, provavelmente porque alguns dos erros cometidos no cálculo serão semelhantes nos complexos em estudo e no complexo tomado como referência. Foi assim possível, com a aproximação SOS-DFPT de “ordem zero”, prever correctamente num elevado número de casos o sentido das variações do desvio químico do metal entre os complexos estudados e um complexo tomado como referência e, em alguns casos, entre os complexos estudados. Este tipo de previsões contribui para esclarecer situações de incerteza na atribuição de espécies.

O nível de cálculo utilizado na optimização das estruturas (B3LYP/SBKJC), considerando as moléculas isoladas, permite prever alguns aspectos particulares das estruturas destes complexos no estado sólido e alguns aspectos da química dos sistemas em solução, como se explica a seguir. As estruturas de estado sólido de peroxocomplexos dinucleares de V(V) com ácidos α -hidroxicarboxílicos apresentam, invariavelmente, uma unidade central V_2O_2 , na qual os átomos de oxigénio, que estabelecem pontes V-O-V, pertencem aos grupos hidroxilo do ácido. A optimização ao nível B3LYP/SBKJC de estruturas deste tipo resulta em geometrias semelhantes às encontradas no estado sólido (Figura 5.2.a). Por outro lado, ao mesmo nível teórico, se considerarmos uma estrutura hipotética em que seriam os átomos de oxigénio dos grupos carboxílicos a estabelecerem ponte, resulta da optimização uma estrutura altamente instável, na qual as pontes V-O-V são destruídas, formando-se um anel de 10 lados (Figura 5.2.b).

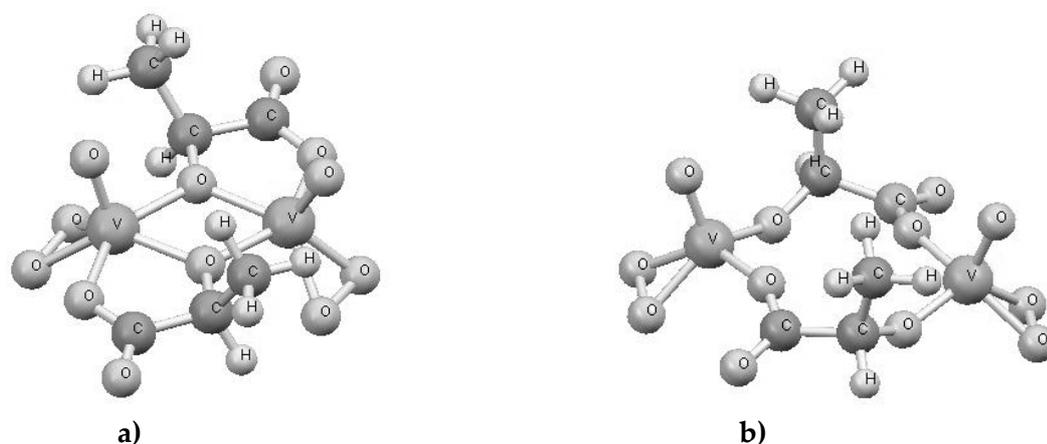


Figura 5.2 a) Geometria otimizada de uma estrutura em que os átomos de oxigênio dos grupos hidroxilo estabelecem as pontes V-O-V; b) geometria otimizada de uma estrutura em que os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos estabeleçam inicialmente pontes V-O-V.

No que respeita à química em solução destes sistemas, este modelo de cálculo permite prever a baixa estabilidade de complexos de estequiometria metal:ácido 1:2, complexos que, de facto, não são observados experimentalmente. Relativamente a complexos de estequiometria metal:peróxido 1:2, também não observados experimentalmente, os cálculos prevêem que, a formarem-se complexos diperoxo 1:1:2, o ácido actuará neles como ligando unidentado. Provavelmente, uma espécie deste tipo será menos estável que o complexo monoperoxo 1:1:1 detectado experimentalmente, no qual o ligando é bidentado. Para comparação, considerou-se o complexo diperoxo 1:1:2 homólogo com Mo(VI) (que existe em solução e no estado sólido), tendo os cálculos previsto correctamente que o ácido é bidentado neste complexo.

Esta concordância com os resultados experimentais, se for verificada para outras situações, abre a possibilidade de utilizar estes modelos de cálculo na previsão de aspectos estruturais e da química em solução de sistemas mais complexos, ou para os quais existam dificuldades experimentais, como é o caso dos peroxocomplexos de V(V) com ácidos derivados de açúcares.

Por último, dos estudos realizados para avaliar algumas relações entre

factores estruturais e os desvios químicos de ^{51}V e ^{17}O nestes complexos, concluiu-se que estes desvios são extremamente sensíveis a alguns parâmetros geométricos, nomeadamente ao comprimento das ligações $\text{V}=\text{O}$ nos centros peroxo e nos centros oxo, com variações, por exemplo, da ordem de $3300 \text{ ppm } \text{\AA}^{-1}$ para o desvio de ^{51}V em $[\text{VO}(\text{OO})^+]$ (Figura 5.3).

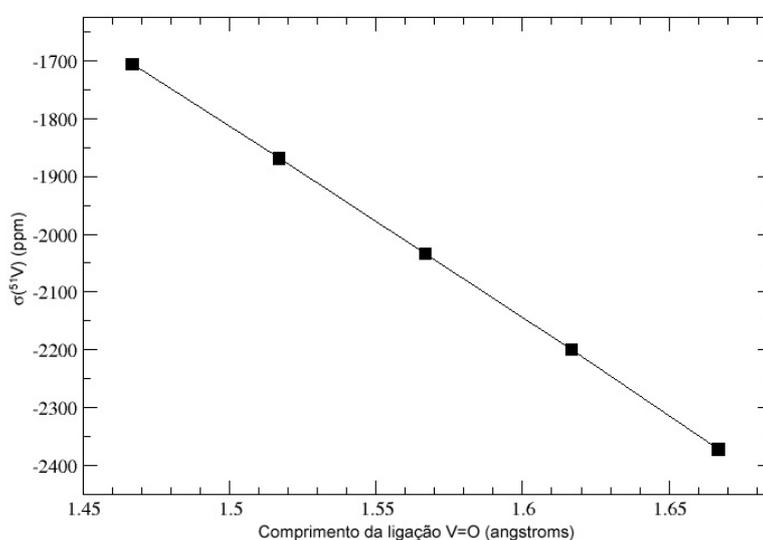


Figura 5.3 Variação da constante de protecção magnética nuclear de ^{51}V em função do comprimento da ligação $\text{V}=\text{O}$ em $[\text{VO}(\text{OO})]^+$.

Bibliografia

Referências

1. D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 148 e referências aí incluídas.
2. D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 849 e referências aí incluídas.
3. N. D. Chasteen, *Struct. Bonding*, 1983, **53**, 105.
4. C. Djordjevic, *Met. Ions Biol. Syst.*, 1995, **31**, 595.
5. A. M. Evangelou, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.*, 2002, **42**, 249.
6. A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1937.
7. A. Butler, C. J. Carrano, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **109**, 61.
8. P. J. Stankiewicz e A. S. Tracey em *Vanadium and its Role in Life em Metal Ions in Biological Systems*, Eds. H. Sigel e A. Sigel; Marcel Dekker, New York, 1995, Vol. 31, pp. 265-266.
9. H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe, H. Yasui, *Coord. Chem. Rev.* 2002, **226**, 187.
10. K. H. Thompson, J. H. McNeill, C. Orvig, *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2561.
11. G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3627.
12. G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3469.
13. K. Kanamori, K. Nishida, N. Miyata, K. Okamoto, *Chem. Lett.*, 1998, 1267.
14. T. Hirao, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2707.

15. C. Bolm, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **237**, 245.
16. E. Tsuchida, K. Oyaizu, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **237**, 213.
17. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4271.
18. K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, S. M. Davis, R. A. Leising, E. S. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **283**, 219.
19. C. F. Baes e R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976, pp. 201-210 e referências aí incluídas.
20. L. Pettersson, I. Andersson, A. Gorzsás, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **237**, 77 e referências aí incluídas.
21. J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, A. N. Westra, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1556.
22. I. Andersson, S. Angus-Dunne, O. Howarth, L. Pettersson, *J. Inorg. Biochem.*, 2000, **80**, 51.
23. N. J. Campbell, A. C. Dengel, W. P. Griffith, *Polyhedron* 1989, **8**, 1379.
24. A. T. Harrison, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1173.
25. A. Bagno, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 4637.
26. O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1193.
27. M. M. Caldeira, M. L. Ramos, N. C. Oliveira and V. M. S. Gil, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 2434 .
28. V. M. S. Gil, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61**, 841.
29. M. Biagioli, L. Strinna-Erre, G. Micera, A. Panzanelli, M. Zema, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **310**, 1.
30. S. Hati, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6258.
31. A. Gorzsás, I. Andersson, L. Pettersson, *Dalton Trans.*, 2003, 2503.
32. P. Schwendt, P. Švančárek, I. Smatanová, J. Marek, *J. Inorg. Biochem.*, 2000, **80**, 59.
33. R. Salzmann, M. Kaupp, M. T. McMahon, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998,

- 120, 4771.
34. T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 293.
 35. M. Bühl, F. A. Hamprecht, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 113 e referências aí incluídas.
 36. M. Kaupp, V. G. Malkin e O. L. Malkina, em *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed. P.V.R. Schleyer; Wiley, New York, 1998.
 37. M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 91 e referências aí incluídas.
 38. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989 e referências aí incluídas.
 39. V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldés, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002 e referências aí incluídas.
 40. G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 10685.
 41. A. D. Becke, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 995.
 42. K. Capelle, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1872.
 43. A. M. Lee, N. C. Handy, S. M. Colwell, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 10095.
 44. V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **204**, 80.
 45. V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **204**, 87.
 46. G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 606.
 47. G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinsky, P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 6310.
 48. J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5497.
 49. A. J. Ardengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. Zilan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6361.
 50. V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5898.

51. A. D. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.*, 1981, **42**, 51.
52. A. D. Bax, *J. Magn. Reson.*, 1983, **53**, 517.
53. J. A. Wilde, P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.*, 1984, **59**, 343.
54. U. Piantini, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6800.
55. A. J. Shaka, R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, 1983, **51**, 169.
56. M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1983, **117**, 458.
57. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
58. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
59. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
60. A. D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, **A38**, 3098-3100.
61. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 1980, **58**, 1200-1211.
62. No programa GAMESS apenas o funcional de troca do funcional PBE se encontra implementado. Daí a sua utilização combinada com o funcional de correlação LYP.
63. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865; Err. 1997, **78**, 1396.
64. M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029.
65. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 612.
66. T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5555.
67. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 866.
68. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
69. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 1033.
70. A. J. H. Wachters, *IBM Tech. Rept.*, 1969, RJ584.

71. C. W. Bauschlicher, Jr. S. R. Langhoff, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2399.
72. D. R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant e J. Ushio, em *Density Functional Methods in Chemistry*, Eds. J. Labanowski e J. Andzelman; Springer, New York, 1991.
73. A. St-Amant, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **169**, 387.
74. V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson e D. R. Salahub, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry; Theoretical and Computational Chemistry*; Eds. J. M. Seminario e P. Politzer; Elsevier, Amsterdam, 1995, Vol. 2.
75. W. Kutzelnigg, U. Fleischer e M. Schindler, *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer, Heidelberg, 1990, Vol. 23, p. 167.
76. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 1992, **45**, 13244.
77. J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*; Eds. P. Ziesche, H. Eischrig; Akademie Verlag, Berlin, 1991.
78. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.*, 1992, **46**, 6671.
79. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
80. M. Munzarová, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 9966.
81. J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 4916.
82. M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9201 e referências aí incluídas.
83. L. L. G. Justino, M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **311**, 119.
84. M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1631.
85. D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch and W. Pribsch, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 584.
86. A. S. Tracey, M. J. Gresser, K. M. Parkinson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 629.
87. A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 625.

88. C. Djordjevic, M. Lee-Renslo and E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **233**, 97.
89. P. Schwendt, P. Švančárek, L. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron*, 1998, **17**, 2161.
90. C. Djordjevic, M. Lee and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 719 e referências aí incluídas.
91. M. Tsaramyrsi, D. Kavousanaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **320**, 47.
92. M. Ahmed, P. Schwendt, J. Marek, M. Sivák, *Polyhedron*, 2004, **23**, 655.
93. V. S. Sergienko, *Crystallogr. Rep.*, 2004, **49**, 401.
94. H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3101.
95. P. Švančárek, P. Schwendt, J. Tatiersky, I. Smatanová, J. Marek, *Monatsh. Chem.* 2000, **131**, 145.
96. M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian and J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4922.
97. L. L. G. Justino, M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1617.
98. F. Demartin, M. Biagioli, L. Strinna-Erre, A. Panzanelli, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **299**, 123.
99. A. T. Harrison, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1173.
100. V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A*, 1995, **104**, 159.
101. L. L. G. Justino, M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **356**, 179.
102. L. L. G. Justino, M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, resultados não publicados.
103. M. Kaliva, T. Giannadaki, A. Salifoglou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3711.
104. D. B. Chesnut, *Rev. Comp. Ch.*, 1996, **8**, 245.
105. T. Borowski, W. Szczepanik, M. Chruszcz, E. Broclawik, *Int. J. Quantum Chem.*,

- 2004, **99**, 864.
106. M. Bühl, M. Parrinello, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 4487 e referências aí incluídas.
107. J. P. Perdew, S. Kurt em *A Primer in Density Functional Theory*, Eds. C. Fiolhais, F. Nogueira e M. Marques; Springer, Berlin, 2003, p. 49.
108. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 2000, p. 588
109. G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S.F. Vyboishchikov, *Rev. Comp. Ch.*, 1996, **8**, 63.
110. H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180, 699.
111. P. J. Wilson, R. D. Amos, N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 187.
112. J. Vaara, O. L. Malkina, H. Stoll, V. G. Malkin, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 61.
113. A. C Dengel, W. P. Griffith, A. J. P. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 991.
114. C. J. Jameson, D. Rehder, M. Hoch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2589.
115. M. Bühl, R. Schurhammer, P. Imhof, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3310.
116. M. Bühl, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 10505.
117. M. Straka, M. Kaupp, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 45.